

Recuperación de fósforo de aguas residuales

Treball realitzat per:

Oriol Segura Morera

Dirigit per:

Jaume Puigagut Juarez

Joan Garcia Serrano

Màster en:

Enginyeria Civil

Barcelona, 15/09/2021

Departament d'Enginyeria Civil i Ambiental

TREBALL FINAL DE MÀSTER

Página en Blanco

DEDICATORIA

A mi padre, Antonio Segura

Página en Blanco

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Jaume Puigagut Juarez y Dr. Joan Garcia Serrano por haberme guiado a lo largo de la realización de este trabajo y por su consejo tanto de carácter académico como personal.

A los profesores, personal administrativo y demás trabajadores de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de Barcelona.

A todos los compañeros y amigos que se cruzaron a lo largo de esta etapa.

Página en Blanco

RESUMEN

El fósforo es un recurso limitado, muy valioso y necesario para el desarrollo de vida en nuestro planeta. Los elevados vertidos incontrolados que se llevan realizando desde hace años y al ritmo de extracción que se lleva en la actualidad, se considera que a corto plazo habrá graves problemas medioambientales y de abastecimiento a nivel global.

Teniendo en cuenta dicha problemática y que el fósforo es un elemento esencial para nuestra sociedad actual como el hecho de que es un componente importante en las aguas residuales de origen doméstico y agrícola, es necesaria la investigación de nuevas tecnologías, económicamente y técnicamente viables, para reciclar dicho elemento y favorecer a una economía circular que tendría un gran impacto positivo tanto a nivel económico como medioambiental.

Actualmente, los métodos más utilizados para la eliminación y/o recuperación de fósforo consisten en la precipitación, cristalización y adsorción, siendo este último el objeto de estudio de este trabajo.

Esta tesina tiene como objetivo la prospección de la capacidad que tienen los sistemas naturales de recuperar y reutilizar el fósforo para el uso agrícola, realizando diferentes estudios de cinética y adsorción con diferentes subproductos industriales para verificar su potencial en un medio más complejo. Se ha realizado una revisión bibliográfica del estado del tema junto con diferentes experimentos con varias metodologías para evaluar la capacidad de adsorción de fósforo de cada uno de los subproductos industriales. Además, se ha propuesto tanto el uso de tecnologías más avanzadas para estudiar de manera más precisa la cinética de adsorción de dichos materiales en casos reales como posibles tecnologías alternativas para concentrar dicho fósforo para una mayor eficiencia de recuperación.

La idea principal del trabajo es poder extrapolar estos sistemas de adsorción de fósforo a sistemas naturales de tratamientos de agua residual, como serían los humedales construidos.

Página en Blanco

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ESTADO DEL ARTE. RECUPERACIÓN DE FÓSFORO	4
2.1. Situación actual del fósforo	4
2.1.1. Reservas mundiales de roca fosfática	4
2.1.2. Demanda de roca fosfática. El mercado global	8
2.1.3. Posición de la Unión Europea en el mercado	9
2.1.3.1. Situación de dependencia	9
2.1.3.2. El problema del Cadmio	10
2.1.4. Medidas adoptadas para la recuperación de fósforo	11
2.2. Tratamientos de agua residual.....	12
2.2.1. Sistemas convencionales de tratamiento de agua residual	13
2.2.2. Sistemas naturales de tratamiento de agua residual.....	16
2.2.3. Ciclo del fósforo	17
2.2.4. Ciclo del nitrógeno	19
2.2.5. Procesos de eliminación de fósforo	20
2.3. Tecnologías existentes para la recuperación de fosfatos.....	21
2.3.1. Humedales naturales de asimilación.....	22
2.3.2. Humedales construidos.....	24
2.3.3. Wetlacture.....	25
2.4. Principales técnicas de recuperación de fosfatos.....	25
2.4.1. Precipitación química	25
2.4.2. Cristalización.....	26
2.4.3. Adsorción.....	27
2.4.3.1. Tipos de adsorción.....	28
2.4.3.2. Equilibrio de adsorción y isothermas	29
2.4.3.3. Adsorbentes	30
2.4.3.4. Tipos de adsorbentes utilizados y parámetros que afectan.....	31
2.4.3.4.1. Materiales naturales.....	31
2.4.3.4.2. Zeolitas	31
2.4.3.4.3. Materiales férricos.....	32
2.4.3.4.4. Óxidos metálicos	32
2.4.3.5. Cinética de adsorción.....	32
2.4.3.6. Isothermas de Langmuir	32
2.4.3.7. Isothermas de Freundlich.....	34
2.5. Tecnologías avanzadas para la adsorción de fósforo	34
2.5.1. Ensayos de columnas para la adsorción de fosfatos	34
2.5.1.1. Adsorción dinámica de columnas.....	34
2.5.1.2. Curvas de ruptura.....	35
2.6. Caracterización de efluentes agrícolas	37
2.7. Tecnologías alternativas para la adsorción y/o concentración de fosfatos.....	38
2.7.1. Membranas de ósmosis inversa	39
2.7.2. Membranas de ósmosis directa.....	40
3. OBJETIVOS.....	44
4. MATERIALES Y MÉTODOS	46
4.1. Subproductos industriales	46
4.1.1. Escorias de acero	46
4.1.2. Cenizas volantes	48
4.1.3. Biochar.....	49

4.1.3.1.	Producción de biochar	51
4.2.	Análisis de la concentración de fósforo de los subproductos. Procedimiento experimental.....	54
4.2.1.	Método del ácido ascórbico	54
4.2.1.1.	Material y equipos	55
4.2.1.2.	Preparación del reactivo combinado.....	55
4.2.1.3.	Medida de las absorbancias para efectuar la recata de calibrado	56
4.2.1.4.	Recta de calibrado	57
4.2.1.5.	Medida de las muestras. Isotermas de adsorción de fósforo.	58
4.3.	Análisis de la composición de los subproductos	59
4.3.1.	Composición de las escorias de acero	59
4.3.2.	Composición de las cenizas volantes.....	59
4.3.3.	Composición de los biochar	60
5.	RESULTADOS	62
5.1.	Los subproductos industriales y la adsorción de fósforo.....	62
5.1.1.	Evaluación del mejor subproducto	62
5.1.1.1.	Escorias de acero EAF.....	62
5.1.1.2.	Cenizas volantes	63
5.1.1.3.	Biochar PG	64
5.1.1.4.	Biochar QL	65
5.1.2.	Isotermas de adsorción. Modelización	65
5.1.2.1.	Escorias de acero EAF.....	66
5.1.2.2.	Cenizas volantes	67
5.1.2.3.	Biochar PG	69
6.	DISCUSIÓN	72
6.1.	El mejor subproducto industrial.....	72
6.2.	Isotermas de adsorción	72
6.3.	Composición de los subproductos.....	73
6.4.	Concentraciones óptimas de los subproductos	73
7.	CONCLUSIONES.....	76
8.	PRESPECTIVAS DE FUTURO.....	78
9.	REFERENCIAS.....	80

Página en Blanco

FIGURAS

Figura 2.1: Reservas mundiales de roca fosfática, en miles de millones de toneladas de roca (CRU Consulting, 2018).....	5
Figura 2.2: Recursos y reservas mundiales de roca fosfática identificadas durante el período 2008-2017. Reservas expresadas en millones de toneladas de roca. Elaboración propia. (Fuente: <i>mineral information. USGS. www.usgs.gov</i>).....	7
Figura 2.3: <i>Phosphorous peak curve</i> , que muestra como de forma similar al petróleo, es probable que las reservas mundiales de fósforo alcancen un punto máximo y justo después la producción disminuya significativamente. (<i>Jasinski, 2006; European Fertilizer Manufacturers Association, 2000</i>).....	8
Figura 2.4: Esquema simplificado del ciclo de vida del fósforo. Elaboración propia.....	11
Figura 2.5: Esquema de una EDAR para el tratamiento de agua residual donde se pueden observar los distintos procesos y operaciones (Fuente: Edar Bens. <i>www.edarbens.es</i>).....	13
Figura 2.6: Esquemas simplificados del ciclo del fósforo en el suelo y en humedales (Kadlec and Knight, 1996).....	19
Figura 2.7: Esquema simplificado del ciclo del nitrógeno en humedales (Kadlec and Knight, 1996).....	20
Figura 2.8: Localizaciones de humedales de asimilación en la costa de Louisiana (Altamira, 2021).....	22
Figura 2.9: Eficiencia de eliminación de nitrógeno y fósforo total en función de la tasa de carga en los humedales de Louisiana que reciben aguas municipales tratadas de forma secundaria, aguas pluviales o aguas desviadas del río Misisipi (Hunter et al., 2018).....	23
Figura 2.10: Isotermas de adsorción (Rueda, 2010).....	28
Figura 2.11: Isotermas de adsorción de Langmuir y Freudnlich (Illana, 2014).....	30
Figura 2.12: Curva de ruptura típica de una adsorción (Mc Cabe, 1998).....	36

Figura 2.13: Concentraciones de fósforo y eficiencias de eliminación de efluentes agrícolas tratados con humedales construidos en diferentes épocas del año (Lu, 2009).....	38
Figura 2.14: Concentración de fosfatos en membranas OI en función de la concentración del caudal de entrada, y la tasa de recuperación de fósforo (Badruzzaman et al., 2007).....	40
Figura 2.15: Esquema comparativo del proceso de ósmosis directa y ósmosis inversa (Fuente: Universidad Tecnológica de Nanyang, Singapur).....	41
Figura 2.16: Esquema del proceso de ósmosis directa (Font, 2014).....	42
Figura 4.1: Esquema de la producción de cenizas volantes, escorias y residuos (Moreno, 2002).....	48
Figura 4.2: Principales usos de las cenizas volantes en Europa durante el año 1999 (ECOBA, 2001).....	49
Figura 4.3: Esquema del ciclo del carbono con y sin la aplicación del <i>biochar</i> en suelos (Fuente: web de la <i>Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization CSIRO</i>).....	51
Figura 4.4: Diagrama de producción del <i>biochar</i> (Albenza, 2011).....	52
Figura 4.5: Recta de calibrado de referencia.....	57
Figura 5.1: Isoterma de Langmuir de las escorias de acero.....	66
Figura 5.2: Isoterma de Freundlich de las escorias de acero.....	66
Figura 5.3: Análisis comparativo de las isotermas de las escorias de acero.....	67
Figura 5.4: Isoterma de Langmuir de las cenizas volantes.....	67
Figura 5.5: Isoterma de Freundlich de las cenizas volantes.....	68
Figura 5.6: Análisis comparativo de las isotermas de las cenizas volantes.....	68
Figura 5.7: Isoterma de Langmuir del <i>biochar</i> PG.....	69
Figura 5.8: Isoterma de Freundlich del <i>biochar</i> PG.....	69
Figura 5.9: Análisis comparativo de las isotermas del <i>biochar</i> PG.....	70

Página en Blanco

TABLAS

Tabla I: Recursos y reservas de roca fosfática, 2008-2017, en millones de toneladas de roca. (Fuente: <i>mineral information. USGS. www.usgs.gov</i>).....	6
Tabla II: Ventajas y inconvenientes del uso de sistemas convencionales para el tratamiento de aguas residuales.....	15
Tabla III: Parámetros obtenidos a partir de la curva de ruptura.....	36
Tabla IV: Composición química de las escorias negras de <i>Global Steel Wire S.A. GSW</i> (CEDEX, 2005).....	47
Tabla V: Propiedades físicas de las cenizas volantes (Moreno, 2002).....	49
Tabla VI: Características de los <i>biochars</i> utilizados (Elaboración propia).....	54
Tabla VII: Orden y proporciones de los reactivos.	56
Tabla VIII: Absorbancia de cada muestra mediante espectrofotómetro con longitud de onda de 880 nm.....	57
Tabla IX: Composición química de las escorias de acero (expresados en % de masa).....	59
Tabla X: Composición química de las cenizas volantes (expresados en % de masa).....	59
Tabla XI: Composición química del <i>biochar</i> PG y QL (expresado en mg/kg).....	60
Tabla XII: Concentraciones y absorbancia obtenidas de las escorias de acero EAF de granulometría 5-10 mm.....	62
Tabla XIII: Concentraciones y absorbancia obtenidas de las cenizas volantes.....	63
Tabla XIV: Concentraciones y absorbancia obtenidas del <i>biochar</i> PG.....	64
Tabla XV: Concentraciones y absorbancia obtenidas del <i>biochar</i> QL con granulometría 0-5 mm y 5-10 mm, respectivamente.	65
Tabla XVI: Capacidad de adsorción máxima de los diferentes subproductos.....	72

Página en Blanco

1. INTRODUCCIÓN

El fósforo es uno de los recursos más preciados en la actualidad y un elemento esencial e imprescindible para el desarrollo de la vida en la Tierra. En la naturaleza el fósforo se encuentra principalmente en minas y en pequeñas cantidades en océanos y ríos, y aunque posee múltiples usos, también es esencial para el buen funcionamiento del cuerpo humano ya que algunos de sus órganos lo necesitan para realizar sus funciones básicas. Es el segundo nutriente más abundante en nuestro organismo después del calcio y representa más del 20% del total de minerales de nuestro cuerpo. Cerca del 80% se encuentra en los dientes y huesos, y sus funciones principales son las siguientes (Martínez, 2011):

- Formación de huesos y dientes.
- Formación de los fosfolípidos.
- Transformación de alimentos en energía.
- Participación en funciones metabólicas del sistema nervioso y del cerebro.
- Formación del ATP (adenosina trifosfato), un tipo de energía en los músculos.
- Interviene en la formación de varias enzimas.
- Interviene en el equilibrio del pH en la sangre.

El fósforo también se encuentra en la formulación de compuestos indispensables y necesarios para la sociedad humana actual como son jabones y detergentes o los fertilizantes y abonos para la agricultura, cuya base son el Nitrógeno, Fósforo y Potasio, y que su uso supone más del 80% del total de fósforo empleado en la actualidad (Sweet, 2001).

En la naturaleza existe en cantidades abundantes, pero ha empezado a ser una preocupación debido al aumento de la demanda, el uso incontrolado que se ha hecho de él y que sus reservas mundiales son finitas. Muchas estimaciones pronostican que sus reservas no durarán más de 100 años, por lo que resulta imprescindible encontrar métodos para su recuperación y posterior reutilización.

La mayor parte de dicho elemento se encuentra en minas naturales repartidas por todo el mundo, principalmente en Estados Unidos, Sudáfrica, Marruecos y China, donde su producción corresponde al 83% de las reservas mundiales. El país con las reservas más abundantes es Marruecos, donde se localiza más del 50% de las reservas totales. Las reservas de Estados Unidos y China suman un 20%, correspondiendo el resto a Sudáfrica (Peterson, 2009). Además, el fósforo también puede encontrarse en el suelo en formas combinadas como son los compuestos salinos (fosfatos de amonio) o compuestos complejos (hidroxiapatita y estruvita), que proporcionan a las plantas que producen alimento los nutrientes necesarios para poder crecer.

Su mayor problema viene derivado de su utilización ya que su residuo deviene en un contaminante importante en las aguas residuales donde hasta hace muy poco tiempo no se había intentado recuperar, siendo este vertido en exceso. Dicho hecho, a parte de suponer un desaprovechamiento del mineral comporta una serie de problemas ambientales trascendentes.

En la actualidad, el objetivo principal es recuperar dicho fósforo para poder reutilizarlo de nuevo en la agricultura y así promover una economía circular que supondría un gran avance, tanto económico como ambiental. Esto podría asegurar que los recursos naturales de las minas no se agotaran con tanta rapidez como se prevé y además prevendría de ciertos problemas ambientales graves a largo plazo.

