



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

***“ELIMINACIÓN DE MATERIA
FOSFATADA PRESENTE EN AGUA
RESIDUAL UTILIZANDO BIOCALCIO”***

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:
I.Q CRISTINA MORALES FIGUEROA

DIRIGIDA POR:

DRA. VERÓNICA MARTÍNEZ MIRANDA
DR. CARLOS EDUARDO BARRERA DÍAZ
DR. MARCO ANTONIO GARCÍA MORALES

TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO, AGOSTO 2020

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al proyecto de la **Universidad Autónoma del Estado de México (UAEMex) 4967-2020 CIB.**

A **CONACYT** por la beca otorgada que me permitió estudiar la Maestría en Ciencias Ambientales con No. CVU 910380 y número de registro de protocolo **MACIAS-0519**

ÍNDICE

RESUMEN	4
ABSTRACT	5
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1: FUNDAMENTO TEÓRICO	4
1.1 ANTECEDENTES	4
1.1.1 CICLO DEL FÓSFORO.....	4
1.1.2 CALIDAD DEL AGUA.....	5
1.1.3 CARACTERÍSTICAS DEL AGUA RESIDUAL	5
1.1.4 FÓSFORO EN AGUAS RESIDUALES.....	7
1.2 TRATAMIENTO CONVENCIONAL DE ELIMINACIÓN DE FÓSFORO PRESENTE EN AGUAS RESIDUALES 8	
1.2.1 SUSTENTABILIDAD EN LOS PROCESOS DE TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES.....	8
1.2.2 ESTUDIOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES CON BIOCALCIO	9
1.3 TRATAMIENTO QUIMICOS DE ELIMINACIÓN DE FÓSFORO	10
1.3.1 PRECIPITACIÓN QUÍMICA.....	10
1.3.2 COAGULACIÓN	11
1.3.4 FLÓCULACIÓN.....	14
JUSTIFICACIÓN.....	16
HIPÓTESIS	17
OBJETIVO GENERAL Y ESPECÍFICOS	17
2.- METODOLOGÍA	18
2.1.1 MUESTREO	19
2.1.2 ANÁLISIS DE PARÁMETROS FISCOQUÍMICOS AL INICIO	19
2.1.3 SINTESIS DEL AGENTE PRECIPITANTE (CaMgAc ₄).....	19
2.1.4 CARACTERIZACIÓN DEL AGENTE PRECIPITANTE	20
2.2 DETERMINACIÓN DE CONDICIONES ÓPTIMAS.....	21
2.3 SISTEMA BATCH-PRECIPITACIÓN QUÍMICA	22

2.4 CARACTERIZACIÓN FINAL DEL AGUA RESIDUAL TRATA Y DEL LODO RESIDUAL.....	22
	3 RESULTADOS 23
3.1. <i>ARTÍCULO CIENTÍFICO</i>	23
3.2 <i>CORREO DE RECEPCIÓN</i>	24
4. DISCUSIÓN GENERAL.....	25
4.1 PROCESO DE PRECIPITACIÓN QUÍMICA PARA LA ELIMINACIÓN DE MATERIA FOSFATADA	25
CONCLUSIONES.....	27
<i>ANEXO A. Normas Oficial Mexicanas aplicadas en aguas residuales.....</i>	28
<i>ANEXO B. Ciclo del fósforo</i>	28
<i>ANEXO C. Normativa Mexicana aplicada a metodología.....</i>	29
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros comunes en la caracterización de aguas residuales urbana	6
Tabla 2. Operaciones Unitarias en tratamiento de aguas residuales	8
Tabla 3. Coagulantes químicos más utilizados en tratamiento de aguas residuales.....	13
Tabla 4. Niveles de tratamiento y valores codificados de las variables independientes utilizadas en la eliminación de fósforo	21

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proceso de Coagulación. Modificado de Vargas, 2007.....	12
Figura 2. Diseño metodológico de la investigación.....	18
Figura 3. Ciclo del fósforo.....	28

RESUMEN

Se investigó el tratamiento fisicoquímico (PT) del agua residual de una industria alimenticia. En la primera etapa, se sintetizó acetato de calcio y magnesio (CaMgAc_4) usando cáscara de huevo (biocalcio), óxido de magnesio y ácido acético glacial en una relación estequiometría 1: 1: 1. En la síntesis, los parámetros termodinámicos (ΔH , ΔS y ΔG) indicaron que la reacción fue endotérmica y espontánea. Las muestras se caracterizaron por espectroscopía infrarroja (IR), microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía dispersiva de rayos X de electrones (EDS). Posteriormente, se usó CaMgAc_4 para precipitar la materia fosfatada. El análisis IR reveló que los principales grupos funcionales son representativos de los compuestos de acetato (Ac^-) y la presencia de grupos hidroxilo (OH^-) y carbonatos. En el tratamiento fisicoquímico de precipitación, se utilizó un diseño de superficie de respuesta para determinar las variables que influyen en el proceso (pH, tiempo y concentración), y la variable de respuesta fue la eliminación de fósforo total (PT). Los tratamientos se llevaron a cabo con efluente de una industria chocolatera antes de su tratamiento, con una concentración inicial de 658 mg/L PT. Las condiciones óptimas del tratamiento de precipitación fueron pH 12, tiempo de 12 min, concentración de CaMgAc_4 de 13.18 mg/L y eficiencia de eliminación de PT del 100%, y también disminuyó la concentración de carbonatos, sulfatos, nitrógeno total, turbidez y color. Estas condiciones permitieron la eliminación total (100%) del fósforo y fosfatos. Además, se eliminaron 81.43% de DBO_5 y 81.0% de DQO, 98.9% de turbidez, 95.01% de color y 92% de nitrógeno. Estos hallazgos indican que es posible que la industria descargue efluentes limpios que esté sustancialmente libre de materias suspendidas y nutrientes utilizando el proceso de precipitación química con CaMgAc_4 sintetizado a partir de cáscara de huevo.

ABSTRACT

The physicochemical treatment (PT) of food industry wastewater was investigated. In the first stage, calcium magnesium acetate (CaMgAc_4) was synthesized using eggshell (biocalcium), magnesium oxide and acetic acid in a 1:1:1 stoichiometric ratio. In the synthesis, the thermodynamic parameters (ΔH , ΔS and ΔG) indicated that the reaction was endothermic and spontaneous. The samples were characterized by infrared spectroscopy (IR), scanning electronic microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and electron X-ray dispersive spectroscopy (EDS). Subsequently, CaMgAc_4 was used to precipitate the phosphate matter. IR analysis revealed that the main functional groups were representative of the acetate compounds and the presence of (OH^-) groups and carbonates. In the physico-chemical treatment, a response surface design was used to determine the variables that influence the process (pH, time and concentration), and the response variable was phosphorus removal. The treatments were carried out in wastewater industry with an initial concentration of 658 mg/L TP. The optimal conditions of the precipitation treatment were pH 12, time 12 min, CaMgAc_4 concentration of 13.18 mg/L, and TP removal efficiency of 100%, and carbonates, total nitrogen, sulfates, turbidity and color were also removed. These conditions allowed the total elimination (100%) of total phosphorus and phosphates. In addition, 81.43% BOD_5 and 81.0% COD, 98.9% turbidity, 95.01% color, and 92% nitrogen matter were removed. These results indicated that it is possible to obtain a clean effluent industry that is substantially free of suspended matter and nutrients by chemical precipitation with CaMgAc_4 synthesized from eggshell.

INTRODUCCIÓN

Asegurar y mantener un suministro adecuado de agua, es uno de los factores clave del desarrollo humano sin embargo, el crecimiento poblacional ha incrementado la contaminación de agua con las descargas residuales que generan las actividades agrícolas, industriales y urbanas.