En dicho contexto, este trabajo trata de hacer una revisión bibliográfica del estado del tema, hacer una prospección y proponer alternativas viables sobre la recuperación de dicho elemento en aguas residuales a partir de una serie de experimentos de absorción de fósforo con diferentes subproductos industriales de gran interés por su procedencia de otros servicios y procesos, y que se pueden extrapolar a sistemas naturales de tratamiento de aguas.

Página en Blanco

2. ESTADO DEL ARTE. RECUPERACIÓN DE FÓSFORO

Teniendo en cuenta que aproximadamente un 17% del fósforo introducido en el sistema a través de la explotación de roca fosfática acaba en las aguas residuales, la mayoría de estudios están orientados a la recuperación de fósforo en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR).

Actualmente, se está investigando la posibilidad de extraer el fósforo mediante el sistema de eliminación biológica de fósforo y posterior recuperación por cristalización, aunque estas soluciones no son todavía económicamente viables y tienen el inconveniente que no es posible reutilizar el precipitado final como fertilizante para uso agrícola.

2.1. Situación actual del fósforo

Hoy en día, el fósforo se obtiene principalmente de las minas de roca fosfática y se combina en fertilizantes minerales con ácido sulfúrico, nitrógeno y potasio. El fósforo es un ingrediente esencial para la producción y cultivo de alimentos, y se prevé que su suministro a nivel mundial podría llevar a un agotamiento de las reservas existentes en los próximos 50-100 años a causa de un aumento de la demanda de alimentos a nivel mundial. La industria de fertilizantes reconoce que la cantidad de las reservas está disminuyendo año tras año, y el coste de extracción, procesamiento y envío está aumentando. Es por eso que se necesita un uso más eficiente de los recursos, la introducción de las alternativas y la recuperación del recurso después de su uso (Cordell, 2009).

2.1.1. Reservas mundiales de roca fosfática

Los depósitos de fosfato sedimentario que se formaron por el proceso de sedimentación, son la clase más común de roca fosfórica e incluyen los depósitos en China, África del Norte, Norteamérica y Oriente Medio (figura 1.1). Generalmente, los depósitos de fosfato sedimentario aparecen como lechos horizontales junto con piedra caliza, margas y arcillas.



Figura 2.1: Reservas mundiales de roca fosfática, en miles de millones de toneladas de roca (CRU Consulting, 2018).

La disponibilidad de la roca fosfática se expresa en reservas o recursos. Se usa sobre todo el término de reserva, haciendo referencia a la cantidad de roca que se puede extraer de la minería de manera económicamente rentable utilizando la tecnología disponible. Se estima que los recursos mundiales de roca fosfática superan los 300.000 millones de toneladas (U.S. Geological Survey, 2016). En la actualidad, las reservas mundiales de roca fosfática se estiman aproximadamente en 70.000 millones de toneladas y son revisadas anualmente en base a los estudios de viabilidad de explotación de yacimientos identificados (tabla I y figura 2.1).

Esto representa un crecimiento del 5% entre 2008 y 2017, un aumento absoluto de 23.000 millones de toneladas. Según el USGS, Marruecos cuenta con unas reservas estimadas de 50.000 millones de toneladas, casi tres cuartas partes del total. La siguiente región más grande es China, con casi un 5% de las reservas mundiales, seguido de Argelia en tercer puesto.

Tabla II: Recursos y reservas de roca fosfática, 2008-2017, en millones de toneladas de roca. (Fuente: *mineral information. USGS. www.usg.gov*).

Reservas	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Marruecos y Sahara Occidental	5.700	5.700	50.000	50.000	50.000	50.000	50.000	50.000	50.000	50.000
China	4.100	3.700	3.700	3.700	3.700	3.700	3.700	3.700	3.100	3.300
Argelia			2.200	2.200	2.200	2.200	2.200	2.200	2.200	2.200
Siría	100	100	1.800	1.800	1.800	1.800	1.800	1.800	1.800	1.800
Brasil	260	260	340	310	270	270	270	320	320	1.700
Sudáfrica	1.500	1.500	1.500	1.500	1.500	1.500	1.500	1.500	1.500	1.500
Arabia Saudita					750	211	211	960	680	1.400
Egipto	100	100	100	100	100	100	715	1.200	1.200	1.300
Jordania	900	1.500	1.500	1.500	1.500	1.300	1.300	1.300	1.200	1.300
Australia	82	82	82	250	490	870	1.030	1.000	1.100	1.100
EEUU	1.200	1.100	1.400	1.400	1.400	1.100	1.100	1.100	1.100	1.000
Finlandia										1.000
Rusia	200	200	1.300	1.300	1.300	1.300	1.300	1.300	1.300	700
Perú				240	820	820	820	820	820	400
Kazajistán						260	260	260	260	260
Túnez	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Israel	180	180	180	180	180	130	130	130	130	74
India				6	6	35	35	65	65	65
Senegal	50	80	180	180	180	50	50	50	50	50
México				30	30	30	30	30	30	30
Togo	30	60	60	60	60	30	30	30	30	30
Vietnam							30	30	30	30
Canadá	25	15	5	2	2	2	76			
Irak				5.800	460	430	430	430		
Resto del mundo	890	950	620	500	390	520	300	380	810	900
Total mundial	15.417	15.627	65.067	71.158	67.238	66.758	67.417	68.705	67.825	70.239

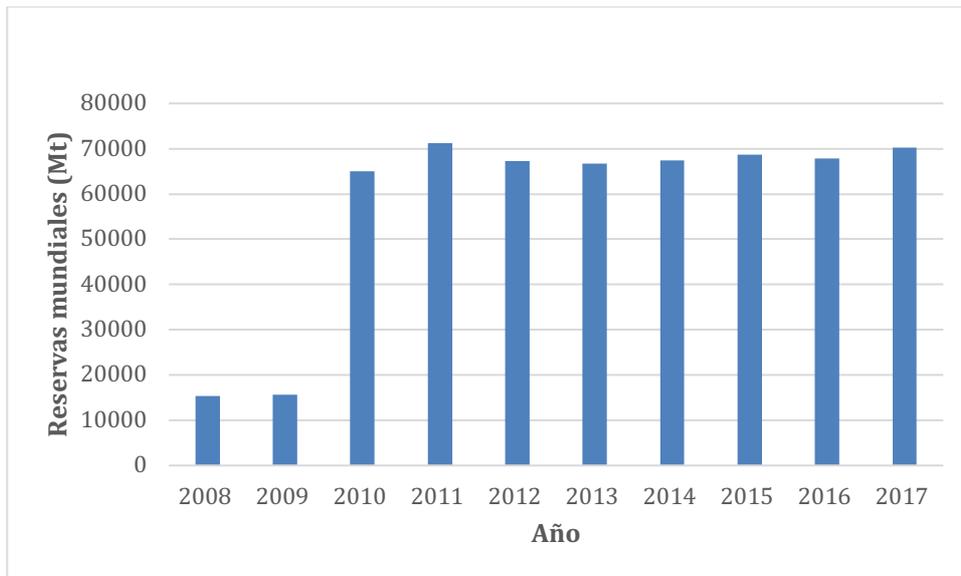


Figura 2.2: Recursos y reservas mundiales de roca fosfática identificadas durante el período 2008-2017. Reservas expresadas en millones de toneladas de roca. Elaboración propia. (Fuente: *mineral information. USGS. www.usgs.gov*).

Algunos estudios afirman que las reservas de la roca fosfática son limitadas, lo que implica que en algún punto la producción de fosforo alcanzará un máximo irreversible y después decaerá a pesar del aumento de la demanda. A este máximo en la literatura se lo conoce como *phosphorus peak* y según algunos cálculos basados en las reservas actuales y la velocidad de extracción, se indica que se alcanzará dicho máximo en el año 2033 (figura 2.3). Aunque algunas revisiones recientes de las reservas de roca fosfática lo alejan a más allá del 2050.

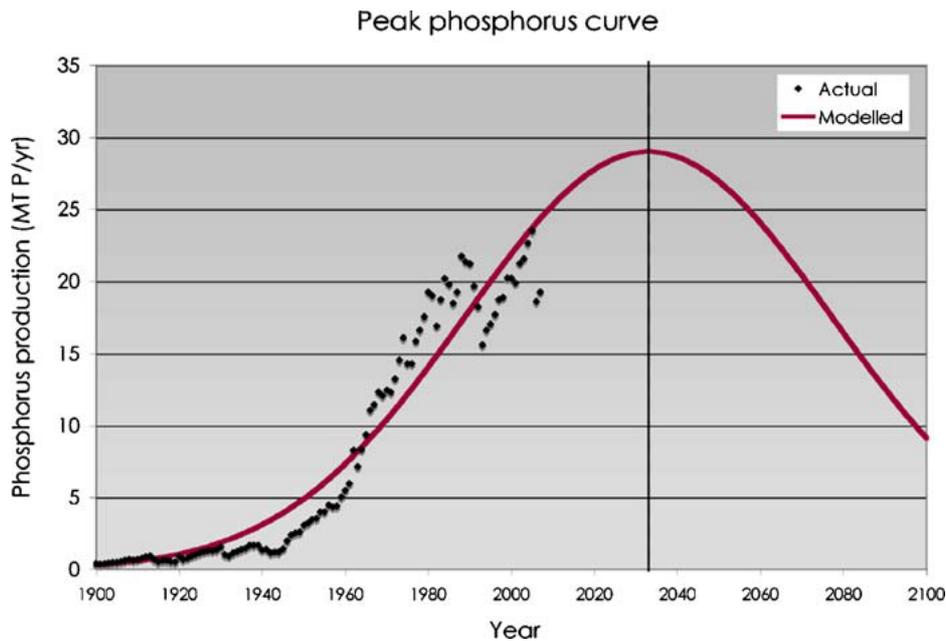


Figura 2.3: *Phosphorous peak curve*, que muestra como de forma similar al petróleo, es probable que las reservas mundiales de fósforo alcancen un punto máximo y justo después la producción disminuya significativamente. (Jasinski, 2006; European Fertilizer Manufacturers Association, 2000).

2.1.2. Demanda de roca fosfática. El mercado global

En el mercado global de la roca fosfática se observan diferentes indicadores preocupantes que amenazan la seguridad de suministro futuro de dicho recurso para la Unión Europea. Los cuatro principales son: el económico, oferta y demanda junto con la evolución de precios, el estratégico tanto de la industria como de los países, el geopolítico, sobre todo debido a la inestabilidad en algunas zonas, y finalmente el técnico y ambiental.

En lo que se refiere a la evolución de los precios, se ha podido observar que la roca fosfática hasta el año 2007 se mantenía a precios bajos y estables entorno a los 50-60 \$/Tm. Sin embargo, en 2008 el aumento de la demanda de fertilizantes hizo que la roca fosfática sufriera una fuerte subida de precios hasta superar los 300 \$/Tm, y aunque en 2009 tuviera una bajada de la demanda hasta los 120 \$/Tm, los expertos creen que los precios se seguirán manteniendo altos o incluso crecerán.

El incremento de la demanda está generando políticas proteccionistas transformando productores en importadores. China declaró el fósforo como recurso de importancia estratégica y aplica tasas a las exportaciones para blindar su mercado interno, Estados

Unidos limitó sus importaciones en 2008 a un 3% por el aumento de precios y Israel estudia poner límites a sus exportaciones.

Entre los países productores de roca fosfática se prevé que para 2030, Marruecos aumente su peso en el mercado global hasta alcanzar un 80 o 90% del total de las exportaciones mundiales. En la industria ya existe una clara tendencia al oligopolio. Además, el sector presenta una clara tendencia a crear estructuras para controlar todo el proceso, desde la extracción hasta la fabricación final de fertilizantes u otros productos.

En cuanto a la situación geopolítica global, también va a tener un gran impacto en el futuro sobre la seguridad del suministro. Especialmente en países del África Occidental y Oriente Medio, que es donde más reservas del recurso hay identificadas.

2.1.3. Posición de la Unión Europea en el mercado

2.1.3.1. Situación de dependencia

En la Unión Europea existen yacimientos de roca fosfática muy escasos. Desde 1983 en Europa solo se explotan vetas del mineral en Finlandia y Suecia, con una producción realmente baja. Se puede asumir que esta situación genera una absoluta dependencia del mercado libre. Las tendencias explicadas anteriormente sobre el aumento de precios, el oligopolio, la organización de grandes compañías, la posición de monopolio que va a encabezar Marruecos en el mercado global, la inestabilidad política de los países que producen el recurso y los problemas técnicos derivados de las impurezas por cadmio del mineral que se explicarán más adelante, generan una gran incertidumbre sobre la seguridad de suministro en Europa a medio y largo plazo.

Ante dicha dependencia, la estrategia de la Unión Europea en relación a este recurso es; la búsqueda de sustitutos en las aplicaciones en las que se utiliza el fósforo, la racionalización y optimización, y por último la recuperación para su posterior reutilización. Además de hacer un gran esfuerzo para fortalecer las relaciones comerciales con los países que producen el mineral, para asegurarse el suministro en un futuro.

2.1.3.2. El problema del Cadmio

El Cadmio es un mineral que se encuentra sobre todo en yacimientos de roca fosfática de Marruecos. El procesado de la roca fosfática y la fabricación de fertilizantes no lo elimina, y su aplicación al suelo agrícola puede suponer la contaminación de dicho suelo y acuíferos. Esto supone un grave problema, no sólo en cuestiones sanitarios o medioambientales, sino también políticas y comerciales.

Existe un interés en introducir unos límites máximos de Cadmio en los fertilizantes en Europa. En 2003 se hizo una consulta sobre esta propuesta a los diferentes actores del sector como empresas mineras, industria química, agricultores y expertos de la salud. Los países cuyos yacimientos están libres de Cadmio como Finlandia y Rusia se mostraron favorables mientras que los países como Marruecos cuyos yacimientos si que contienen dicho elemento se opusieron contundentemente.

Debido a la dependencia del exterior, Europa no tiene una posición fuerte a la hora de aplicar ciertos límites normativos en los fertilizantes que se importante, pero a su vez debe proteger sus suelos de la contaminación. Esto provoca que el equilibrio normativo y comercial sea complicado y aplicar normas muy restrictivas podría llevar a deteriorar relaciones comerciales con Marruecos.

Una de las posibles soluciones a este problema podría ser el desarrollo de tecnologías de eliminación de Cadmio para la fabricación de fertilizantes, pero esto podría llevar a un aumento del coste de producción del proceso en un 5 o 10% además de tener un nuevo problema derivado de la gestión de residuos. Para la implantación de esta solución técnica, Europa tendría que colaborar con los países productores en la investigación y transferencia de dicha tecnología.

Por ese motivo es tan importante encontrar alternativas a este problema como pueden ser tecnologías que permitan la recuperación y reutilización de fósforo libre de Cadmio para no depender de los países productores como Marruecos.

2.1.4. Medidas adoptadas para la recuperación de fósforo

El desarrollo de nuevas tecnologías para la recuperación y reutilización de fósforo al final de su ciclo van focalizadas a la optimización del uso y sostenibilidad futura de dicho recurso (figura 2.4).

Ante la inestabilidad que supone un mercado global de fósforo con precios elevados y mayor competencia, la reducción de necesidades y la recuperación de fósforo son las alternativas más viables que tiene Europa. Algunos países han adoptado por poner objetivos mínimos de recuperación de fósforo y, por ejemplo, en Holanda la escena política, social y empresarial de los sectores industriales, agrícolas y del agua han alcanzado un acuerdo para poner en marcha un mercado interno de fósforo proveniente de métodos de recuperación. Estas tendencias sobre la sostenibilidad y reciclaje del fósforo se están desarrollando sobre todo en países del Norte de Europa.

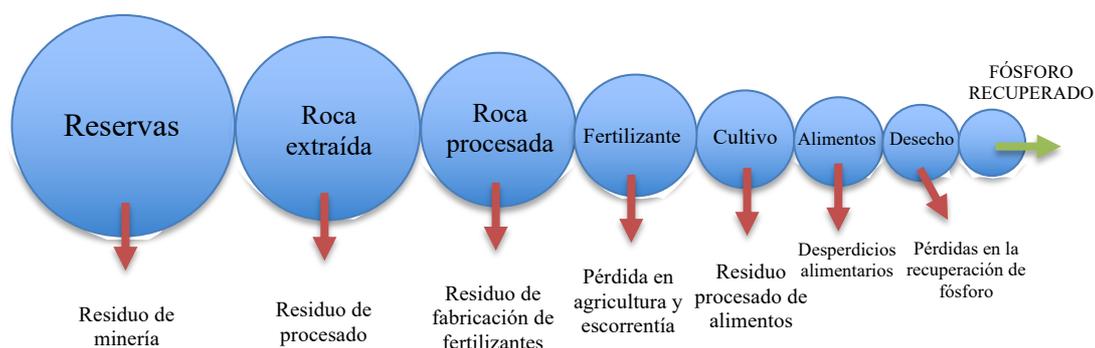


Figura 2.4: Esquema simplificado del ciclo de vida del fósforo. Elaboración propia.

Una de las formas más simples de recuperación del mineral es el uso de estiércol como enmienda orgánica en la agricultura. Es un método muy extendido y que permite reponer un alto porcentaje de fósforo en los suelos agrícolas.

Otro método de recuperación de fósforo es la aplicación en agricultura de lodos de depuradora. Esta técnica genera cierta controversia en países del Norte de Europa y en España ha primado como destino final su utilización agrícola (aprox. el 80%). Otro destino de menor importancia es el uso de los lodos en suelos no agrícolas. Algunos países incluso han prohibido esta práctica alegando razones medioambientales y de

sanidad alimentaria. Por otro lado, en muchos países la solución que se les ha dado a los lodos ha sido la incineración.

Actualmente, en los países donde prima la incineración como solución adoptada para la gestión de fangos, se están llevando a cabo investigaciones para la recuperación de fósforo a partir de las cenizas residuales fruto de la incineración. En otros países se está investigando a posibilidad de extraer el fósforo de las EDAR mediante sistemas de eliminación biológica de fósforo y posterior recuperación de fosfato por cristalización, aunque estas soluciones no son todavía económicamente viables.

2.2. Tratamientos de agua residual

Se han diseñado y puesto en funcionamiento plantas de tratamientos de agua residual para eliminar los distintos contaminantes que componen las aguas residuales y evaluar su calidad. Estos sistemas realizan una serie de tratamientos físicos, químicos y biológicos y evalúan los distintos parámetros del agua como (Martínez, 2011):

- Sólidos suspendidos totales (SST): se consideran como la cantidad de residuos retenidos en un filtro de fibra de vidrio con un tamaño de poro de 0.45 micras y hace referencia a partículas de material que se mantiene en suspensión en las corrientes de agua superficial y/o residual.
- Demanda química de oxígeno (DQO): se define como cualquier sustancia tanto orgánica como inorgánica susceptible de ser oxidada, mediante un oxidante fuerte.
- Demanda bioquímica de oxígeno a 5 días (DBO_5): se define como la cantidad de materia orgánica fácilmente biodegradable durante 5 días i a 20°C. Corresponde a la cantidad de oxígeno necesario para oxidar biológicamente la materia orgánica. La relación DQO/DBO_5 proporciona una indicación de la biodegradabilidad de las aguas residuales.
- Contenido de fósforo y nitrógeno (nutrientes): indican si las aguas residuales tienen la adecuada proporción de nutrientes para facilitar la degradación de la materia orgánica presente en las aguas residuales.
- Contenido de gérmenes: permite evaluar el peligro a la salud debido a la contaminación biológica.

- Metales pesados: su presencia en las aguas residuales puede ser contraproducentes para un tratamiento adecuado. Afectan a la biomasa encargada de la estabilización de la materia orgánica y es por ese motivo que su contenido ha de ser controlado.

2.2.1. Sistemas convencionales de tratamiento de agua residual

El tratamiento convencional de aguas residuales consiste en la aplicación y combinación de distintas operaciones físicas, químicas y biológicas para eliminar sólidos, materia orgánica y nutrientes de las aguas residuales tal y como se puede apreciar en la figura 2.5:

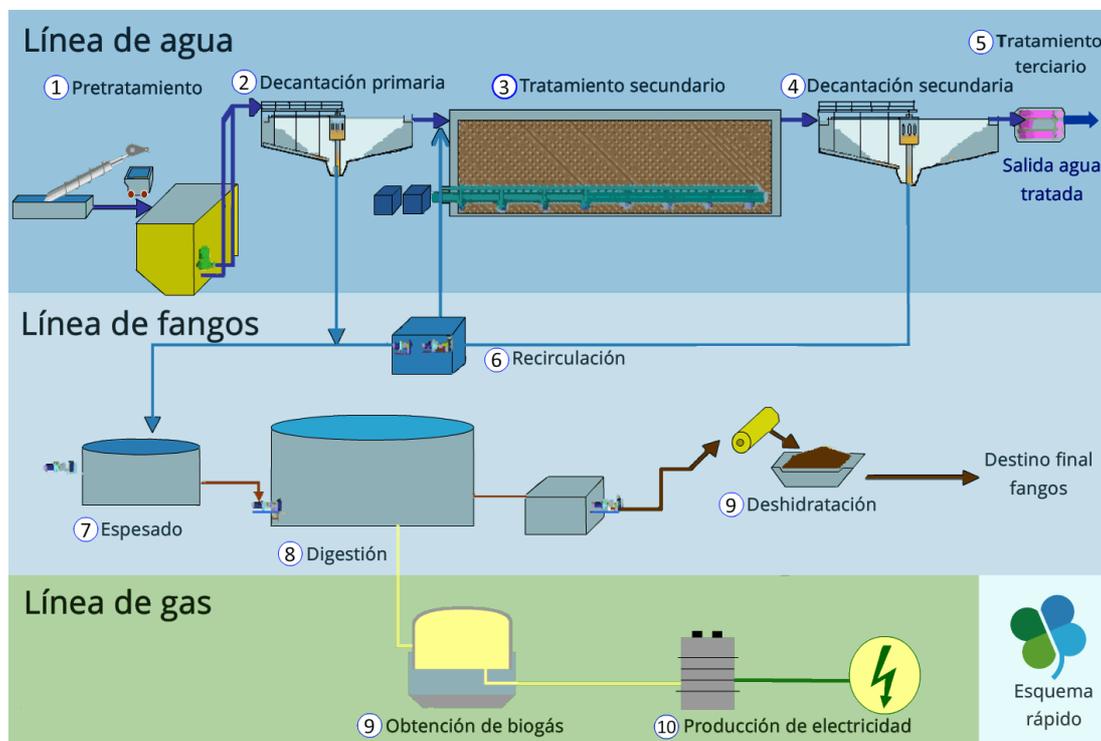


Figura 2.5: Esquema de una EDAR para el tratamiento de agua residual donde se pueden observar los distintos procesos y operaciones (Fuente: Edar Bens. www.edarbens.es).

Se definen también las diferentes etapas del tratamiento (Rojas, 2002):

1. Tratamiento preliminar

Está destinado al acondicionamiento de las aguas residuales con el objetivo de proteger las instalaciones, el funcionamiento de las obras de tratamiento y eliminar sensiblemente las condiciones indeseables relacionadas principalmente

con la apariencia estética de las plantas de tratamiento. Los objetivos de tratamiento de las unidades preliminares son eliminación de sólidos gruesos, desmenuzamiento de sólidos, eliminación de arenas y gravilla, eliminación de aceites y grasas y, por último, control de olor y mejoramiento del comportamiento hidráulico.

2. Tratamiento primario

Tiene como objetivo la remoción por medios físicos o mecánicos de una parte sustancial del material sedimentable o flotante. Es decir, el tratamiento primario es capaz de remover no solamente la materia que incomoda, sino también una fracción importante de la carga orgánica y que puede representar entre el 25% y el 40% de la DBO y entre el 50% y el 65% de los sólidos suspendidos. Los dispositivos más utilizados son los tanques de decantación.

3. Tratamiento secundario

La reducción de los compuestos orgánicos presente en el agua residual acondicionada previamente mediante tratamiento primario, se realiza exclusivamente por procesos biológicos. Este proceso reduce la materia orgánica finamente dividida y/o disuelta, en sólidos sedimentables floculentos que puede ser separados por sedimentación en tanques de decantación. Los procesos biológicos más utilizados son los lodos activados y filtros percoladores. Los tratamientos biológicos de esta categoría tienen una eficiencia de remoción de la DBO entre del 85% al 95%.

4. Tratamiento avanzado o terciario

Estos tratamientos tienen como objetivo complementar los procesos anteriormente indicados para lograr efluentes más puros, con una menor carga contaminante y que se puedan utilizar para diferentes usos como recarga de acuíferos, recreación, agua industrial, etc. Los compuestos comúnmente removidos son:

- a) Fosfatos y nitratos.
- b) Huevos y quistes de parásitos.
- c) Sustancias tenso activas.

- d) Algas.
- e) Bacterias y virus (desinfección).
- f) Radionúclidos.
- g) Sólidos totales y disueltos.
- h) Temperatura.

Los procesos de tratamiento de esta categoría están conformados por procesos físicos, químicos y biológicos.

5. Desinfección

Se emplea para reducir principalmente el contenido de bacterias, virus y quistes amebianos en las aguas residuales tratadas, previo a su disposición final. La desinfección consiste en la destrucción selectiva de los organismos causantes de enfermedades.

La desinfección se lleva a cabo mediante agentes químicos, físicos, mecánicos y radiación. De ellos el más utilizado es la desinfección química con cloro.

A continuación, se muestra una tabla con las ventajas y inconvenientes del uso de sistemas convencionales para el tratamiento de aguas residuales (Martínez, 2011):

Tabla III: Ventajas y inconvenientes del uso de sistemas convencionales para el tratamiento de aguas residuales.

Ventajas	Inconvenientes
<ul style="list-style-type: none"> - Ocupa poca superficie. - Produce pocos olores. - Proceso estable y poco sensible a cambios estacionales. - Eficiencia alta. 	<ul style="list-style-type: none"> - Coste energético y de construcción elevado - Necesidad de personal especializado. - Problemas de suministro de componentes. - Produce muchos lodos, que se han de deshidratar y gestionar. - El coste de depuración de aguas residuales es de 0.5970 €/m³.

2.2.2. Sistemas naturales de tratamiento de agua residual

Aparte de los sistemas de tratamientos de agua residual hechos por el hombre, existen alternativas naturales para dichas operaciones (Reynolds, 2002).

Dichos sistemas de depuración natural engloban aquellos procedimientos en los que el tratamiento principal es realizado por componentes del medio natural, sin que se utilicen en el proceso ningún tipo de aditivo químico. Los sistemas de tratamiento natural del agua se basan en la recreación de ecosistemas acuáticos y se usan cada vez más como una buena solución para el tratamiento de agua residual, especialmente en núcleos de población pequeña de menos de 2000 habitantes (Torrents i Pastor, 1999).

Estos sistemas tienen un coste energético, mantenimiento e impacto medioambiental muy bajo. Además, su funcionamiento permite un nivel de depuración igual o superior a los sistemas convencionales.

Favoreciendo las relaciones entre todos los seres vivos que integran su ecosistema se consigue un tratamiento, los productos del cuál son de fácil reutilización como, por ejemplo, lodos mineralizados que pueden usarse para la fertilización agrícola o materiales de construcción (Martínez, 2011).

En el caso de las plantas de tratamiento natural, se amplía el concepto del lagunaje con una serie de mejoras y sistemas relacionados con el fin de incrementar la diversidad biológica, crear ciclos cerrados y reciclar el agua, y completar la cadena trófica del humedal para conseguir unos niveles de tratamiento mejores con la posibilidad de reducir las necesidades del espacio, y a su vez dichas modificaciones permiten que los residuos sean perfectamente utilizados como recursos (Torrents i Pastor, 1999).

Como se verá más adelante, actualmente, también se trabaja en la implantación de sistemas más específicos como los humedales construidos.

A continuación, se enumeran algunos beneficios y características de los sistemas naturales de tratamiento de agua residual (Martínez, 2011):

- Bajo consumo energético: Por su funcionamiento no requieren la aportación externa de energía, ya que su funcionamiento se basa en la utilización de energías renovables pasivas: fotosíntesis, aireación del viento para aportar oxígeno en el agua y la gravedad.
- Alta calidad sanitaria del afluente: Esto es debido a la larga retención del agua en estos sistemas, hasta 50 días, y a la combinación de entrada de la luz ultravioleta, oscilaciones térmicas y cambios de pH en los que se ve sometida el agua en los diferentes elementos del sistema, y la degradación por otros microorganismos, lo que hace que se pueda prescindir de compuestos químicos.
- Bajo coste de funcionamiento: No necesita aporte de energía y se basa en la extracción, transporte o tratamiento de lodos de depuradora.
- Impacto ambiental nulo.
- Recreación de ecosistemas acuáticos con especies autóctonas y de alto valor ecológico.

En esta tesina se profundizará en un sistema natural en concreto, los humedales construidos.

2.2.3. Ciclo del fósforo

El ciclo del fósforo consiste en un ciclo biogeoquímico que ocurre en los ecosistemas con el objetivo de describir como se mueve dicho compuesto. Los organismos toman el elemento en forma de fosfatos. Tanto el suelo como los organismos vivos tienen interacción (vegetales, animales y humanos) y gran parte del fosfato también se arrastra a las aguas marítimas, siendo absorbido por aves, peces y algas. Destacar que la proporción del fósforo en la materia es de concentraciones pequeñas, pero juega un papel indispensable para la vida.

El ciclo biogeoquímico del fósforo tiene movilidad a lo largo y ancho de la biosfera. Esto abarca todos los ecosistemas, tanto de carácter terrestre como de carácter acuático. El ciclo se encarga de cubrir las necesidades celulares más importantes en cada organismo. Esto incluye procesos de fotosíntesis que llevan a cabo las plantas y, por lo tanto, como se verá más adelante, está relacionado con el ciclo del nitrógeno.

El fósforo es de gran interés en los procesos de depuración ya que es un nutriente limitante en los ecosistemas receptores. Esto quiere decir que se presenta en concentraciones inferiores y regula así la posibilidad de crecimiento de microorganismos.

Los sistemas naturales que reciben aguas residuales urbanas no suelen estar limitadas por el contenido de fósforo, pero es conveniente que la concentración de salida sea la menor posible para evitar proliferaciones de algas en los cursos de agua receptores. Las formas del fósforo más comunes son el fósforo orgánico y el fósforo soluble (ortofosfatos). Los procesos de transformación a los que están sometidos los compuestos del fósforo son las siguientes (Martínez, 2011):

- Mineralización del fósforo orgánico, que resulta de la liberación de fósforo soluble directamente asimilable por los microorganismos. El fósforo orgánico está en forma de ésteres fosfóricos y resulta fácilmente hidrolizable, porque una reincorporación al medio como un nutriente después de la muerte de los microorganismos es rápida y uniforme.
- Precipitación del fósforo como sales insolubles, que quedan inmovilizadas por los efectos de la actividad biológica en los sedimentos del fondo. La fracción más importante de este fósforo precipita en forma de fosfato cálcico y fosfato férrico.
- Asimilación de fósforo soluble en el crecimiento de algas y bacterias, con el que queda incorporado en su tejido celular y convertido en fósforo orgánico.

Los sedimentos retienen una fracción de lo que se pierde, alrededor del 10% de la concentración inicial de fósforo introducido en el sistema. Esto es favorable desde el punto de vista de eliminación de nutrientes, ya que contribuye a la reducción de riesgos de contaminación en las aguas receptores. Por otro lado, los sedimentos precipitan en el ciclo del fósforo en forma de sedimentación orgánica y microorganismos, y regeneración del fósforo soluble durante la degradación anaerobia de los lodos.