En los últimos años las plantas de tratamiento han incrementado su nivel de complejidad, la mayoría de ellas no funcionan en sus niveles óptimos por lo que se requiere evaluar la eficiencia del funcionamiento y generar estrategias sustentables que mejoren su desempeño (Howe et al, 2016)

Las aguas residuales domésticas, industriales, agrícolas y pecuarias contienen elementos y sustancias químicas disueltas, así como sólidos suspendidos, en concentración variable, al ser vertidas sin tratamiento causan la contaminación de los cuerpos de agua superficiales. Se estima que a nivel mundial entre 85 y 95% del agua residual se descarga directamente a los ríos, lagos y océanos sin recibir tratamiento previo (CONAGUA, 2017). Las aguas residuales de origen municipal provienen de descargas de las viviendas, edificios públicos y de las escurrientías; las cuales son colectadas por el drenaje. Sus principales contaminantes son especies nitrogenadas y fosfatadas, compuestos orgánicos, bacterias coliformes fecales, materia orgánica (Jiménez et al., 2001).

La contaminación de los recursos hídricos superficiales es un problema cada vez más grave, debido a que estos se usan como destino final de residuos domésticos e industriales, sobre todo en las áreas urbanas. Estas descargas son las principales responsables de la alteración de localidad de las aguas naturales, que en algunos casos llegan a estar tan contaminadas que su tratamiento resulta cada vez más difícil y costoso. Existen riesgos de utilizar el agua sin tratamiento ya que se carece de un servicio de agua de abastecimiento, que cumpla con lo establecido en las normas oficiales internacionales y nacionales (EPA/822-R-06-013, NOM-127-SSA1- 2000).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) plantea que el agua y el saneamiento son unos de los principales motores de la salud pública. Se puede referir a ellos como “Salud 101”, lo que significa que se debe garantizar el acceso al agua salubre e instalaciones sanitarias adecuadas para todos, independientemente de la diferencia de sus condiciones de vida. Actualmente 2,400 millones de personas carecen de acceso a servicios básicos de saneamiento, lo cual provoca que más del 80% del agua residual-se descargue en ríos o vayan directo al mar sin ningún tipo de tratamiento (WHO, 2018).

En el año 2013, México tenía un total de 2,287 plantas de tratamiento de aguas residuales, de las cuales 548 (23.96%) estaban fuera de operación por ser obsoletas o por falta de los recursos económicos. Jalisco, Guerrero, Oaxaca, Chiapas, Tabasco y Campeche son algunos de los estados con más del 50% de sus plantas de tratamiento fuera de operación en el país. A final del 2015, el registro de plantas de tratamiento de agua residual municipal fue de 2,477 en operación y saneando el 52.7%, cifra que se encuentra por debajo de otros países de América Latina y el Caribe, Argentina y Chile superan el 80% de cobertura del servicio (Sánchez, 2017) y para el año 2017 se invirtió más de 181,000 millones de pesos en materia ambiental, para tareas de cuidado del agua, sumando así 2,536 plantas de tratamiento. Con esta infraestructura, se incrementó la capacidad para tratar el agua, al pasar de 99.8 m³ a 135.6 m³ por segundo (De la Peña et al, 2013). La planta de tratamiento binacional ubicada en Tijuana significo una ampliación considerable al abordar en forma más puntual la problemática hídrica (Castro et al, 2018).

La descarga de agua residual municipal sin tratar o tratada con alto contenido de nutrientes (especies nitrogenadas y fosfatadas) ha generado grandes problemas ambientales en los cuerpos de agua, incrementando notablemente el contenido de nitrógeno (N) y fósforo (P) (Vrzel et al., 2016). El fósforo presente en las aguas residuales urbanas proviene principalmente de la materia fecal humana (50 – 65%), de los vertidos de residuos alimenticios y de los compuestos de fosfato inorgánico contenido en los detergentes y los productos de limpieza (30

– 50%). Su concentración típica es del orden de 10 – 30 mgP/L (CONAGUA, 2017).

El fósforo es el nutriente más crítico, responsable del efecto de eutrofización y sus reacciones paralelas que alteran la calidad del agua superficial y subterránea. De lo anterior surge el interés de que se realicen estudios para su eliminación y la estrategia de reutilizar las aguas residuales para recuperar el agua, nutrientes o energía (ONU, 2017). De ahí la importancia de este trabajo de investigación de disminuir la materia fosfatada presente en agua residual industrial de una chocolatera utilizando biocalcio.

CAPÍTULO 1: FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 ANTECEDENTES

1.1.1 CICLO DEL FÓSFORO

El ciclo del fósforo es un ciclo biogeoquímico de la naturaleza fundamental para la vida en el planeta y es un elemento esencial para el crecimiento y desarrollo de los microorganismos vivos (Anexo B). El fósforo es la base de la formación de un gran número de compuestos, de los cuales, los más importantes son los fosfatos que desempeñan un papel esencial en los procesos de transferencia de energía, como el metabolismo y la fotosíntesis. Los compuestos fosfatados también pueden ser transportados hacia los ríos, lagos y océanos, donde son absorbidos por los organismos acuáticos (Lenntech, 2016).

El fósforo está presente en el agua residual en forma de ortofosfato (PO_4^{3-}), pirofosfatos $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ y formas orgánicas del fósforo. Estos dos últimos términos engloban hasta el 70% del fósforo contenido en el agua residual (Grady et al, 2011).

Desde el punto de vista de Dionisi and Uzukwu (2017) el fósforo como nutriente que se acumula en los cuerpos de agua donde es descargado sin previo tratamiento aporta lo siguiente:

- a) El fósforo es el principal nutriente que favorece el proceso de eutrofización ya que es el nutriente limitante en la mayoría de los sistemas de agua fresca.
- b) La eutrofización es una de las causas más comunes de deterioro de la calidad del agua y se conoce que las concentraciones críticas para una eutrofización incipiente se encuentran entre 0.1-0.2 mg/L $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ en agua corriente y entre 0.005-0.01 mg/L $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ en aguas tranquilas.
- c) 1 gramo de PO_4^{3-} puede provocar el crecimiento de hasta 100 g de algas, que, al morir, demandan para su descomposición alrededor de 150 g de oxígeno

disuelto.

1.1.2 CALIDAD DEL AGUA

La calidad del agua se determina mediante la caracterización de sustancias y/o microorganismos presentes que le confieren al agua propiedades físicas, químicas y microbiológicas, y su comparación con normas y estándares de calidad (Anexo A). De esta forma se puede identificar si el agua es idónea para los requerimientos de calidad asociados a un uso determinado, como por ejemplo el uso y consumo humano o el ambiente, y en su caso, los eventuales procesos de depuración requeridos para la remoción de nutrientes indeseables o riesgosos presentes en agua residual municipal (ONU 2016).

1.1.3 CARACTERÍSTICAS DEL AGUA RESIDUAL

Las características de un agua residual (AR) puede hacerse dependiendo de su propósito específico; sin embargo, vale la pena resaltar que toda caracterización de un agua residual implica un programa de muestreo apropiado para asegurar representatividad de la muestra y un análisis de laboratorio de conformidad con normas estándar que aseguren precisión y exactitud en los resultados (Hernández et al, 2013). La Tabla 1 muestra los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos de un agua residual.