Debida a la facilidad con la que se genera el paso de fósforo orgánico a inorgánico, la fracción del orgánico suele estar entre un 2% y un 20% del total (Martínez, 2011).

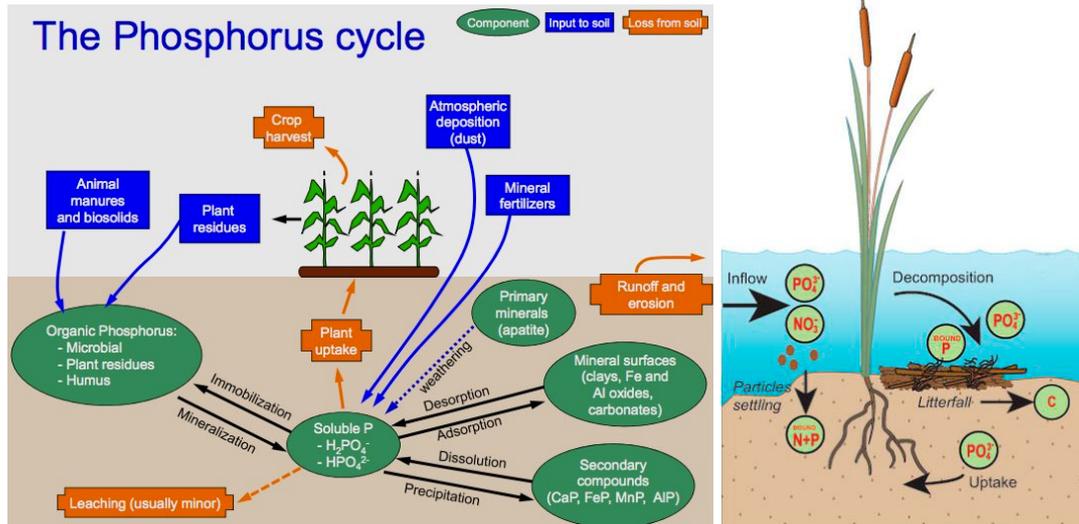


Figura 2.6: Esquemas simplificados del ciclo del fósforo en el suelo y en humedales (Kadlec and Knight, 1996).

2.2.4. Ciclo del nitrógeno

El nitrógeno entra en los humedales en forma orgánica y amoniacal. El agua residual urbana a veces lo tienen en forma oxidada, nitritos y nitratos, pero durante su tratamiento estas desaparecen. Los procesos que afectan a las diferentes formas del nitrógeno son las siguientes (Martínez, 2011):

- Mineralización o amonificación: Consiste en la transformación de nitrógeno orgánico en nitrógeno amoniacal. Los mecanismos responsables de esta transformación son la hidrólisis de la materia orgánica y la desamiación de los aminoácidos resultantes.
- Nitrificación: Es la oxidación del nitrógeno amoniacal hasta los nitritos y nitratos, llevada a cabo por las bacterias nitrificantes. Este proceso tiene lugar en un medio aeróbico, y tiene una gran importancia ya que el nitrato sirve como nutriente en el desarrollo de algunas algas. La nitrificación tiene dos etapas, la primera donde se generan los nitritos y la segunda donde los nitritos se oxidan en nitratos. La primera etapa es la mucho más lenta que la segunda y limita la velocidad del global del proceso. La concentración de nitritos se mantiene siempre baja en relación con la de nitratos. Además, los nitritos son poco estables y tienden a evolucionar hasta el producto final o bien son reducidos de nuevo para producir óxido nitroso (N_2O) o nitrógeno molecular (N_2).

- Desnitrificación: En condiciones anaerobias las formas oxidadas del nitrógeno, es decir, los nitritos y nitratos, son reducidos a N_2O y N_2 por las llamadas bacterias desnitrificantes. Como los productos finales de la desnitrificación son gases poco solubles, tienden a escaparse y a incorporarse a la atmosfera, por lo que este proceso se traduce en una perdida de nitrógeno.
- Asimilación por los microorganismos: Tanto el nitrógeno amoniacal como los nitratos puede ser utilizados por los microorganismos como nutrientes. De esta manera, se incorporan al tejido celular y vuelve a formar parte del nitrógeno orgánico presente en el medio.

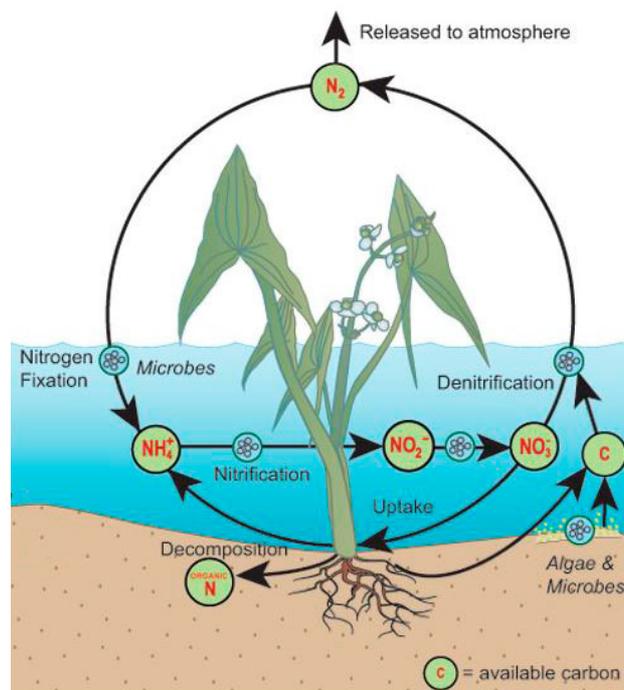


Figura 2.7: Esquema simplificado del ciclo del nitrógeno en humedales (Kadlec and Knight, 1996).

2.2.5. Procesos de eliminación de fósforo

Los métodos actualmente aplicados en estaciones depuradoras de aguas residuales para eliminar fósforo son (Pastor, 2016):

- Tratamientos biológicos: el fósforo es incorporado dentro de la biomasa y eliminado a través del fango. Es necesario una zona anaerobia dentro del proceso de fangos activados para alcanzar unos niveles de eliminación de fósforo permisibles.

- Tratamientos químicos: en diferentes puntos del proceso se añaden distintos agentes precipitantes (normalmente, cloruro férrico y otras sales metálicas) con lo que el fósforo es eliminado junto con el fango precipitado.
- Tratamientos químicos y biológicos combinados: generalmente se emplean para alcanzar unos mayores niveles de eliminación que empleando uno de los dos métodos aislados.
- Tratamientos terciarios: la adición de cal y la precipitación de fósforo generalmente se emplean para alcanzar límites muy restrictivos.

Estos procesos no reciclan el fósforo en un producto realmente utilizable, porque el fósforo es eliminado junto con otros productos residuales, algunos de los cuales son tóxicos. Los fosfatos no solubilizados son enterrados en vertederos después de la incineración de la materia orgánica o son usados como compost, si la instalación de tratamiento es capaz de eliminar los patógenos humanos y el resto de compuestos tóxicos.

Dado que se pretende recuperar el fosfato para reutilizarlo, son necesarias otras técnicas importantes de recuperación de fósforo que se explicarán con mayor detalle más adelante, como son la precipitación, la cristalización y la absorción (Lee, 2010).

2.3. Tecnologías existentes para la recuperación de fosfatos

El fósforo en las aguas agrícolas suele existir como partículas y disuelto, encontrándose con mayor frecuencia en forma de fosfato inorgánico (PO_4). Como el fosfato está en mayores cantidades que el fósforo en partículas, la investigación se centra en la eliminación de PO_4 de las aguas residuales (Erickson et al., 2017).

En este apartado se abordan las tecnologías existentes para la recuperación de fósforo de los efluentes agrícolas. Se centra en los humedales de dos tipos:

- a) Humedales naturales de asimilación: humedales naturales hidrológicamente alterados para controlar y mejorar la calidad del agua.
- b) Humedales construidos: sistemas de ingeniería diseñados para imitar los procesos naturales que involucran el tratamiento de aguas residuales.

Además, también se ofrece una breve introducción al concepto de *weltaculture* (que proviene de las palabras *wetlands* y *agriculture*), un enfoque de reciclaje de nutrientes aplicable a paisajes de todo el mundo.

2.3.1. Humedales naturales de asimilación

Un humedal natural de asimilación es un humedal no construido en el que se vierten afluentes no tóxicos, desinfectados y tratados de forma secundaria (Hunter et al., 2018). Debido a que su función principal es la de reducir los nutrientes y sedimentos, este sistema también funcionaría para caudales en el ámbito agrícola. En la costa de Louisiana, donde hay 13 de estos humedales, suelen ser humedales con zonas de bosque o un humedal emergente de agua dulce (figura 2.8). Estos humedales se han alterado hidrológicamente, por ejemplo, con diques, y la entrada del agua dulce o las inundaciones se han reducido. La descarga de corriente de agua dulce que contiene nutrientes y sedimentos en suspensión en estos humedales aumenta la productividad de la vegetación al mismo tiempo que reduce las concentraciones de nutrientes y sólidos en suspensión (Day et al., 2019).



Figura 2.8: Localizaciones de humedales de asimilación en la costa de Louisiana (Altamira, 2021).

Los humedales de asimilación pueden conseguir un tratamiento terciario sostenible de bajo coste ya que se reduce el nitrógeno y el fósforo de afluentes municipales

tratados previamente de forma secundaria (Hunter et al., 2019). El coste del tratamiento terciario es una de las grandes preocupaciones de la *U.S. Environmental Protection Agency* (USEPA) y cada vez exige límites más estrictos en los permisos de descarga de aguas en las plantas de tratamiento de aguas residuales. De las 105 principales instalaciones de tratamiento de aguas residuales de Louisiana, solo el 12% controla las concentraciones de nitrógeno y fósforo, en comparación un promedio del 57% en los 12 estados incluidos en el río Misisipi/Golfo de México. De las 26 instalaciones de tratamiento que monitorean las concentraciones de nitrógeno y las 28 que controlan las concentraciones de fósforo en Louisiana, 11 descargan el agua en humedales de asimilación (Hypoxia Task Force, 2019).

Para los sistemas de humedales de asimilación de Louisiana las concentraciones típicas para el total de nitrógeno y total de fósforo varían de 2 a 20 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{año}$ y de 0,40 a 3 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{año}$, respectivamente (Day et al., 2019). La eliminación total de fósforo del afluente en dichos humedales varió del 82% al 93% y la eliminación total de nitrógeno del 85% al 95%. Los humedales de asimilación, los humedales de aguas pluviales y los humedales costeros que reciben agua del río Misisipi muestran una eficiencia de eliminación decreciente al aumentar la carga de nutrientes tanto para el total de fosforo como para el total de nitrógeno (figura 2.9). Aunque dichos humedales aún no han sido usados específicamente para el tratamiento de drenaje agrícola, su potencial para la reducción de nutrientes podría aplicarse fácilmente a los campos agrícolas.

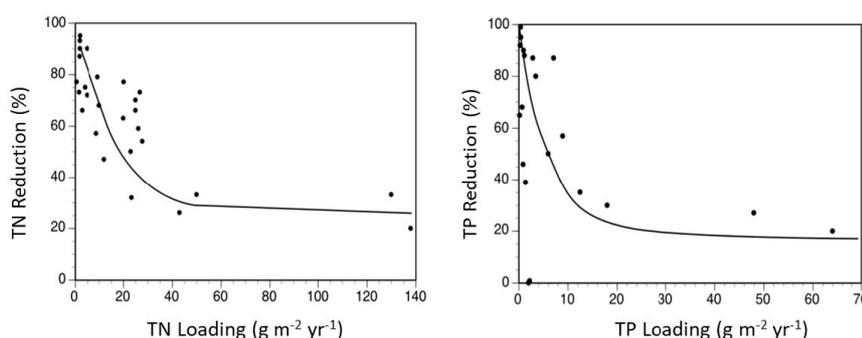


Figura 2.9: Eficiencia de eliminación de nitrógeno y fósforo total en función de la tasa de carga en los humedales de Louisiana que reciben aguas municipales tratadas de forma secundaria, aguas pluviales o aguas desviadas del río Misisipi (Hunter et al., 2018).

2.3.2. Humedales construidos

Los humedales construidos (HC) son sistemas artificiales de tratamiento de agua residual que utilizan procesos naturales que involucran la vegetación, el suelo y sus conjuntos microbianos para mejorar la calidad del agua. Es una zona de transición entre el campo agrícola y el flujo de agua, con una buena capacidad de absorción, adsorción y asentamiento de nitrógeno, fósforo y materia orgánica. Son sistemas que surgieron como alternativa rentable para el tratamiento de aguas residuales agrícolas debido a su fácil operación y mantenimiento, y su potencial para la mejora de la biodiversidad (Xia et al., 2020). Aún así, debido a los procesos de infiltración, las características de la vegetación, las cargas hidráulicas altamente variables, la temperatura y la concentración de fósforo relativamente baja hacen su uso para la recuperación de fósforo todavía un desafío. (Land et al., 2016).

Resultados de ensayos a mayor escala en un campo agrícola muestran tasas de eliminación de fósforo altamente variables, entre el 20% y el 80%, donde la concentración final del mineral en el efluente después del tratamiento sigue siendo una amenaza para el medio ambiente, más de 0,20 mg de P/L (Bakhshoodeh et al., 2020).

Estas diferencias en la eliminación de fósforo pueden estar relacionadas con los diferentes materiales de filtración, que podrían incrementar su eficiencia hasta un 90% (Maehlum, 1998). Por lo tanto, son necesarias otras estrategias para aumentar la absorción y retención del fósforo. Una de las soluciones más viables es el uso de **materiales absorbentes de fósforo** a modo de membrana filtrante para atrapar dicho elemento disuelto en el agua. Se han conseguido incorporar con éxito al suelo de humedales construidos, como medio filtrante y sistemas de lecho, y utilizando materiales granulares en unidades de filtrado vertical para el tratamiento de efluentes de humedales construidos y diferentes corrientes (Altamira, 2021)

Sin embargo, una vez que los materiales filtrantes se saturan, los humedales construidos alcanzan la capacidad máxima de almacenamiento de fósforo y, en consecuencia, se reduce su eficacia. Esto se conoce en la literatura como *aging phenomena* (Kadlec, 1985). El uso de materiales absorbentes de fósforo que se pudieran aplicar posteriormente al suelo evitaría este fenómeno. A continuación, se presentan las

principales técnicas de recuperación de fósforo, y entre ellas se dará una descripción más detallada sobre la absorción y los materiales absorbentes de fósforo.

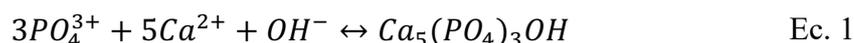
2.3.3. Wetlaculture

Wetlaculture es un término formado por la combinación de las palabras *wetland* y *agricultura*. Es un sistema de reciclaje de nutrientes que podría ayudar a resolver los problemas de la contaminación de nutrientes en caudales de agua residual mientras que se reduce la cantidad de fertilizantes. Entre 2016 y 2018 se establecieron modelos físicos de réplicas de humedales de compuestos de mesocosmos, dos en Ohaio y uno al sud de Florida para estimar la cantidad de tiempo que necesitaban dichos humedales para acumular nutrientes antes de cambiar los abonos del campo (Boutin and Mitsch, 2021; Jiang and Mitsch, 2020). Los primeros resultados mostraron una significativa retención de nutrientes en los humedales mesocosmo en Buckeye Lake Ohio (Jiang and Mitsch, 2020) durante 3 años, seguido de un año de cultivo de maíz sin fertilizante (Boutin and Mitsch, 2021). Además, un modelo comercial preliminar sugiere que los agricultores podrían obtener beneficios comparables a los cultivos al recibir un pago por servicios ambientales (PES) junto con bonos públicos de impacto ambiental (Miller, 2021; Miller and Mitsch, 2018).

2.4. Principales técnicas de recuperación de fosfatos

2.4.1. Precipitación química

La precipitación es la formación de sales insolubles de fosfato mediante la adición de sales, generalmente de calcio [$Ca_3(PO_4)_2$], aluminio [$AlPO_4$], hierro [$Fe_3(PO_4)_2$] o sodio [Na_3PO_4]. En el caso del calcio, se suele añadir hidróxido de calcio, que reacciona con el bicarbonato del agua para formar carbonato cálcico. Si se controla el pH en un valor superior a 10, reacciona con el fosfato para producir hidroxiapatita (Burton, 2003):



Aunque dependiendo de la procedencia del agua residual, la eficiencia del proceso es alta o muy baja, según varios autores (Xuechu et al., 2009).

Se han realizado estudios de proceso en Batch con el objetivo de eliminar a la vez nitratos y fosfatos en aguas residuales procedentes de fábricas mediante la adición de ácido acético con un alto rendimiento. También se ha trabajado a diferentes temperaturas, obteniendo resultados de eliminación entorno a un 90% siendo la absorción inicial de 60 mg/dm³ (Basin et al., 2012). Pero en ninguno de los casos anteriores se ha podido recuperar el fosfato en forma reutilizable.

2.4.2. Cristalización

La cristalización es el proceso mediante el cual se puede separar el fosfato del afluente mediante su transfusión a fase sólida debido a la precipitación en forma de cristales. Es un método muy común, sobre todo para la obtención de **estruvita** [NH₄MgPO₄], que puede verterse directamente al suelo en forma de fertilizantes. Esto se consigue añadiendo cloruro de magnesio para favorecer a dicho proceso a partir de su reacción de formación (Warmadewanthi, 2009):



La concentración de carbonatos y calcio afectan a la cantidad de fosfato eliminado, así como la pureza del producto que se obtiene, pudiendo cristalizar un 90% de estruvita y fosfato cálcico a partir de aguas de vertido de elevada concentración inicial (Song et al., 2007).

También es posible obtener estruvita a través de una celda electrolítica sencilla pero un rendimiento de eliminación menor, aproximadamente del 40% (Cusick et al., 2011).

Se pueden utilizar otros materiales naturales como conchas marinas, ya que son una fuente importante de calcio, con lo que se favorece la precipitación de fosfato en un 99% para varias concentraciones iniciales, desde 25 mg/dm³ hasta 1000 mg/dm³ (Oladoja et al., 2012).

Otro compuesto producto de la cristalización que se tiene que tener en cuenta es la **hidroxiapatita**, obtenida a partir de xonolita, a partir de la reacción de formación de la misma:



Ec. 3

Otro compuesto producto de la cristalización que se tiene que tener en cuenta es la hidroxiapatita, obtenida a partir de xonolita, a partir de la reacción de formación de la misma:

A partir del agua sintética con una concentración de 15 mg/dm³ de fosfatos y en Batch, o bien utilizando agua residual de preparación de fosfomicina farmacéutica, pudiendo al mismo tiempo obtener estruvita modificando el fósforo orgánico en inorgánica en altas condiciones de temperatura y presión (Qju et al., 2011).

Mediante dichos experimentos, se observa que cuanto mayor es el magnesio, se precipita mayor cantidad de fosfato, pero perjudica a la eliminación de amonio. No obstante, esta técnica presenta aún mucha problemática como es la necesidad de controlar las condiciones del proceso de manera muy estricta, lo cual resulta difícil, por lo que sigue en fase de prueba.

2.4.3. Adsorción

La adsorción es un proceso de separación que tiene lugar cuando un gas o un líquido se acumula en la superficie de un sólido o de un líquido, el cual denominamos como adsorbente, formando una película de las moléculas o los átomos, llamada adsorbato. Este concepto es diferente al término de absorción, en que la sustancia difunde en un líquido o un sólido para formar una solución. Durante el proceso, el adsorbente se mantiene en un lecho fijo, mientras que el fluido pasa continuamente a través del lecho hasta que el sólido está aturado y ya no admite la separación (Mc Cabe 1998).

La adsorción está presente en muchos sistemas físicos, biológicos y químicos naturales, y es utilizada en muchos usos industriales como por ejemplo el carbón de leña activado y resinas sintéticas y purificación del agua. La adsorción, el intercambio iónico y la cromatografía son los procesos de la adsorción en los que ciertos adsorbatos se transfieren selectivamente a partir de la fase fluida a la superficie de las partículas

insolubles. De forma similar a la tensión superficial, la adsorción es una consecuencia de energía superficial (Martínez, 2011).

Lo más interesante de este proceso es el hecho de que se pueda recuperar el fósforo, si se elige un adsorbente adecuado. Dicho adsorbente debe cumplir una serie de requisitos como tener alta capacidad, selectividad y volumen de adsorción, poseer enlaces físicos y químicos fuertes, no ser un material peligroso, fácil de reciclar y de bajo coste. Generalmente se suelen usar óxidos de hierro como goethita, aluminio activado, cenizas volantes, arcilla roja, zeolitas sintéticas y resinas de intercambio iónico.

La adsorción se describe principalmente con isothermas (figura 2.10), es decir, la cantidad del adsorbato en el adsorbente en función de su presión, en el caso de ser un gas) o de la concentración, en el caso de ser un líquido a una temperatura constante. La cantidad fijada para la adsorción es normalizada casi siempre por la masa del adsorbente para permitir la comparación de varios materiales (Martínez, 2011).

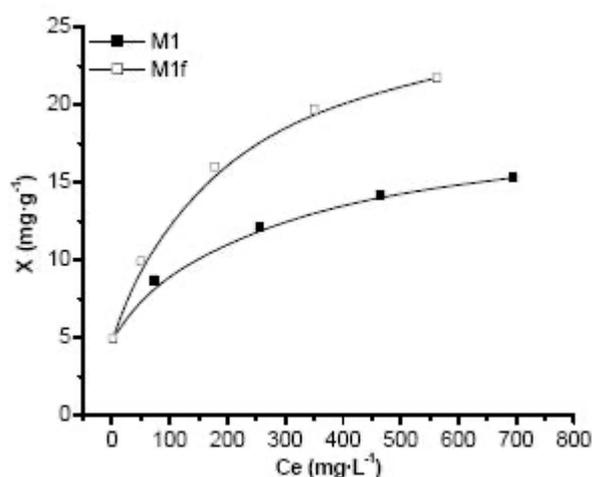


Figura 2.10: Isothermas de adsorción (Rueda, 2010).

2.4.3.1. Tipos de adsorción

Existen tres diferentes tipos de adsorción según la atracción entre el soluto y el adsorbente, que puede ser de tipo eléctrico, de fuerzas de Van der Waals o de interacción química con el adsorbente (Illana, 2014).

- Tipo eléctrico: También puede llamarse adsorción por intercambio y es un proceso en el cuál los iones de una sustancia se concentran en la superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles, en igualdad de otros factores, la carga del ión es el factor determinante en la adsorción, mientras que para iones de igual carga, el tamaño molecular determina el orden de preferencia de la adsorción.
- Fuerzas de Van der Waals: También llamada adsorción física, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino libre de trasladarse dentro de la interfase. Este tipo de adsorción predomina a temperaturas bajas. Un ejemplo de este tipo de adsorción es la que ocurre mediante carbón activado.
- Interacción química con el adsorbente: También conocida como adsorción activa o quimisorción, las energías de adsorción son del orden de las del enlace químico, debido a que el adsorbato forma fuertes enlaces en los centros activos del adsorbente. Esta adsorción suele ocurrir favorecida por una temperatura elevada.

Generalmente, la adsorción se utiliza para recuperar productos de reacción que no son fácilmente separables por destilación o cristalización (Mc Cabe, 1998).

2.4.3.2. Equilibrio de adsorción y isothermas

La adsorción química sucede debido a las interacciones entra la superficie activa de las partículas sólidas y el adsorbato. La cantidad adsorbida depende no sólo de la composición del suelo sino también de la especie química que se trata y de su concentración en la disolución. Para estudiar la adsorción existen distintas técnicas fundamentales, una de ellas son los ensayos de Batch.

Los ensayos de Batch consisten en mezclar una cantidad determinada de adsorbato con disoluciones de diferentes concentraciones del soluto estudiado, en este caso que nos ocupa fosfato. A la gráfica que representa el contaminante absorbido en función de la concentración de la disolución se le llama isoterma de adsorción y su ecuación general es (Illana, 2014):

$$C_s = K_d \cdot C_m$$

Ec. 4

Donde K_d es la constante de adsorción y C_s es el contaminante absorbido. Cuando la isoterma no es lineal, hay otras aproximaciones más utilizadas como las de Langmuir y Freundlich. Sus isotermas se pueden ver reflejadas en la siguiente figura:

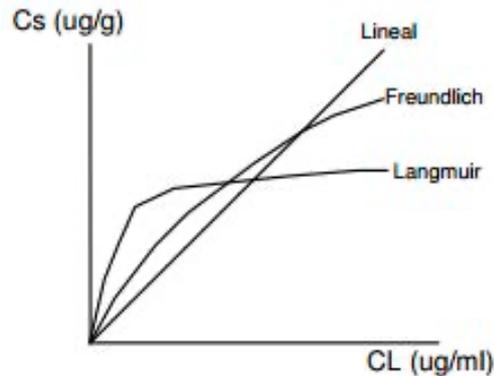


Figura 2.11: Isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich (Illana, 2014).

Los ensayos de Batch no representan totalmente y con exactitud las condiciones naturales ya que ofrecen una gran superficie estática. En este estudio se han llevado a cabo ensayos con las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich.

2.4.3.3. Adsorbentes

La gran mayoría de adsorbentes utilizados son materiales muy porosos, como por ejemplo arcillas. El tamaño de los poros es pequeño y el área de la superficie interna es varios órdenes de magnitud superior a la externa, pudiendo alcanzar valores de hasta $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ (Mc Cabe, 1998). En el caso de la adsorción de líquidos, se utilizan adsorbentes con poros de tamaño mayor que si se tratará de adsorciones de gases.

La separación que se genera debido a las diferencias del peso molecular da lugar a que algunas moléculas se junten más fuertemente a la superficie que otras. En muchos casos, el adsorbato se adhiere tan fuerte que permite una separación completa de dicho elemento desde un fluido sin adsorción de los otros componentes. El adsorbente puede regenerarse con el fin de obtener el adsorbato en forma prácticamente pura (Mc Cabe, 1998).

2.4.3.4. Tipos de adsorbentes utilizados y parámetros que afectan

2.4.3.4.1. Materiales naturales

Los materiales naturales como el lodo se han analizado en todas sus formas debido a las características que poseen, la rugosidad y la porosidad. Se han estudiado diferentes tipos de lodo con condiciones de pH y características diferentes, obteniendo resultados bastante positivos, como por ejemplo el lodo rojo en China con un pH 3, utilizado para eliminar residuos de la industria aluminica (Yue et al., 2009) o los limos procedentes de minas en Túnez, para eliminar concentraciones de fosfato en aguas donde hay presencia de cloruros y sulfatos (Jellali et al., 2010).

2.4.3.4.2. Zeolitas

Las zeolitas constituyen un material de estudio a parte respecto a los materiales naturales. Su uso es favorecer la precipitación de fosfato cálcico. La cantidad precipitada aumenta a medida que aumenta el valor del pH. Desde hace ya un tiempo, se han intentado sintetizar mezclas de zeolita y goethita en forma de nanocomposite para utilizarlas como adsorbentes catiónicos y aniónicos (Kugbe et al., 2008). También se ha visto que muchas de ellas eliminan aceptablemente el amonio, pero el cloruro cálcico y el fosfato potásico interfieren en el rendimiento de eliminación (Karapinar, 2009).

Las zeolitas sintéticas tienen más capacidad de adsorción para concentraciones iniciales de 50 a 1000 mg/dm³ (Hamdi et al., 2012). Y algunas de ellas se han aprovechado para verse como fertilizante en cultivos de albaricoque en Serbia, comprobando que varias de las especies de cultivo crecían más que las que no habían usado dicho fertilizante (Milosevic et al., 2013). Otras se han utilizado para eliminar fosfatos y amonio de aguas eutróficas, mediante la realización de un *composite* de bentonita y ácido húmico comprobando que son capaces de eliminarlos por completo en 50 mL de disolución con 0,20 g de *composite* y pudiendo reutilizarlo posteriormente (Deligiannakis et al., 2013).

2.4.3.4.3. Materiales férricos

Los materiales férricos han proporcionados resultados muy buenos debido a que el hierro tiene mucha afinidad con el fósforo y a la vez tiene una alta selectividad. En casos como el carbón activado con óxido de hierro, se ha observado que el pH ejerce un papel crucial en la eliminación de fosfato en concentraciones bajas, hasta 10 mg/dm³ (Shu-hua et al., 2011).

Se ha conseguido comparar el proceso de adsorción y desorción de fósforo mediante esponjas magnéticas y zeolitas, obteniendo una adsorción al cabo de 8 horas, con un rendimiento del 70% para las zeolitas y del 98% para la esponja y consiguiendo desorber ambas mediante la adición de una disolución de KCl 0,02 M (He et al., 2013).

2.4.3.4.4. Óxidos metálicos

La adsorción por óxidos metálicos granulados procedentes de residuos volcánicos se ha intentado implementar en ríos contaminados con fósforo procedente de la agricultura y la industria en Japón (Kinouchi et al., 2012).

La capacidad de adsorción de los materiales varía según parámetros como el pH, la temperatura y la concentración inicial de fósforo (Wajima, 2013).

2.4.3.5. Cinética de adsorción

Con el objetivo de poder predecir el comportamiento cinético para la adsorción de fosfatos en aguas residuales, se realizan una serie de experimentos en laboratorio. Se emplean dos posibles modelos teóricos, las isotermas de Langmuir y Freundlich, para el ajuste de los datos experimentales, con el fin de determinar cuál de ellos es el que mejor se ajusta al comportamiento en este caso. Los modelos matemáticos se explican a continuación:

2.4.3.6. Isotermas de Langmuir

El año 1916, Irving Langmuir publicó un nuevo modelo de isoterma que relaciona la cobertura o adsorción de moléculas en una superficie sólida, a presión de gas o

concentración de un medio, sobre la superficie sólida a una temperatura fija. Sus hipótesis son (Martínez, 2011):

1. La adsorción del soluto está confinada en una capa mono molecular.
2. La energía de adsorción es constante.
3. La superficie es homogénea, es decir, la afinidad de cada enlace por las moléculas de soluto es la misma.
4. No se tienen en cuenta las interacciones entre moléculas absorbidas.
5. Las moléculas de soluto absorbidas están localizadas.

La ecuación que describe la isoterma se escribe de la siguiente forma:

$$\frac{q}{Q} = \frac{bC}{1 + bC'} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

- C es la concentración de adsorbato en equilibrio [mg/L].
- q es la masa de adsorbato por unidad de masa de adsorbente en equilibrio [μg/g].
- Q es la masa máxima adsorbida en condiciones de saturación por unidad de masa de masa de adsorbente [μg/g].
- B es una constante empírica con unidades inversas a la concentración C [L/mg].

En forma lineal, la ecuación anterior se convierte en:

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{Q} + \frac{1}{bQ'} \quad \text{Ec. 6}$$

La cual representa una línea recta con pendiente 1/Q y la intersección es 1/bQ. Teóricamente, esta ecuación permite estimar tanto la adsorción máxima Q, como la constante b, que representa el inverso de la concentración de equilibrio del adsorbato a la mitad de la saturación. Por lo tanto, da una medida de la afinidad del adsorbato por el adsorbente (Martínez, 2011).