Tabla 1. Parámetros comunes en la caracterización de aguas residuales urbanas

Componente	Parámetro de caracterización	Razón de interés
Materia en suspensión	Materia en suspensión, incluyendo la porción volátil y la inorgánica.	La materia en suspensión puede dar lugar al desarrollo de depósitos de fango y de condiciones anaerobias cuando se vierte agua residual sin tratamiento a un medio acuático.
Materia orgánica biodegradable	Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) / Demanda Química de Oxígeno (DQO).	Vertidas en el medio ambiente, su descomposición biológica puede dar lugar al agotamiento del oxígeno disuelto en el agua receptora y a la aparición de condiciones anaerobias.
Nutrientes	Nitrógeno y fósforo.	Cuando se vierte especies nitrogenadas y fosfatadas en el medio acuático, puede darse el desarrollo de formas de vida acuáticas indeseables que deterioran la calidad del agua.
Metales pesados y metaloides	Hg, Ni, Cu, Pb, Cd, Cr, Co, Zn, Sn, As y Si	Su presencia en el agua residual puede limitar su idoneidad para la calidad del agua.

Sustancias inorgánicas disueltas	Conductividad Eléctrica (CE), elementos como Na, Ca, Mg, Cl y B	Un grado excesivo de salinidad puede perjudicar ciertos cultivos. El sodio puede causar problemas de permeabilidad en los suelos.
----------------------------------	---	---

Modificada de Mujeriego, 1990

1.1.4 FÓSFORO EN AGUAS RESIDUALES

La CONAPO (Consejo Nacional de Población) estimó que para el año 2030 la población aumentará a 20.4 millones de personas y las localidades urbanas estarán ejerciendo fuertes presiones sobre el agua de suministro y tratamiento de aguas residuales y su descarga al ambiente, centrando la atención en los nutrientes que pueden acumularse y afectar los ecosistemas (CONAGUA, 2017).

En México actualmente los métodos utilizados en plantas de tratamiento de agua residual municipal (químico y biológico) de eliminación de fósforo comúnmente utilizados no son viables económicamente. La aplicación de coagulantes comerciales como sales de hierro y aluminio causan dificultades para remover el fósforo de los lodos residuales; es por esto que se aumenta la necesidad de proveer sistemas de tratamiento o renovación que permitan eliminar nutrientes como el fósforo para minimizar los daños al ambiente (Hernández et al, 2017).

Las elevadas concentraciones de iones fosfatos (PO_4^{3-}) en el agua delimita el crecimiento de las plantas, los nutrientes en exceso son causa principal del proceso de eutrofización (extensión de algas), promoviendo una deficiencia de Oxígeno Disuelto (OD) en el agua, que daña drásticamente la vida acuática y también interrumpe la cadena alimenticia natural. De lo anterior la importancia de reducir la concentración de fósforo en agua residual aplicando alternativas de tratamiento factibles, eficientes y de bajo costo (Zamparas et al, 2015), que conlleve una sustentabilidad.

1.2 TRATAMIENTO CONVENCIONAL DE ELIMINACIÓN DE FÓSFORO PRESENTE EN AGUAS RESIDUALES

El tratamiento de aguas residuales consiste en una serie de operaciones unitarias (físicos, químicos y biológicos) que tienen como fin eliminar los contaminantes presentes en el agua y que son removidas o transformadas en sustancias inocuas (González, 2014).

La reducción de fósforo en aguas residuales se puede lograr tanto a los sólidos biológicos primario o secundario como a los precipitados químicos mediante la adición de sales metálicas de aluminio, hierro y calcio (Teixeira et al., 2013). Estos tratamientos se comprenden como procesos básicos y procesos complementarios tal como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Operaciones Unitarias en tratamiento de aguas residuales.

Procesos Básicos	Procesos complementarios
Coagulación	Desarenado de sólidos gruesos
Floculación	Pre sedimentación
Sedimentación	Aireación
Filtración	Remoción de olor y sabor
Desinfección	Control de corrosión
	Remoción de hierro y/o manganeso
	Cloración

Fuente: Bucaramanga, 2006

1.2.1 SUSTENTABILIDAD EN LOS PROCESOS DE TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES

Desde los años noventa, la ingeniería sanitaria ha ido evolucionado de tal forma que hoy en día esta disciplina se circunscribe al contexto del desarrollo sustentable en los proyectos de saneamiento los aspectos ambientales, económicos y sociales, por eso que se realiza investigación científica y

tecnológica utilizando materiales naturales que pueda ofrecer la optimización de procesos de tratamiento de aguas residuales más consistentemente con respecto a los problemas ecológicos, aunque implica mayor complejidad metodológica (Torres, 2014).

1.2.2 ESTUDIOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES CON BIOCALCIO

La contaminación del agua por nutrientes como el fósforo, es de mayor interés por lo que existen reportadas investigaciones con enfoque ambiental, en búsqueda de solución que permitan su remoción de manera sustentable.

Kasprzyk y Gajewska en el 2018 reportan que evaluaron dos materiales (natural y seminatural) con el objetivo de conocer la capacidad de adsorción de fósforo en aguas residuales sintéticas. El material (M1) corresponde a carbonato de roca silicia “opoka” obtenido por el alto contenido de CaCO_3 y el material (M2) lantano-bentonita modificado. Los materiales presentaron similares condiciones de operación realizadas en un reactor tipo batch en laboratorio. La mayor capacidad de adsorción de fósforo se da con el material M1 cerca del 98%.

Ahmad y colaboradores (2017) se enfocaron en el estudio de remoción de fósforo en agua residual municipal utilizando biocalcio limpio (BC), calcinado (CBC) y modificados con magnesio (MBC) y (MCBC) respectivamente. En este estudio se aplicaron modelos isotérmicos para estimar la adsorción efectiva de los diferentes materiales y observaron que el Mg con biocalcio térmicamente modificado (MCB y MCBC) respectivamente, presenta mayor del 95 % de adsorción de fósforo(P).

Otro estudio que se realizó para estimar la eficiencia para la remoción de fósforo presente en agua sintética y agua residual municipal, fue con biocalcio (CES) calcinado a más de 800°C . CES calcinado presentó un porcentaje de remoción mayor del 95 % de iones fosfato como resultado de análisis por

espectrofotometría UV-VIS, esto se debe a que a mayor temperatura, el diámetro de las partículas del material calcinado es más fino y por lo tanto tiene mayor contacto de superficie y presenta mayor solubilidad (Panagiotou et al., 2017).

Choi (2017) reporta el porcentaje de adsorción de colorante en agua residual utilizando una membrana con bio Calcio (esterificado con metilo). Consideró variables como pH, tiempo de contacto, concentración inicial de colorante y tamaño de partícula del adsorbente. Las condiciones óptimas obtenidas en la adsorción del colorante en contacto con la membrana (MESM) representan una eficiencia mayor al 98%.

Mittal y colaboradores en 2016 presentaron diferentes modificaciones realizadas a los materiales de residuo de huevo (ES) y una membrana modificada de residuo de huevo (MSE) para remoción de metales y variedad de compuestos químicos orgánicos e inorgánicos en aguas residuales, empleando nanoestructuras compuestas principalmente por carbonato de calcio. Se utilizaron diferentes modelos de adsorción como el de Langmuir. Indica las posibles áreas de mejora debido a que algunos materiales presentan altas eficiencias de remoción con elevados costos.

1.3 TRATAMIENTO QUIMICOS DE ELIMINACIÓN DE FÓSFORO

1.3.1 PRECIPITACIÓN QUÍMICA

La precipitación química del fósforo en agua residual se realiza en distintos puntos dentro del proceso de tratamiento, los principales se clasifican en:

- a) Pre-precipitación: Se aplica a la adición de productos químicos para la formación de sólidos insolubles del fósforo al agua residual bruta previo a las instalaciones de sedimentación primaria. En este caso el fósforo precipitado se elimina con el

fango primario.