2.4.3.7. Isotermas de Freundlich

Otra ecuación de adsorción que se suele utilizar para representar las isotermas es la que describió el matemático, físico y astrónomo alemán Erwin Finlay Freundlich. Dicha ecuación se escribe como (Martínez, 2011):

$$q = aC^b \quad \text{Ec. 7}$$

Donde q y C tienen el mismo significado descrito en las ecuaciones de las isotermas de Langmuir y, a y b son constantes.

La ecuación se tiene que analizar y calcular usando logaritmos para poderla representarla gráficamente. Entonces tenemos que:

$$\log q = \log a + b \log C \quad \text{Ec. 8}$$

2.5. Tecnologías avanzadas para la adsorción de fósforo

2.5.1. Ensayos de columnas para la adsorción de fosfatos

La adsorción puede llevarse a cabo en diferentes procesos, pero una de las tecnologías y procedimientos experimentales más comunes y más precisos que se pueden realizar para ver la adsorción de los subproductos estudiados en una situación real con caudales mayores son las columnas de relleno de lecho fijo.

Los experimentos de columna consisten en rellenar una columna de cristal con capas del material y terreno para hacer circular un caudal constante por ella controlando con cierta regularidad su valor real de salida de la columna hasta que el material se satura por completo. Después se toman muestras del agua de salida para comparar la concentración de fósforo inicial y final, y ver así, cuánto ha adsorbido el material de relleno en una situación mucho más fidedigna a un campo agrícola.

2.5.1.1. Adsorción dinámica de columnas

Mediante el control del caudal que circula por la columna se puede obtener el volumen de agua que circula por ella, con la siguiente expresión:

$$V_b = Q \cdot t \quad \text{Ec. 9}$$

Donde:

- V_b es el volumen de la columna [m^3].
- Q es el caudal [m^3/s].
- t es el tiempo [s].

El volumen ocupado por el lecho, V_s , se calcula mediante:

$$V_s = \pi \cdot \left(\frac{D_c}{2}\right)^2 \cdot h \quad \text{Ec. 10}$$

Siendo:

- D_c es el diámetro de la columna [m].
- h es la altura de la columna [m].

Dividiendo el volumen de la columna entre el del lecho se puede conseguir el valor correspondiente al volumen equivalente que circula por la columna en función del tiempo, con la ecuación:

$$BV = \frac{V_b}{V_s} \quad \text{Ec. 11}$$

2.5.1.2. Curvas de ruptura

Los perfiles de concentración son predecibles y se pueden usar para calcular la curva de concentración en función del tiempo para el fluido que abandona el lecho. Dicha curva que se realiza como resultante se denomina curva de ruptura y es la forma experimental de poder observar el comportamiento del adsorbente con el tiempo, pudiendo predecir de este modo cuando se produce la saturación.

En un inicio la concentración de salida es cero o casi cero, ya que el subproducto aún está absorbiendo todo lo que circula a través del sistema. Cuando la concentración

alcanza el valor límite permisible o el punto de ruptura la adsorción empieza a transcurrir más rápido, acercándose hasta un valor igual a 1, trazando así una curva en forma de S (figura 2.12).

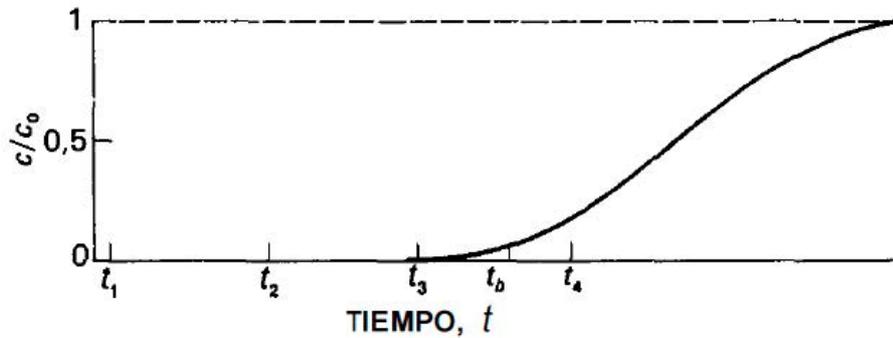


Figura 2.12: Curva de ruptura típica de una adsorción (Mc Cabe, 1998).

Una vez que se ha comprobado la cinética del proceso, se realizan los experimentos de adsorción dinámica en columnas, en las que, mediante el control de una serie de parámetros, pueden obtenerse los parámetros experimentales a partir de la curva de ruptura para cada caso.

Tabla III: Parámetros obtenidos a partir de la curva de ruptura.

Parámetro	Símbolo	Fórmula
Volumen de ruptura	V_r	$Q \cdot t$
Tiempo de ruptura	t_r	$C/C_0=0,05$
Tiempo 50% saturación	τ	$C/C_0=0,5$
Tiempo de saturación	t_s	$C/C_0=0,95$
Zona de transferencia de masa	MTZ	$L - \frac{t_s - t_r}{t_s}$

Los resultados se representan con un gráfico que muestra el valor del tiempo de ruptura (C/C_0) en frente al volumen equivalente (BV) que ha pasado por la columna, teniendo un especial interés en dos puntos: el punto de ruptura que es cuando la concentración empieza a aumentar ($C/C_0=0,05$) y el punto de saturación que es cuando está saturado por completo y se alcanza una concentración de fosfatos similar a la inicial (aproximadamente $C/C_0=0,95$).

Posteriormente se procede a calcular la capacidad de adsorción del subproducto como el área total bajo la curva y la capacidad de adsorción del material en función de la cantidad introducida en la columna.

Como se verá en próximos apartados, como la concentración inicial de fósforo en nuestro caso es muy baja, y pese a que la intención era realizar dichos experimentos de columnas de relleno, no se han podido llevar a cabo con los subproductos estudiados. Por lo tanto, se ha procedido a estudiar tecnologías alternativas para conseguir aumentar la concentración inicial de fósforo en las aguas residuales para poder realizar dichas pruebas.

2.6. Caracterización de efluentes agrícolas

Como se ha comentado en apartados anteriores, los humedales construidos (HC) son una alternativa de bajo coste para el tratamiento de dichas aguas. Por ejemplo, cuatro humedales restaurados que cubren grandes áreas en el Delta del Ebro se utilizaron para mejorar la calidad del agua en 1993 (Romero et al., 1999). La vegetación acuática (3,70 m²) recibió agua procedente de varios cultivos agrícolas desde junio de 1998 a febrero de 2000 con tasas medias de carga de fósforo total (FT) de entre 4,50 y 19,70 g /m²·año. Las concentraciones medias de FT de entrada (107 g /L) se redujeron entre 23 y 52 g/L (Dierberg et al., 2002).

El análisis de las características que tienen las aguas procedentes de cultivos agrícolas es un factor clave a tener en cuenta en los procesos de eliminación y recuperación de fósforo en humedales construidos y otros sistemas naturales. Los valores de concentración total de fósforo de dichas aguas están negativamente correlacionados con la eliminación de fosfatos.

Un estudio reciente, realizado en un humedal construido de 2800 m² operado entre marzo de 2002 y junio de 2004 para el tratamiento de efluentes agrícolas en el valle de Dianchi, China ha demostrado que las concentraciones totales de fósforo de efluentes agrícolas que entran en un humedal construido son más pequeñas de 1 mg/L (aproximadamente de 0,87 mg/L), repercutiendo en una eficiencia de eliminación del 59%, lo cuál es todavía insuficiente. Por otro lado, otros parámetros que afectan positivamente a su eliminación son el tiempo de retención hidráulico, la temperatura del agua y la tasa de carga hidráulica (Lu, 2009). Algunos resultados del análisis del estudio se pueden ver en la figura 2.13.

Constructed wetland	This study					CW-0 [#]	CW-1 ^{**}	CW-2 ^{**}	CW-3 ^{**}	CW-4 ^{**}	CW-5 ^{**}
	Spring	Summer	Autumn	Winter	All-phase						
HLR (cm d ⁻¹)	12.6	16.0	11.3	6.3	12.7	–	30–390	5–330	70–510	2–130	
HRT (d)	2.0	1.7	2.2	3.8	2.0	–					
L _{TPinf} (kg ha ⁻¹ d ⁻¹)	0.74	0.92	0.79	0.34	0.75	0.5					0.71–1.95
TP _{inf} (mg L ⁻¹)	0.91	0.82	1.00	0.76	0.87	3.78	0.02–0.32	0.12–1.95	0.11–3.0	0.2–0.90	
TP _{eff} (mg L ⁻¹)	0.26	0.43	0.50	0.33	0.36	1.62	0.01–0.13	0.07–1.45	0.08–2.1	0.12–0.48	
TP _r (%)	71.3	47.8	49.7	56.1	59.0	57.0					21–24
n	53	47	20	18	138						
Period	20	02	–	20	04		1992–1999	1992–1999	1996–1999	1996–1999	1992–1999

[#] Data from average North American surface wetlands (summarized by Kadlec and Knight, 1996) (Nelson et al., 2003).

^{**} Data from four surface flow constructed wetlands (CW-1, CW-2, CW-3, CW-4) in the cold temperate climate of Norway for 3 to 7 years of operation (Braskerud, 2002).

This calculation was based on 138 water samples during the 27-month operating period.

HLR means the hydraulic loading rate, in cm d⁻¹; HRT means hydraulic retention time, in d; TP_{inf} means the influent concentrations of total phosphorus; TP_{eff} means the effluent concentrations of TP; TP_r means the removal efficiency of TP; L_{TPinf} means influent TP load, in kg ha⁻¹ d⁻¹.

Figura 2.13: Concentraciones de fósforo y eficiencias de eliminación de efluentes agrícolas tratados con humedales construidos en diferentes épocas del año (Lu, 2009).

2.7. Tecnologías alternativas para la adsorción y/o concentración de fosfatos

En el caso que nos ocupa, como no se han podido realizar experimentos de columnas de relleno con los subproductos industriales estudiados, se ha llevado a cabo un estudio de posibles tecnologías alternativas para adsorber y/o concentrar las pequeñas cantidades de fósforo inicial en las aguas residuales para poder, en un futuro, realizar pruebas con los materiales descritos anteriormente.

Las configuraciones que se han usado también para la adsorción y/o concentración de fósforo a parte de las columnas de relleno han sido **membranas sintéticas** preparadas, bien electrolíticas de nanofiltración multicapa (Hong et al., 2009), o bien **membranas de ósmosis inversa** con un intercambiador de ligando polimérico (Badruzzaman et al., 2007).

También se ha usado un **intercambiador de iones híbrido** con óxido de hierro hidratado en columnas (Blaney et al., 2007) consiguiéndose regenerar posteriormente y obteniendo estruvita en forma de fertilizante granulado, demostrando que las partículas duraron hasta 2 años sin perder su capacidad.

En su día también se consiguió eliminar simultáneamente fósforo y ácidos orgánicos mediante el uso de **resinas de intercambio magnéticas** (MIEX), ayudadas de coagulantes para precipitar la materia orgánica.

Se ha recurrido a la separación mediante **superconductores magnéticos** para disoluciones con una concentración inicial muy baja (Zhao et al., 2012) obteniendo un producto de pureza superior al 98%. Se demostró que la eficiencia de eliminación era muy alta, superior al 90-95% y como se puede apreciar, los factores que más influyen en la determinación de la capacidad de adsorción dependen del tipo de material.

En este trabajo, se centra en el estudio de las membranas de ósmosis inversa (OI) y ósmosis directa (OD) ya que como se verá a continuación, son una configuración eficaz para concentrar sustancias disueltas como fosfatos en aguas residuales.

2.7.1. Membranas de ósmosis inversa

La ósmosis inversa (OI) es un procedimiento que garantiza el tratamiento desalinizador físico, químico y bacteriológico del agua. Funciona, generalmente, mediante membranas de poliamida semipermeables, enrolladas en espiral, que actúan de filtro, reteniendo la mayor parte de las sales disueltas al tiempo que impiden el paso de las bacterias y los virus, obteniéndose un agua de alta pureza. Al ser membranas densas, no porosas, muestran una alta resistencia hidráulica presentando valores de permeabilidad al agua bajos ($0,05 - 1,40 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$). En estas membranas el rechazo de solutos no ocurre mediante filtración, sino que el mecanismo de transporte característico es el de disolución/difusión a través de la membrana (Díaz, 2008).

La OI produce concentraciones en la corriente de agua residual que puede ser entre el 5 y el 25% del volumen del caudal de entrada y entre 4 y 20 veces su concentración. En consecuencia, la mayoría de nutrientes disueltos, incluido el fósforo, se concentran en la columna de agua (Adham et al., 2005). La concentración de fosfato en las OI depende del nivel de fosfato del agua de entrada como se puede observar en la figura 2.14. Se puede ver como la concentración de fosfato puede llegar a ser de 40 mg P/L cuando la concentración inicial es de aproximadamente 5 mg P/L. El proceso es de un aumento aproximado de la concentración del 90% (Badruzzaman et al., 2007).

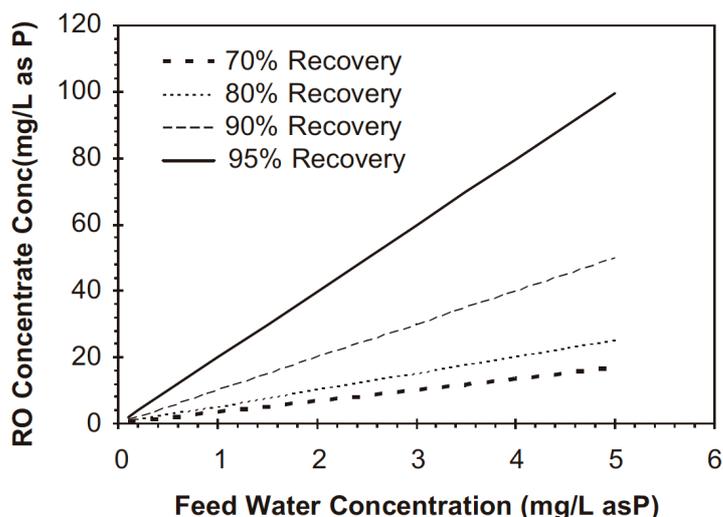


Figura 2.14: Concentración de fosfatos en membranas OI en función de la concentración del caudal de entrada, y la tasa de recuperación de fósforo (Badruzzaman et al., 2007).

La concentración de fosfato que aporta la OI a la corriente de agua y su descarga al medio ambiente no es sostenible. Por eso, se utilizan de otras técnicas como el uso de resinas de intercambio magnéticas.

Este tipo de membranas tienen un gran interés en nuestro caso, ya que permitirían tratar previamente el uso del agua residual y obtener corrientes con mayores concentraciones de fósforo.

2.7.2. Membranas de ósmosis directa

El proceso de ósmosis directa (OD) utiliza el gradiente de presión osmótica generado entre una solución altamente concentrada, denominada solución extractora (*draw solution*), y otra más diluida, denominada solución de alimentación (*feed solution*). Esta diferencia de presión osmótica provoca la difusión del agua a través de una membrana semipermeable desde la solución de alimentación hasta la solución extractora. Como consecuencia de este proceso, la solución extractora se va diluyendo, disminuyendo así su presión osmótica hasta llegar a igualarse a la de alimentación. En ese momento se ha llegado al equilibrio y, por lo tanto, cesa el flujo de agua (Font, 2014). Las OD permiten la concentración de una gran variedad de nutrientes, entre ellos la concentración de fosfatos, logrando altos factores de enriquecimiento en las corrientes de aguas residuales sin tratar (Cath et al., 2005).