- b) Co-precipitación: es el proceso de adición de químicos para la formación de precipitados que se separan con los lodos biológicos. Los productos se añaden en distintos lugares, como, por ejemplo, al efluente de las instalaciones de sedimentación primaria, al licor mezcla del proceso de lodos activados o al efluente de un proceso de tratamiento biológico antes de la sedimentación secundaria.
- c) Post-precipitación: corresponde a la adición de productos químicos al efluente de la sedimentación secundaria y la posterior eliminación de los precipitados, estos pueden ser retirados por filtración del efluente o en instalaciones de sedimentación (Torres, 2014).

Los productos químicos precipitantes más utilizados para formar compuestos insolubles del fósforo mediante la desestabilización de las partículas coloidales y formación de floc son las sales metálicas (cloruro de hierro y el sulfato de aluminio) y la cal. Cuando se adiciona estas sales al agua se producen una serie de reacciones complejas donde los productos de hidrólisis son más eficaces que los iones mismos; estas sales reaccionan con la alcalinidad y producen los hidróxidos de aluminio o hierro que son insolubles y forman precipitados (Oryarzo-Vargas, 2007).

1.3.2 COAGULACIÓN

La coagulación es el proceso más importante en el tratamiento del agua residual, mediante el cual, al agregar productos químicos (coagulantes) convierte los sólidos no sedimentables en sólidos sedimentables. La carga eléctrica negativa que poseen las partículas coloidales presentes en el agua residual impide que las partículas se aproximen unas a otras lo que les permite permanecer estables, este proceso logra desestabilizar las cargas eléctricas de las partículas para que estas impurezas puedan ser removidas mediante la formación de grumos llamados floc o flóculos con un peso específico superior al del agua. Este proceso es resultado de dos fenómenos (Hargreaves, 2017):

- 1.3.2.1 El primero, esencialmente químico, consiste en las reacciones del coagulante con el agua y la formación de especies hidrolizadas con carga positiva. Este proceso depende de la concentración del coagulante y el valor del pH final de la mezcla.
- 1.3.2.2 El segundo, fundamentalmente físico, consiste en el transporte de especies hidrolizadas para que hagan contacto con las impurezas del agua, primero con una mezcla rápida (hasta 100 segundos) y finalmente una mezcla lenta (mínimo 20 minutos).

En la figura 1, se ilustra el proceso de coagulación.

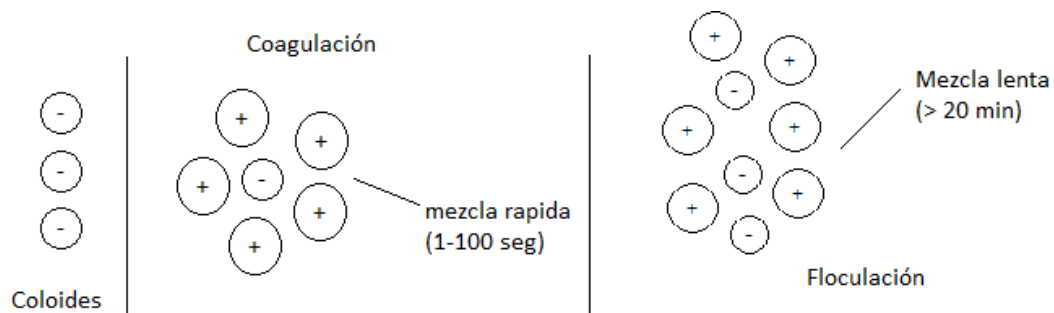


Figura 1. Proceso de Coagulación. Modificado de Oryarzo-Vargas, 2007.

1.3.3 SUSTANCIAS QUÍMICAS APLICADAS EN EL PROCESO DE PRECIPITACIÓN QUÍMICA

Los productos químicos utilizados se clasifican como coagulantes y modificadores de pH. Un coagulante es una sustancia química de carga positiva que operan por adsorción pues al agregarse al agua, induce el aglutinamiento de las partículas coloides (<1.0 mm), ocasionando la formación de partículas más grandes y pesadas (Hernández, 2013).

La dosis de coagulante a agregar al agua a tratar, se determina en el laboratorio mediante ensayos de la prueba de jarras a nivel laboratorio, estos ensayos permiten determinar cuáles son las condiciones óptimas de pH, dosificación de coagulante, grado de agitación de la masa de agua, tiempo de coagulación con

la finalidad de incrementar la eficiencia de remoción de contaminantes (González et al., 2014), se puede utilizar diseños experimentales que permitan realizar el número de experimentos necesarios para determinar las mejores condiciones para el sistema de remoción de materia fosfatada.

Para las sales de aluminio el mínimo de solubilidad de los iones de Al^{3+} se encuentra entre 6.0 y 7.4 con valores de pH, mientras que para las sales de hierro, la zona de pH es mucho más amplia, con valores superiores a 5.0. Si la alcalinidad del agua es insuficiente para el proceso de coagulación se puede añadir hidróxido de calcio (cal apagada) $Ca(OH)_2$, o carbonato de sodio Na_2CO_3 o hidróxido de sodio (sosa cáustica) $NaOH$ (Uzukwu et al., 2017).

Algunos de los coagulantes más utilizados en el tratamiento de aguas residuales se enlistan en la tabla 3.

Tabla 3. Coagulantes químicos más utilizados en tratamiento de aguas residuales

Precipitante Químico	Fórmula
Sulfato de aluminio	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$
Cloruro férrico	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$
Sulfato férrico	$Fe_2(SO_4)_3$
	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$
Sulfato ferroso	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Fuente: Oryarzo-Vargas, 2007.

La alcalinidad actúa como una solución amortiguadora de los cambios de pH, favoreciendo que el proceso de coagulación se realice efectivamente y evitando que el agua se torne corrosiva. Sin alcalinidad, al agregar una sal de aluminio o de hierro (coagulantes) se disminuye el valor de pH a un nivel que impide la formación del floculo y se solubiliza los hidróxidos de las sales metálicas (Kasprzyk and Gajewska, 2018).

La dispersión de los coagulantes, en el agua, debe hacerse lo más rápida y uniforme posible, debido a que las reacciones químicas ocurren casi instantáneamente. La hidrólisis de los iones de Al^{3+} o de Fe^{3+} , la polimerización o reacción de los iones hidratados para crear puentes entre los coloides y la difusión de los compuestos formados y adsorción por las partículas coloidales se realiza en un tiempo extremadamente corto, el cual ha sido estimado entre 10^{-10} y 1s (Rodríguez ,2008).

Actualmente se investigan coagulantes naturales o seminaturales que permitan eficientar los tratamientos en remoción de fósforo, uno de ellos es el bio calcio el cual contiene 95% de carbonato de calcio $CaCO_3$ que puede ser modificado o no (Mittal et al., 2016).

1.3.4 FLÓCULACIÓN

El objetivo principal de la floculación es reunir las partículas desestabilizadas para formar aglomeraciones de mayor peso y tamaño que sedimenten con mayor eficiencia. Mientras que la coagulación se realiza a gradientes de velocidad $G > 1000 \text{ s}^{-1}$ y $T \text{ mezcla} < 60 \text{ s}^{-1}$, la floculación se lleva a cabo a gradientes de velocidad $(10 < G < 100) \text{ s}^{-1}$ y $T \text{ mezcla} > 20 \text{ min}$, que permitan el movimiento lento de las partículas para que colisionen entre sí y se agrupen aumentando su tamaño y así sedimenten más rápido (Remedios, 2013).

Se conocen tres mecanismos de transporte durante el proceso de floculación,

puede ser una floculación de movimiento browniano (por el movimiento de las partículas del agua) el cual se da de manera muy lenta, la floculación ortocinética que se da por un movimiento inducido al agua (remolino o fuerza centrífuga) y la sedimentación diferencial que se debe a las partículas grandes, que, al precipitarse, colisionan con las más pequeñas que van descendiendo lentamente y ambas se aglomeran (Metcalf and Eddy, 1998).

Por regla general, es más fácil flocular agua con elevada turbiedad y que presenten una amplia distribución de tamaños de partículas. Las partículas de mayor tamaño, interfieren con la floculación porque inhiben o impiden el proceso. Por este motivo, si la turbiedad del agua residual fuera igual o superior a 1.000 UTN, es indispensable la utilización de tanques de pre sedimentación (González, 2014).

JUSTIFICACIÓN

La demanda de agua de alta calidad aumenta considerablemente y los suministros de este tipo de agua localmente son más escasos. En 2014, las entidades que generaron los mayores caudales de agua residual municipal fueron el Estado de México (27.7 m³/s), Distrito Federal (22.5 m³/s), Jalisco (14.3 m³/s), Veracruz (13.4 m³/s) y Nuevo León (12.9 m³/s) que en conjunto aportaron alrededor del 39% del volumen nacional (CONAGUA, 2015). Los datos reportados para el año 2016 señalan que algunos de los estados tienen más de 50% de sus plantas de tratamientos de aguas residuales municipales (PTARM) fuera de operación, aunado a todo ello, la capacidad para remover contaminantes ha adquirido un mayor nivel de complejidad.

Los efectos negativos sobre la salud de algunos de los componentes del agua son cada vez más evidentes lo que significa que los nutrientes contenidos en el agua residual que se descargan sin tratamientos, afectan directamente la calidad del agua y la restauración ecológica de los cuerpos de agua, favoreciendo el proceso de eutrofización por tal motivo resulta cada vez más importante que las PTARM, sean más efectivas en la reducción de la descarga de nutrientes.

Una de las razones por las cuales los sistemas de tratamiento de aguas residuales convencionales no están teniendo éxito en los países en desarrollo son las altas inversiones que se requieren para su instalación, los elevados consumos de energía, los altos costos de mantenimiento y operación, es por eso que se necesitan tecnologías basadas en procesos que puedan ofrecer una perspectiva sustentable para el saneamiento de las aguas residuales en diversas comunidades y sectores económicos del país (Sánchez, 2017).

Lo anterior conlleva a emplear una metodología para la síntesis de acetato de calcio y magnesio (CaMgAc₄) a partir de cáscara de huevo (biocalcio), óxido de magnesio y ácido acético glacial y su aplicación en el tratamiento fisicoquímico (PT) de agua residual de una industria alimentaria. Es una propuesta de

tratamiento a un bajo costo aportando un valor agregado lo cual se traduce en beneficios al ambiente.

HIPÓTESIS

El proceso de precipitación química a partir de biocalcio modificado puede remover eficientemente la materia fosfatada presentes en el agua residual industrial.

OBJETIVO GENERAL Y ESPECÍFICOS

General:

Evaluar la remoción de materia fosfatada presente en un agua residual utilizando un agente precipitante sintetizado a partir de biocalcio que permita mejorar la calidad del agua.

Específicos:

- a) Determinar los parámetros fisicoquímicos (PT, pH, DQO y turbidez) en el agua residual al inicio y final del proceso, para conocer la calidad del agua residual cruda y tratada.
- b) Sintetizar un agente precipitante a partir de biocalcio, óxido de magnesio y ácido acético.
- c) Caracterizar el agente precipitante por infrarrojo, difracción de rayos X y análisis semicuantitativo EDS.
- d) Determinar las condiciones óptimas de operación para remoción de fósforo en un sistema tipo batch, considerando los parámetros: concentración biocalcio modificado, pH y tiempo de tratamiento.
- e) Determinar la eficiencia de remoción de materia fosfatada por espectrofotometría UV- VIS.

2.- METODOLOGÍA

En la figura 5.1 se observa un esquema general de la metodología y las principales actividades que se desarrollaron para el cumplimiento de los objetivos durante este trabajo de investigación.

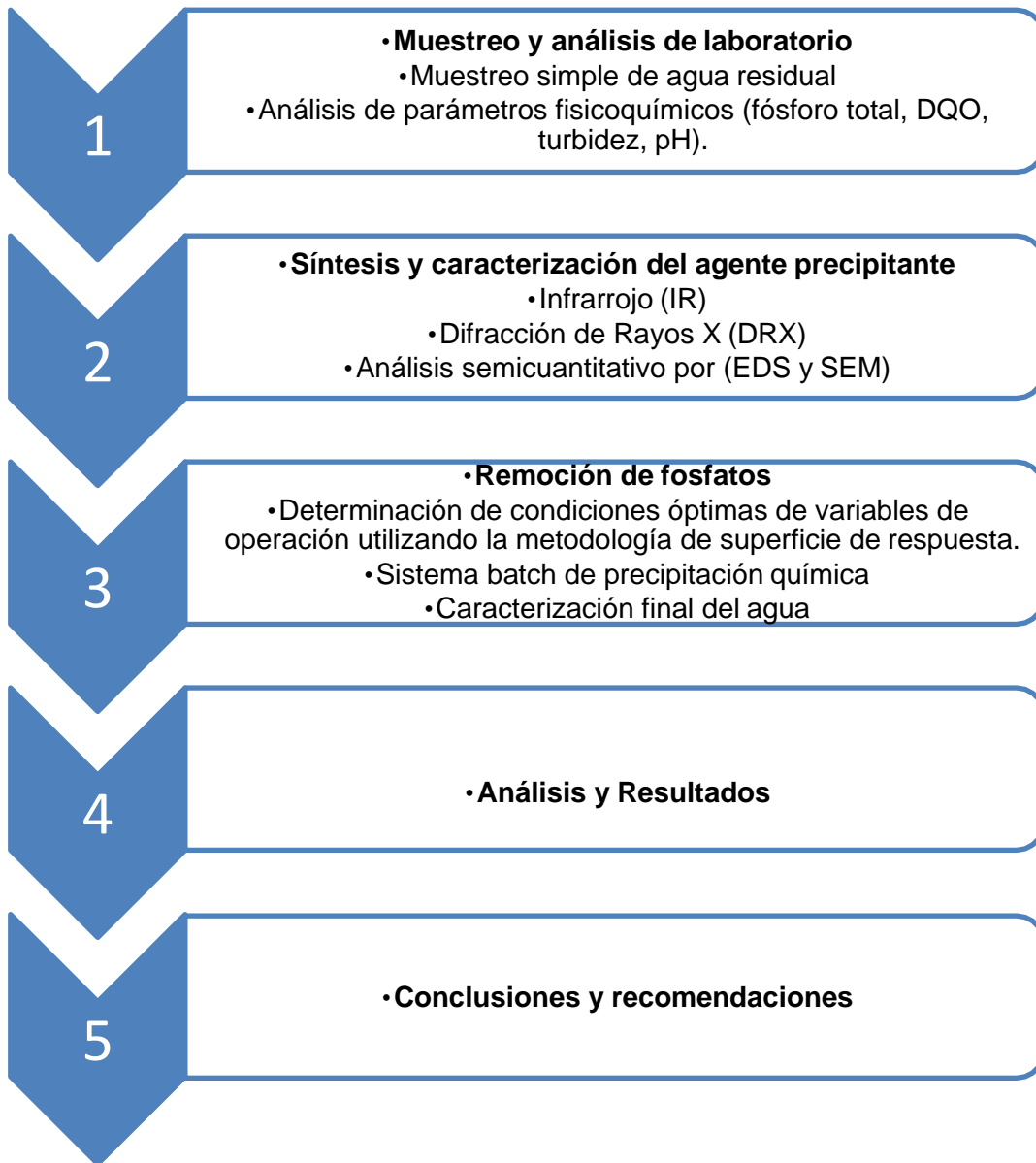


Figura 2. Diseño metodológico de la investigación.