La ósmosis directa presenta ciertas analogías con los procesos de ósmosis inversa, ya que en ambos el agua atraviesa una membrana semipermeable, mientras que las sales disueltas permanecen retenidas por la membrana. No obstante, la fuerza impulsora en la ósmosis directa viene de la diferencia de potencial químico entre la solución de alimentación y la disolución extractora a ambos lados de la membrana (presión química), mientras que en el caso de la ósmosis inversa es necesaria la aplicación de una presión hidráulica (presión física) suficientemente elevada para vencer la diferencia de presión osmótica (figura 2.15).

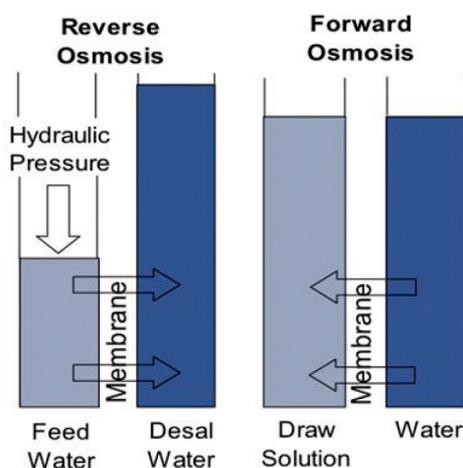


Figura 2.15: Esquema comparativo del proceso de ósmosis directa y ósmosis inversa (Fuente: Universidad Tecnológica de Nanyang, Singapur).

A día de hoy, la tecnología basada en la ósmosis directa se encuentra mayormente en un estado de laboratorio y las experiencias a escala piloto o industriales son aún escasas. El proceso de ósmosis directa requiere básicamente de una membrana instalada en una celda o módulo de filtración con entrada y salida tanto para la solución alimento como para la extractora. La circulación de las soluciones suele ser en contracorriente. Para cuantificar el flujo de agua que atraviesa la membrana se registra el aumento de peso de la solución extractora con el tiempo mediante una balanza. Un esquema típico del proceso se puede observar en la figura 2.16 (Font, 2014).

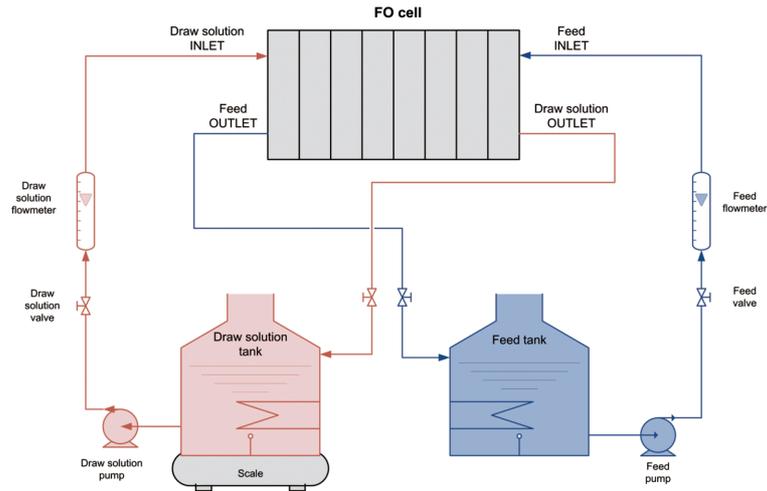


Figura 2.16: Esquema del proceso de ósmosis directa (Font, 2014).

En nuestro caso, y al igual que las membranas de ósmosis inversa, este tipo de membranas también tienen un gran potencial para tratar previamente el uso del agua residual para obtener caudales con mayores cantidades de fósforo y así, poder realizar el estudio del uso de los diferentes subproductos industriales descritos anteriormente en experimentos de columnas de relleno.

Página en Blanco

3. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es la prospección de la capacidad que tienen los sistemas naturales para la recuperación y posterior reutilización de fosfatos para el uso agrícola, por parte de diferentes absorbentes en aguas reales, verificando su potencial en un medio más complejo. Para ello se realizará lo siguiente:

- Determinar la capacidad de absorción de fósforo de los diferentes subproductos industriales.
- Determinar la vida útil de los subproductos industriales.
- Determinar la mejor composición química de un subproducto industrial en relación a su capacidad de retención de fósforo.
- Estudiar la capacidad de concentración de las posibles tecnologías alternativas.

Página en Blanco

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Subproductos industriales

Para la fase experimental se han usado tres subproductos industriales diferentes: escorias de acero, cenizas volantes y *biochar*.

4.1.1. Escorias de acero

Las escorias de acero son un subproducto de la fundición de la mena para purificar los metales. Se considera como una mezcla de óxidos metálicos que pueden contener sulfuros de metal.

En la naturaleza, los minerales de metales como el hierro, el cobre, el aluminio y otros metales se encuentran en estados puros, a menudo oxidados y mezclados con silicatos de otros metales. Durante la fundición, cuando la mena está expuesta a altas temperaturas, estas impurezas se separan del metal fundido y se pueden retirar, obteniendo así la colección de compuestos que se conoce como escoria.

El proceso de fabricación del acero, tanto común como especial, en las acerías de horno de arco eléctrico se compone de dos etapas: una primera denominada metalurgia primaria o fusión, donde se produce la fusión de las materias primas que se realiza en hornos de arco eléctrico, y la segunda, denominada metalurgia secundaria o afinado del baño fundido, que se inicia en el horno eléctrico y finaliza en el horno cuchara.

La principal materia prima empleada para la fabricación de acero en horno de arco eléctrico es la chatarra de hierro dulce o acero. La etapa de fusión incluye una serie de fases de oxidación, dirigida a eliminar impurezas de magnesio y silicio, la defosforación y la formación de escoria espumeante en la que se acumulan todas las impurezas. Al final de todas estas fases se extraen las escorias negras.

La composición química de las escorias negras producidas en hornos de arco eléctrico depende del tipo de chatarra de hierro utilizada, el control de variables de operación, etc. Los siguientes porcentajes puede ser considerados como una idea de la composición química de dichas escorias:

Tabla IV: Composición química de las escorias negras de *Global Steel Wire S.A. GSW* (CEDEX, 2005).

Composición química	%
Sulfur composites (SO ³)	0,38
Water soluble sulphate (SO ₃)	0,04
Acid soluble surphate (SO ₃)	0,10
Total sulphur (S)	0,11
Free lime (CaO)	0,08
SiO ²	14,2
Al ² O ³	4,5
Fe ² O ³	36,9
CaO	34,2
MgO	6,1
Na ² O	0,06
K ² O	0,07
SO ²	0,10
TuO ²	0,48
ZnO	0,07

Los áridos procedentes de las escorias negras EAF tienen una elevada densidad relativa, mucho mayor que la de los áridos naturales. Debido a la presencia de óxidos de calcio y magnesio libres en su composición, las escorias negras tienen un carácter expansivo. El calcio libre se hidrata rápidamente y puede originar grandes cambios de volumen en tan sólo unas semanas, mientras que la hidratación del magnesio es mucho más lenta.

La escoria de acero tiene muchos usos comerciales. A menudo se vuelve a procesar para separar algún otro metal que contenga y los restos de esta recuperación se puede utilizar como balasto o como fertilizante.

En este trabajo se han realizado experimentos de laboratorio con la escoria negra de acero de horno de arco eléctrico o *electric arc furnace slags* (EAF) de granulometría de 5-10 mm.

4.1.2. Cenizas volantes

Actualmente, se generan grandes cantidades de cenizas volantes en todo el mundo, sólo con la combustión de carbón se crean más de 300 MT al año (Wang y Wu, 2006).

Las cenizas volantes son un residuo sólido que proviene de la combustión de materiales con carbón, *pet-coke*, madera, incineración de sólidos urbanos y procesos de fundición como se puede ver en la figura 4.1 (Moreno, 2002). La norma EN450 establece que las cenizas volantes se definen como granos de polvo fina compuesta por partículas vítreas esféricas (ECOBA, 2006). El hecho de que sean ligeras y de granulometría pequeña (0,50-100 μm) las hacen susceptibles al arrastre de gases liberados por la combustión, por eso, es necesario su eliminación de la corriente de gases mediante procesos de separación y extracción.

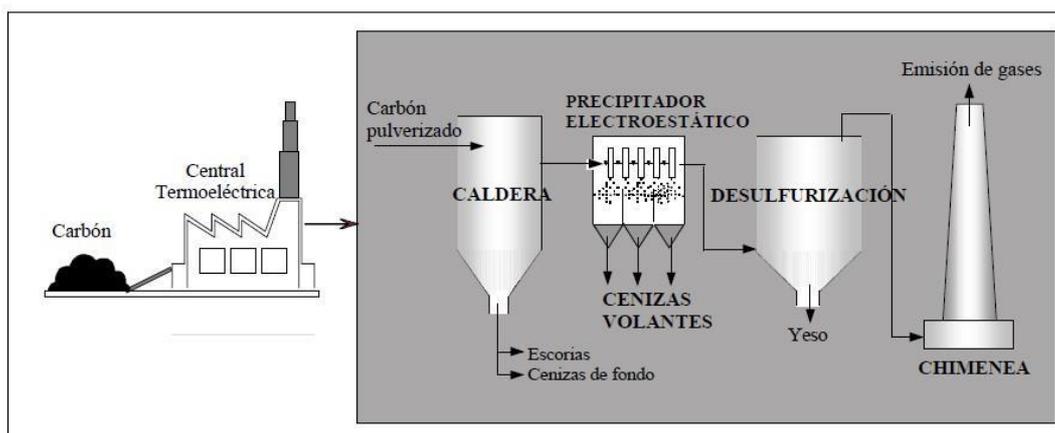


Figura 4.1: Esquema de la producción de cenizas volantes, escorias y residuos (Moreno, 2002).

Una de las principales propiedades de las cenizas volantes es su comportamiento químico, que es variado debido a las diferencias de composición química y mineralógica de cada ceniza (Vassiley y Vassileva, 2007).

Tabla V: Propiedades físicas de las cenizas volantes (Moreno, 2002).

PROPIEDAD FÍSICA	RANGO DE VALORES
Aspecto externo	Polvo fino, grisáceo
Tamaño de partícula	1 – 200 μm \varnothing
Superficie específica	0.2 – 25 m^2/g
Densidad	0.5 – 0.8 g/cm^3
Peso específico	1.9 – 2.8 g/cm^3
Fusión	950 – 1550 $^{\circ}\text{C}$
Absorción de líquido	20 – 30% de agua

Desde los años 50, el principal uso que se ha dado a las cenizas volantes es en la industria de la construcción, en concreto del hormigón en construcciones de obra civil (Querol et al., 2002). Pero este sector no puede hacerse cargo de todas las cenizas volantes generadas ya que sino no se cumplirían las especificaciones requeridas (Guth, 2005), por lo que se calcula que sólo un 30% es reutilizada en dicha industria.

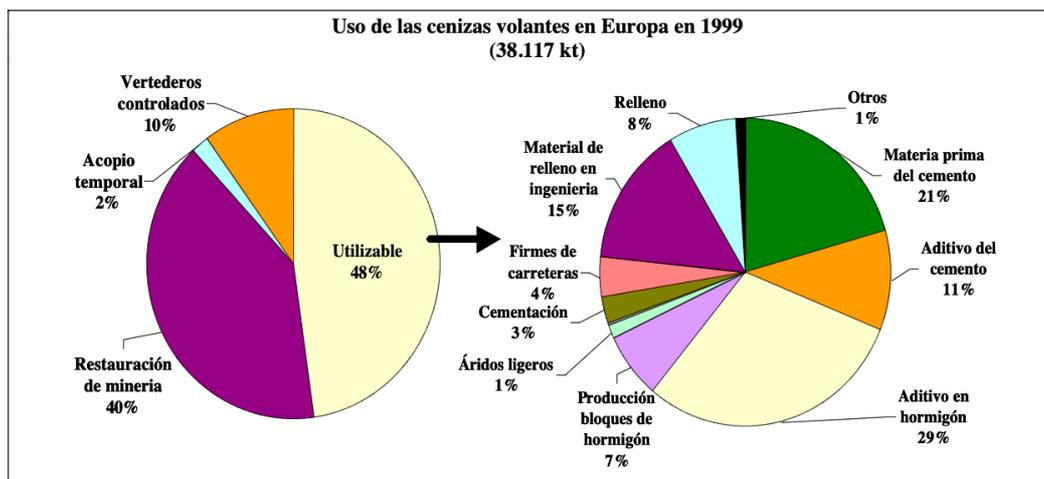


Figura 4.2: Principales usos de las cenizas volantes en Europa durante el año 1999 (ECOBA, 2001).

Los expertos buscan alternativas para poder reutilizar este residuo sólido y muchos de sus estudios se han enfocado en usar las cenizas volantes como un adsorbente de bajo coste (Babel y Kurniawan, 2003; Crin, 2005; Wang y Wu, 2006).

4.1.3. Biochar

La palabra *biochar* es un término de reciente que se refiere a un producto de grano fino y poroso similar en apariencia al carbón vegetal. Se produce a partir de la

transformación de distintos tipos de biomasa mediante la técnica denominada como pirólisis, que consiste en la descomposición térmica de la materia orgánica bajo un aporte de oxígeno limitado. Este material, destaca por su origen biológico y se diferencia del tradicional carbón vegetal o *charcoal* destinado para servir como combustible (Albenza, 2011).

En la actualidad, la existencia de un cambio climático debido a la acción industrial humana es un hecho digno de estudio por parte de la ciencia en el que la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, como el CO₂, CH₄ o el N₂O, se ha convertido en uno de los aspectos principales para la sostenibilidad y producción de energía en las sociedades modernas. En este contexto, se ha denominado la combinación de la pirólisis de biomasa y la aplicación del *biochar* obtenido en suelos, como un tipo de tecnología carbono.negativa (Sohi et al., 2009), a diferencia de otras técnicas bioenergéticas como la combustión completa de biomasa (figura 4.3).

De manera natural, debido a la acción de los microorganismos la biomasa que llega al suelo se acaba descomponiendo liberando CO₂ y otros gases de efecto invernadero a la atmósfera. La producción y uso de *biochar* incide en el ciclo del carbono, retirando una parte de la biomasa para uso energético y convirtiendo el suelo en un almacén de dicho elemento atendiendo a la supuesta estabilidad del carbono en forma de *biochar*.

La gestión sostenible del *biochar* se concibe como una posibilidad de luchar contra la deforestación, pasando de técnicas agrarias de quemas a la plantación del denominado *agrichar*, concepto referido a la agricultura que implementa el *biochar*. De esta forma se lucharía contra la pérdida de suelo forestal, se mejoraría la fertilidad y evitaría su empobrecimiento (Albenza, 2011).