2.1.1 MUESTREO

La toma de muestra de agua residual para su caracterización y tratamiento, se realizó con un muestreo simple del influente de la planta de tratamiento de agua residual industrial ubicada en el Instituto Interamericano Tecnológico de Ciencias del Agua (IITCA) de acuerdo a la norma NMX-AA-3-1980.

Se realizó el muestreo simple del agua residual (40L) para realizar las réplicas de los experimentos y minimizar la variación en los resultados, así como de su caracterización final.

2.1.2 ANÁLISIS DE PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS AL INICIO

Se llevó a cabo el análisis fisicoquímico del agua residual antes de someterla al tratamiento, en el Laboratorio Calidad del Agua del Instituto Interamericano y Tecnológico de Ciencias del Agua (IITCA), para conocer sus propiedades físicas y químicas, antes del tratamiento optimizado.

Los parámetros fisicoquímicos se caracterizaron según métodos de análisis estándar (APHA, 2019). Los parámetros analizados fueron: fósforo (PT mg/L), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5 mg/L), Demanda Química de Oxígeno (DQO mg/L), pH, conductividad eléctrica, turbidez, color, cloro residual y metales, incluido magnesio (Mg), hierro (Fe), calcio (Ca) y sodio (Na), que se determinaron mediante métodos de análisis estándar (APHA, 2019) (Anexo C). Los iones sulfatos, nitratos, nitrógeno amoniacal así como el nitrógeno total se determinaron de acuerdo con los métodos estándar respectivos de HACH (8051, 8039, 8038 y 10071).

2.1.3 SINTESIS DEL AGENTE PRECIPITANTE ($CaMgAc_4$)

La síntesis de acetato de calcio y magnesio ($CaMgAc_4$) como agente

precipitante se basó en el método generado a partir de desechos orgánicos de cáscara de huevo blanco que se denominará biocalcio, que comienza con un tratamiento previo de limpieza, secado, pulverización y tamizado en una malla No. 200 (Garduño-Pineda et al., 2019).

El biocalcio utilizado para obtener el agente precipitante se recogió de las casas y se lavó con agua corriente hasta que se eliminaron las impurezas solubles y la suciedad, después de lo cual se secaron con la ayuda de un colector solar a una temperatura de 60 °C (333,15 °K) durante 8 horas, se trituraron y pulverizado en un mortero de cerámica (500 mL) y posteriormente fue pasado a través de un tamiz de acero inoxidable (Tyler mesh 200).

El proceso de síntesis fue asistido con un colector solar donde se agregaron los reactivos biocalcio (CaCO_3) y óxido de magnesio (MgO), agua y ácido acético glacial (HAc) en concentraciones estequiometrias para obtener acetato de calcio y magnesio (CaMgAc_4). La reacción se llevó a cabo en un colector solar a una temperatura de 68°C (341,15 ± 4,41 K), durante 9 horas. Finalmente, el CaMgAc_4 se pulverizó para homogeneizar el tamaño de partícula.

2.1.4 CARACTERIZACIÓN DEL AGENTE PRECIPITANTE

La muestra del agente precipitante (CaMgAc_4) se caracterizó por Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja (IR), Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) y Espectroscopía Dispersiva de Rayos X de Electrones (EDS).

La identificación de los grupos funcionales presentes en el CaMgAc_4 y el agua residual tratada se realizó utilizando un espectrómetro de infrarrojos en un espectro fundamental entre 450 y 4,000 cm^{-1} (afinidad-15 Fourier Shimadzu).

La caracterización por DRX del biocalcio modificado se realizó usando un

difractómetro Siemens D-500 acoplado con un tubo de rayos X de ánodo de cobre. Para el análisis de SEM y EDS se usó un Microscopio Jeol JSM-6610LV para determinar su composición elemental y morfología.

2.2 DETERMINACIÓN DE CONDICIONES ÓPTIMAS

Se utilizó la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR) con un diseño compuesto central para modelar y encontrar las condiciones óptimas para el sistema de tratamiento de eliminación de fosfato. Las variables estudiadas fueron pH; tiempo de contacto (min) y la concentración del agente precipitante (CaMgAc₄) en mg/L. Se seleccionaron 60 tratamientos de orden aleatorio. El intervalo de cada una de las variables se muestra a en la tabla 4.

Tabla 4. Niveles de tratamiento y valores codificados de las variables independientes utilizadas en la eliminación de fósforo.

	Valores para variables codificadas		
Variable de estudio	-1	0	1
pH	10	12	14
CaMgAc ₄	20	30	40
T	3	6.5	10

[CaMgAc₄]: concentración de acetato de calcio y magnesio (mg/L)

[t]: tiempo de contacto (min)

Los parámetros del coeficiente de regresión de los polinomios de respuesta se estimaron mediante un modelo de regresión lineal múltiple, mediante una prueba t de Student y mediante un análisis de varianza realizado en el programa Minitab 18. Los gráficos de superficie de respuesta de los polinomios se realizaron en el programa Design Expert.

2.3 SISTEMA BATCH-PRECIPITACIÓN QUÍMICA

La eliminación de la materia fosfatada presente en las aguas residuales se llevó a cabo por precipitación química a nivel de laboratorio. La muestra de agua residual se tomó del influente de la planta de tratamiento. La precipitación se realizó en un reactor tipo batch con un volumen de trabajo de 30 mL. Todos los experimentos se realizaron a temperatura constante de 288,15 K, con las variables óptimas determinadas en el diseño del experimento: tiempo, concentración CaMgAc_4 y pH (12 min, 13.8 mg/L y 12, respectivamente). El valor de pH se modificó con una solución de hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0.1% m/v), se agregó gota a gota hasta alcanzar el valor de pH óptimo.

2.4 CARACTERIZACIÓN FINAL DEL AGUA RESIDUAL TRATA Y DEL LODO RESIDUAL

La caracterización final del agua residual después del proceso de precipitación con CaMgAc_4 se llevó a cabo conforme a lo descrito en el epígrafe 2.1.2.

El lodo residual producto de la precipitación de los fosfatos con CaMgAc_4 se caracterizó por IR y DRX de acuerdo a lo que se estableció en el párrafo 2.1.4.

3 RESULTADOS

3.1. ARTÍCULO CIENTÍFICO

Phosphate Removal from Food Industry Wastewater by Chemical Precipitation Treatment with Biocalcium Eggshell

Cristina Morales-Figueroa¹, Alejandra Teutli-Sequeira^{2,3}, Ivonne Linares-Hernández³, Verónica Martínez-Miranda^{3*}, Laura Garduño-Pineda³, Carlos E. Barrera-Díaz¹, Marco A. García-Morales⁴ & Miroslava A. Mier-Quiroga³

1 Facultad de Química, Unidad Colón, Paseo Colón esq. Paseo Tollocán, Residencial Colonia Ciprés, 50120 Toluca de Lerdo, Estado de México.

2 Cátedras CONACyT- IITCA

3 Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias de Agua (IITCA), Universidad Autónoma del Estado de México, Km.14.5, carretera Toluca-Atacomulco, C.P 50200 Toluca, Estado de México, México

4 Facultad de Ciencias. Campus El Cerrillo, Piedras Blancas, Carretera Toluca - Ixtlahuaca Kilómetro 15.5, Edo. de México, México. C.P. 50200.

Abstract

The physicochemical treatment (PT) of food industry wastewater was investigated. In the first stage, calcium magnesium acetate (CaMgAc₄) was synthesized using eggshell (biocalcium), magnesium oxide and acetic acid in a 1:1:1 stoichiometric ratio. In the synthesis, the thermodynamic parameters (ΔH , ΔS and ΔG) indicated that the reaction was endothermic and spontaneous. The samples were characterized by infrared spectroscopy (IR), scanning electronic microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and electron X-ray dispersive spectroscopy (EDS). In the physico-chemical treatment, a response surface design was used to determine the variables that influence the process (pH, time and concentration), and the response variable was phosphorus removal. The treatments were carried out in wastewater industry with an initial concentration of 658 mg/L TP. The optimal conditions of the precipitation treatment were pH 12, time 12 min, CaMgAc₄ concentration of 13.18 mg/L, and total phosphorus and phosphates removal efficiency of 100%. In addition, 81.43% BOD₅ and 81.0% COD, 98.9% turbidity, 95.01% color, and 92% nitrogen matter were removed. These findings indicate that it is possible to obtain a clean effluent industry that is substantially free of suspended matter and nutrients by chemical precipitation with CaMgAc₄ synthesized from eggshell.

* Carretera Toluca-Ixtlahuaca, Km. 14.5, C.P. 50200, Toluca, Estado de México, México. Phone/Fax +52 722 2965550 Ext 107. E-mail address: mmirandav@uaemex.mx

KEYWORDS: Biocalcium; eggshell; precipitating agent; phosphates; food industry wastewater.

3.2 CORREO DE RECEPCIÓN

RV: Submission Confirmation for Phosphate Removal from Food Industry Wastewater by Chemical Precipitation Treatment with Biocalcium Eggshell

Para: Martinez Miranda Veronica <mmirandav@uaemex.mx>

Asunto: Submission Confirmation for Phosphate Removal from Food Industry Wastewater by Chemical Precipitation Treatment with Biocalcium Eggshell

Feb 05, 2020

Dear Dr. Martínez-Miranda,

Your submission entitled "Phosphate Removal from Food Industry Wastewater by Chemical Precipitation Treatment with Biocalcium Eggshell" has been received by Journal of Environmental Science and Health, Part A and assigned the Manuscript ID JESHA-2020-0044. This manuscript is being considered with the understanding it is submitted on an exclusive basis. You will be notified regarding the publication of the paper as soon as possible. In future communications, please reference the above-mentioned manuscript ID number.

You will be able to check on the progress of your paper by logging on to Editorial Manager as an author. The URL is <https://www.editorialmanager.com/jesha/>.

Please verify the following information is accurate:

Additional Information

4. DISCUSIÓN GENERAL

En el presente trabajo de investigación se llevó a cabo el tratamiento de agua residual industrial aplicando un tratamiento por precipitación química, mediante la síntesis de un agente precipitante a partir de un residuo orgánico (cáscara de huevo). Los resultados mostraron que existe una dependencia del valor de pH del agua residual para la remoción de fósforo. Además se evaluaron condiciones de operación para el tratamiento: pH, concentración de $(CaMgAc_4)$ y tiempo de tratamiento con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas de operación para la eliminación de material fosfatada.

4.1 PROCESO DE PRECIPITACIÓN QUÍMICA PARA LA ELIMINACIÓN DE MATERIA FOSFATADA.

La síntesis del agente precipitante, acetato de calcio y magnesio ($CaMgAc_4$) se basó en el método generado a partir de desechos orgánicos de cáscara de huevo blanco, que comienza con un tratamiento previo de limpieza, secado, pulverización y tamizado en una malla No. 200. El proceso de síntesis fue asistido con un colector solar donde los reactivos (cáscara de huevo y óxido de magnesio), agua y HAc se agregaron en cantidades estequiometrias para obtener calcio y acetato de magnesio. Finalmente, el $CaMgAc_4$ se pulverizó para utilizarlo en el tratamiento químico.

El tratamiento de precipitación se llevó a cabo utilizando un diseño de experimentos, empleando la metodología de superficie de respuesta, en donde se analizaron variables como: pH, tiempo de contacto y concentración de $CaMgAc_4$, respecto a la variable de respuesta: % remoción de fósforo. El diseño de experimentos consistió en 60 tratamientos que permitió evaluar las mejores condiciones para eliminar la materia fosfatada presente en el agua residual.

Para evaluar la concentración de fósforo, la muestra se analizó por espectrofotometría UV- Vis. La concentración de materia fosfatada disminuyó de 680 a 0 mg/LP en condiciones básicas, pues promovió la formación de compuestos precipitantes con alto contenido de fosfato.

La cinética se realizó para evaluar la velocidad de la reacción durante la eliminación de materia fosfatada. El modelo se ajustó a una reacción de primer orden con un coeficiente de correlación de ($R^2= 0.9745$) y una constante de velocidad de $K= 1.8176 \text{ min}^{-1}$.

La caracterización final de agua tratada permitió conocer la eficiencia de remoción en el proceso de precipitación, el cual se logró en 100%. El tratamiento de precipitación permitió la reducción de parámetros como turbiedad (98.9%), color (95.01%), materia sulfatada (98.4%), fosfatada (100%) y materia orgánica (81.43%).

La caracterización del lodo generado mediante la espectroscopia infrarroja indicó la presencia de grupos funcionales correspondientes a las bandas características de carbonatos, grupo O-H, y fosfatos principalmente, lo que indica la precipitación de materia fosfatada.

La Difracción de rayos (DRX) de la muestra de lodos mostró gran similitud con las tarjetas de fosfato de calcio, compuestos de calcio amorfo y magnesio comparadas respectivamente.

CONCLUSIONES

- a) El agente precipitante (CaMgAc_4) se preparó a partir de cáscara de huevo blanca, óxido de magnesio y ácido acético con relaciones estequiometrias de 1: 1: 1. Los parámetros termodinámicos (ΔH , ΔS y ΔG) indicaron que la síntesis fue una reacción endotérmica y espontánea.
- b) El análisis IR reveló que los principales grupos funcionales representativos del agente precipitantes son del acetato, hidroxilos y carbonatos.
- c) En el tratamiento fisicoquímico, se utilizó un diseño de superficie de respuesta para obtener las variables que influyen en el proceso (pH, tiempo y concentración). La variable de respuesta fue la eliminación de fósforo. Los tratamientos se llevaron a cabo en aguas residuales de la industria alimentaria con una concentración inicial de 658 mg/L de PT. Las condiciones óptimas del tratamiento de precipitación fueron pH 12, 12 min y 13.18 mg/L de CaMgAc_4 , y eficiencia de eliminación de PT del 100%.
- d) Se eliminaron los carbonatos, nitrógeno total, sulfatos, turbidez y color. Los análisis de fluorescencia e infrarrojos muestran la eliminación de nitrógeno y ácidos húmicos, así como de iones.
- e) Es posible obtener un efluente industrial libre de materia suspendida y nutrientes por precipitación química con CaMgAc_4 sintetizado a partir de biocalcio, el cual pueda ser descargado a cuerpos de agua naturales. Esto reduce la eutrofización de lagos y ríos, asociada con el deterioro físico, químico y biológico del hábitat acuático, y los efectos estéticos, junto con otros posibles desequilibrios en los ecosistemas acuáticos y la degradación de la calidad del agua.

ANEXOS

ANEXO A. Normas Oficiales Mexicanas aplicadas en aguas residuales

1	NOM-001-SEMARNAT-1996 - Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. (Aclaración 30-abril-1997) NOM-001-ECOL-1996 06-ENERO-1998
2	NOM-002-SEMARNAT-1996 - Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. NOM-002-ECOL-1996
3	NOM-003-SEMARNAT-1997 - Límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público. OM-003-ECOL-1997 21-SEPTIEMBRE-1998.

ANEXO B. Ciclo del fósforo



Figura 3. El mundo y sus plantas (2013) Ciclo del fósforo

ANEXO C. Normativa Mexicana aplicada a metodología

- f) - NMX-AA-034-SCFI-2015 Análisis de agua - medición de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – método de prueba
- g) - NMX-AA-030/1-SCFI-2012 Análisis de agua - medición de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
- h) - NMX-AA-038-SCFI-2001 Análisis de agua – determinación de turbiedad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmad, M.; Usman, A.; Al-Faraj, A.S.; Sik Ok, Y.; Hussain, Q.; Abduljabbar, A.; Al-Wabel, M.I. An Efficient Phosphorus Scavenging from Aqueous solution using Magnesiothermally Modified Bio- Calcite. *Journal Environmental Technology*. 2017, 1638-1649.
- APHA/AWWA/WEF, 2019. Standard methods for the examination of water and wastewater.
- Castro, J.L.; Mumme, S.P.; Collins, K. Local binational cooperation: The Tijuana River international watershed. *Estudios Fronterizos*. 2018, 19.
- Choi, H.J. Use of methyl esterified eggshell membrane for treatment of aqueous solutions contaminated with anionic sulfur dye. *Water Science & Technology*. 2017, 2638-2646.
- CONAGUA. Estadísticas del agua en México, Comisión nacional del agua, In. *Seis líneas de acción para promover la salud en la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible*; Eds. Metas de desarrollo sostenible, 2017; 3-13.
- De la Peña, M.E.; Ducci, J.; Zamora, V. Situación actual del agua en México fan del agua, In. *Tratamiento de agua residual en México*; Eds. Banco Interamericano de Desarrollo, 2013, 1-21.
- Garduño-Pineda, L.; Linares-Hernández, I.; Solache-Ríos, M.J.; Teutli-Sequeira, A.; Martínez-Miranda, V. Removal of inorganic chemical species and organic matter from slaughterhouse wastewater via calcium acetate synthesized from eggshell. *J. Environ. Sci. Health A*. 2019, 54, 295-305.
- González-Cabrera, O.; Ruiz-Pérez II, T.; Claro-Pérez, I., M.; Pérez-Pinol, N.M.; Pérez-Gálvezl, G.; Collazo-Alfonso, L. A study of patenting on water and wastewater treatment technologies. 2014, 17-26.
- Hargreaves, A.J.; Vale, P.; Whelan, J.; Alibardi, L.; Constantino, C.; Dotro, G.; Cartmell, E. Coagulation–flocculation process with metal salts, synthetic polymers and biopolymers for the removal of trace metals (Cu, Pb, Ni, Zn) from municipal wastewater. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2018, 20, 393-402.
- Hernández A.; Méndez, G.; Lopez-Vazquez, C.; Cervantes, F. Tratamiento biológico de aguas residuales: principios, modelación y diseño. Eds. IWA Publishing, Spanish: Castilian. 2017, 16, 7-22.
- Hernández, H.; Puig, Y.; Chiroles, S.; Rodríguez, A.M.; Gallardo, J.; Milián, Y. Métodos inmunológicos utilizados en la identificación rápida de bacterias y protozoarios en aguas. *Revista Cubana de Higiene y Epidemiología*. 2013, 51, 84-96.
- Howe, k. J; Hand, D. W.; Crittenden, J. C.; Trussel, R.R.; Tchobanoglous, G. “Principles of water treatment”, In. *water quality and public health*, Eds. John Wiley and Sons: Mexico, 2016;5-17.
- Jiménez, B. E. “La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada”, In. *Contaminación del agua*, Eds. Limusa: México, 2001, 35-41.

- Kasprzyk, M.; Gajewska, M. Phosphorus removal by application of natural and semi-natural materials for possible recovery according to assumptions of circular economy and closed circuit of P. *Science of the Total Environment*, 2019, 11/12, 80-233.
- Lenntech, 2016 "Phosphorous cycle" <http://www.lenntech.com/phosphorus-cycle.htm>.
- Metcalf & Eddy. Ingeniería de aguas residuales: tratamiento, vertido y reutilización. In. Operaciones físicas unitarias. Eds. McGraw-Hill: Madrid, 1998.
- Mittal, A.; Teotia, M.; Soni, R.K.; Mittal, J. "Applications of Egg Shell and Egg Shell Membrane as Adsorbents: A Review, *Journal of Molecular Liquids*. *Journal of Molecular Liquid*. 2016, 376-387.
- Mujeriego, R.; "Riego con agua residual municipal regenerada", In. Criterios de calidad del agua de riego, Eds. Generalitat de Catalunya: Barcelona, 2015, 36-41.
- ONU-Agua, Aguas residuales: el recurso desaprovechado. In. Las aguas residuales y la agenda de desarrollo sostenible. Paris: Francia 2017, 23-26.
- Oryarzo-Vargas, A.J. Precipitación química del fósforo mediante la adición de sulfato de aluminio en plantas de tratamiento de aguas. In. *Coagulación-Floculación*. 2007, 21-33.
- Panagiotou, E.; Kafa, N.; Koutsokeras, L.; Kouis, P.; Nikolaou, P.; Constantinides, G.; Vyrides, L. Turning calcined waste egg shells and wastewater to Brushite: Phosphorus adsorption from aqua media and anaerobic sludge leach water. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 178, 419-428.
- Remedios, A.; García-Peña, E.; Linares-Bong, A. Assessment Flocculants in Pulp of Nickel Carbonate of CARON Process. *Tecnología Química*. 2013, 33, 2224-6185.
- Rodriguez, C.F. Uso y control del proceso de coagulación en plantas de tratamiento de agua potable. In. *Teoría de la coagulación del agua*. 2008, 13-36.
- Sánchez, J. Decentralized Sanitation and Sustainable Reuse of Municipal Wastewater in México. *Sociedad y Ambiente*. 2017, 14, 119-143.
- Teixeira, G.; Sánchez, I.A.; Gebara, D.; Sobrinho, D.; Matsumoto, T. Phosphorus removal in different wastewater by fluidized bed airlift reactors with internal circulation. *Redalyc.org*. 2013, 67.
- Torres, P. Perspectives of anaerobic treatment of domestic wastewater in developing countries. *EIA Journal*. 2014, 18, 115-119.
- Uzukwu, C.; Dionisi, D. Comparison of the biodegradation of n- alkanes and readily biodegradable substrates using open mixed culture under aerobic, anoxic and anaerobic conditions. *Journal of Environmental Bioremediation and Biodegradation*. 2017, 12, 65-76.
- Vrzel, J.; Vuković-Gačić, B.; Kolarević, S.; Gačić, Z.; Kračun-Kolarević, M.; Kostić, J.; Aborgiba, M.; Farnleitner, A.; Reischer, G.; Linke, R.; Paunović, M.; Ogrinc, N. Determination of the sources of nitrate and the microbiological sources of pollution in the Sava River Basin. *Science of The Total Environment*. 2016, 573, 1460-1471.

WHO, World Health Organization, "La salud en la cooperación al desarrollo y la acción humanitaria", In. *La salud en el mundo*, 2018, 17-28.

Zamparas, M.;I Gavriil, G.; Coutelieris, F.A.; Zacharias, L. A theoretical and experimental study on the P-adsorption capacity of Phoslock TM. *Applied Surface Science*, 2015.