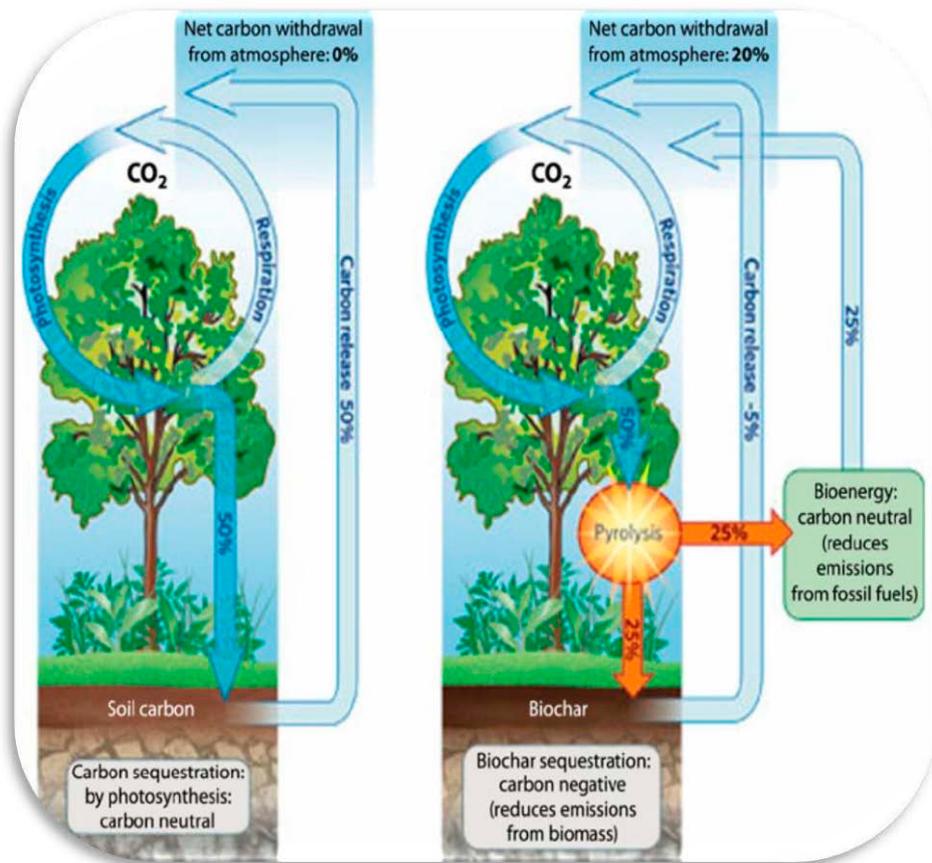


Figura 4.3: Esquema del ciclo del carbono con y sin la aplicación del *biochar* en suelos (Fuente: web de la *Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization CSIRO*).

4.1.3.1. Producción de biochar

Debido al desarrollo tecnológico de la industria bioenergética que incluye la pirólisis y la gasificación de la biomasa, es posible obtener tres productos resultantes de este proceso: gas de síntesis o *syngas*, bioaceite y un residuo sólido y rico en carbono, el *biochar* (García, 2010). La producción tiene su origen en la combustión parcial anaeróbica o piriolisis de cualquier tipo de biomasa natural como se puede ver en la siguiente figura:

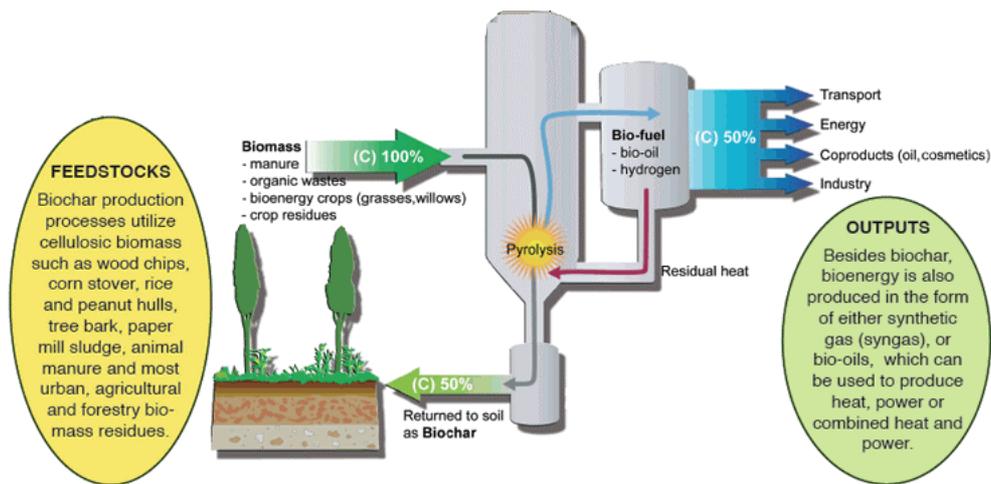


Figura 4.4: Diagrama de producción del *biochar* (Albenza, 2011).

Existen diferentes tipos de procesos pirolíticos industriales. A continuación, se explican brevemente los tres métodos principales (Albenza, 2011):

- Pirólisis lenta: Es la que se ha utilizado durante siglos en las carboneras de nuestros bosques, se basa en la combustión parcial de la biomasa por calentamiento lento (aproximadamente 2 °C/segundo) a temperaturas entre 450 y 650 °C, y prácticamente sin oxígeno, con la captura simultánea de los gases producidos para la obtención de *syngas*, transformando aproximadamente un 40% de la biomasa original en *biochar*. Para la producción de este tipo se precisa de tiempos de residencia que va de horas a días.
- Pirólisis rápida: Se caracteriza por un calentamiento muy rápida de la materia prima lo cual lleva a una mayor producción de bioaceite en comparación con la producción de *biochar*. De esta forma, a diferencia de la pirólisis lenta, el tiempo necesario para alcanzar el pico de temperatura del proceso edotérmica es de aproximadamente 1 o 2 segundos, siendo el tiempo de residencia de la pirólisis de minutos a horas. Esta técnica opera a temperaturas moderadas de 450 °C mediante la introducción de pequeñas cantidades de biomasa en la cámara de pirólisis, extrayendo los gases de forma casi instantánea y condensándolos, para producir aproximadamente el 65% de líquidos biocombustibles, cuyo contenido de energía por unidad de volumen es casi la mitad que el del fasoil. Este biocombustible tiene la ventaja de tener bajas o

nulas emisiones de óxidos de azufre y nitrógeno en su combustión. La producción de *biochar* es aproximadamente de un 15%.

- Gasificación: Es el proceso por el cual una materia prima rica en carbono es mayoritariamente convertida en un flujo de CO e H₂ a altas temperaturas y en un ambiente oxigenado controlado, y a veces a altas presiones de entre 15 y 50 bares. Esta técnica es similar a la pirólisis, pero presenta dos diferencias significativas; en primer lugar, se somete la materia prima a temperaturas bastante mayores, de entre 800 y 1300 °C, y, en segundo lugar, no hay ausencia de oxígeno, sino un suministro pequeño y controlado. El principal producto es el *syngas*, el cual puede ser usado para generar electricidad u otros fines energéticos. El residuo en forma de *biochar* suele ser muy bajo y a menudo contiene altos niveles de metales y minerales que puede estar en altas concentraciones. Por otro lado, tiene un elevado poder calorífico en comparación con el *biochar* procedente de las otras dos técnicas anteriores y es por eso que es utilizado en la producción de carbono activo.

En este trabajo se usaron dos tipos de *biochar* diferentes procedentes de diferentes tipos de madera, sus características y parámetros durante la pirolisis se especifican en la tabla V. Se destaca que el primer *biochar* PG, procede de astillas de pino, siendo el tipo de pirolisis la variable que lo diferencia respecto al *biochar* QL. Por otro lado, el *biochar* QL procede de restos de carbón de encina y eucalipto, y presenta mayor contenido en cenizas, mayor salinidad y nitrógeno y menor carbono total. Los dos *biochars* están compuestos de material fino pulverulento siendo el más fino y el menos denso (mayor porosidad), el PG seguido del QL. En cuanto al *biochar* QL se ha realizado su análisis dividiéndolo entre dos tipos de granulometría, de 0-5 mm y de 5-10 mm.

Tabla VI: Características de los *biochars* utilizados (Elaboración propia).

Biochar	PG	QL
Materia prima	Astilla <i>Pinus maritimus</i> + <i>Pinus radiata</i>	Restos de carbón de <i>Quercus ilex</i> , <i>Quercus</i> <i>suber</i> y de <i>Eucalyptus sp.</i>
Tipo de pirolisis	Gasificación	Lenta
Temperatura (°C)	600-900	400-550
Tiempo (min)	75	120
Porosidad (%)	80,56	56,69
Cenizas a 550 °C (%)	10,79±0,26	23,75±0,31
C total (%)	79,34	75,80
N total (%)	0,02	0,48
Ratio C/N	3967	157,92
pH	11,14±0,13	8,5±0,63
Cond. Eléctrica (dS/m)	0,297±0,010	0,379±0,003
P total (mg/kg)	1337	1020
K total (mg/kg)	9360	4900
PAHs (mg/kg)	440	Sin dato

4.2. Análisis de la concentración de fósforo de los subproductos. Procedimiento experimental

4.2.1. Método del ácido ascórbico

El fósforo presente en las aguas residuales o naturales se presenta como ortofosfato, fosfato condensado y fosfato orgánico. El método del ácido ascórbico consiste en el uso de un reactivo combinado que convierte todas las formas presentes del fósforo en ortofosfato y reacciona con este compuesto de manera que permite detectar ortofosfato presente por métodos clorométricos.

El reactivo combinado esta formado por una solución de ácido sulfúrico, tartrato antimonil-potásico, molibdato amónico y ácido ascórbico. El molibdato de amonio y el tartrato antimonil-potásico reaccionan en un medio ácido con el ortofosfato para formar heteropoliácido (ácido fosfomolibdico) que se reduce a azul de molibdeno mediante el ácido ascórbico y produce un color azul intenso adecuado para la medida fotométrica.

Los arseniatos también reaccionan con el reactivo y produce un color similar, se ha de tener en cuenta la composición del material para evitar que la presencia de arseniatos interfiera en el resultado del método.

Para calcular la concentración de fósforo presente, se mide la absorbancia de la muestra utilizando un espectrofotómetro con un fototubo de infrarrojos a 880 nm.

4.2.1.1. Material y equipos

A continuación, se enumeran los materiales y equipos usados para llevar a cabo el método del ácido ascórbico.

Materiales:

- Vasos de precipitados de 50, 100 y 250 mL.
- Erlenmeyer de 100 mL.
- Matraces aforados de 50, 100, 250, 500 mL y 1L.
- Frasco de vidrio con tapón de rosca.
- Probeta graduada de 100 mL.
- Pipetas de 30, 50 y 100 mL.
- Micro-pipeta.
- Pinzas.
- Espátula.
- Papel de filtro.
- Celda de vidrio (espectrofotómetro).

Equipos:

- Balanza.
- Agitador magnético.
- Agitador orbital y calentador.
- Espectrofotómetro de masa Spectronic Genesys 8.
- Equipo de filtración con bomba de vacío.

4.2.1.2. Preparación del reactivo combinado

Para la preparación del reactivo combinado se han utilizado cuatro reactivos que se preparan de la siguiente manera:

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4): Se añaden 70 mL de ácido en un matraz de 500 mL y se enrasa con agua destilada.
- Tetrato antimonil-potásico ($K_2Sb_2(C_4H_2O_6)_2$): Se diluyen 1,3715 g en un matraz de 500 mL con agua destilada.

- Molibdato amónico ((NH₄)₆Mo₇O₂₄): Se diluyen 20 g en un matraz de 500 mL con agua destilada.
- Ácido ascórbico (C₆H₈O₆): Se diluyen 1,76 g en un matraz de 100 mL con agua destilada.

Para elaborar 100 mL de reactivo combinado se mezclan las soluciones siguiendo el orden de numeración y proporciones presentadas en la tabla VII, paulatinamente y en agitación constante. Este reactivo es estable durante 4 horas.

Tabla VII: Orden y proporciones de los reactivos.

Reactivo	Cantidad (mL)
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	50
Tetrato antimonil-potásico (K ₂ Sb ₂ (C ₄ H ₂ O ₆) ₂)	5
Molibdato amónico ((NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄)	15
Ácido ascórbico (C ₆ H ₈ O ₆)	30

4.2.1.3. Medida de las absorbancias para efectuar la recata de calibrado

En primer lugar, se prepara la solución madre a partir del fosfato de sodio diabásico heptahidratado, la concentración de esta solución dependerá del rango de concentraciones con las que se hayan de trabajar. En este caso se han preparado dos concentraciones madre, de 2 y 4 mg/L. A partir de la solución madre se preparan las varias soluciones con las concentraciones estándares para realizar la medida de absorbancia y efectuar la recta de calibrado.

Una vez preparadas las soluciones con las concentraciones estándares, se añaden 8 mL de reactivo en 50 mL de cada solución, se agita y se dejan en reposo entre 10 y 30 minutos para que desarrollen la coloración correspondiente. Es importante que no pasen más de 30 minutos debido a la pérdida de estabilidad del reactivo combinado.

A continuación, se mide la absorbancia de cada muestra mediante el espectrofotómetro a una longitud de onda de 880 nm y utilizando como blanco una muestra con agua destilada. Para comprobar una buena elaboración del reactivo combinado, la absorbancia del blanco ha de resultar en un valor próximo a 0,651.

Tabla VIII: Absorbancia de cada muestra mediante espectrofotómetro con longitud de onda de 880 nm.

Concentración (mg/L)	Absorbancia
0,02	0,013
0,04	0,025
0,06	0,039
0,08	0,053
0,10	0,067
0,12	0,080
0,14	0,093
0,16	0,105
0,18	0,119
0,20	0,133

4.2.1.4. Recta de calibrado

En función de las concentraciones utilizadas y la absorbancia obtenida se genera una recta de calibrado (figura 4.5) para utilizarla de referencia y poder determinar la concentración de fosfato de futuras muestras.

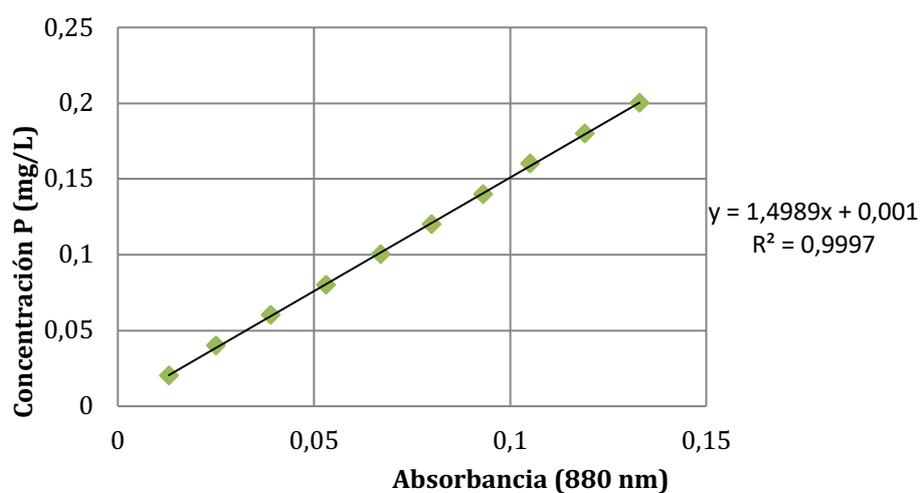


Figura 4.5: Recta de calibrado de referencia.

Mediante la ecuación de la recta se pueden medir las concentraciones de fósforo de las muestras a partir de la absorbancia, aplicándola de la siguiente manera:

$$\text{Concentración } P = 1,4989 \cdot \text{Absorbancia} + 0,001 \quad \text{Ec. 12}$$

4.2.1.5. Medida de las muestras. Isotermas de adsorción de fósforo.

Para poder construir las isotermas de adsorción de fósforo se han preparado distintas muestras con diferentes concentraciones de fósforo mezcladas con los subproductos para poder analizar su comportamiento. En total se han usado 4 subproductos diferentes, 1 de ellos dividido en distintas granulometrías: escorias de acero EAF con granulometría 5-10 mm, cenizas volantes, biochar PG y biochar QL con granulometría 0-5 mm y 5-10 mm. Todos los subproductos han sido tamizados con un colador para obtener la medida de partícula deseada.

Las muestras de cada material a analizar se han mezclado en un recipiente de 1 g de material y 100 mL de solución de ortofosfato para cada una de las diferentes concentraciones. En este caso, se han utilizado concentraciones des de 0,20 hasta 1000 mg P/L. También se ha utilizado un recipiente control donde se ha mezclado el material con agua destilada para comprobar si el material libera fósforo en el medio.

Una vez las diferentes soluciones están en contacto con el material, se ha dejado actuar durante 24 horas en agitación máxima, tiempo necesario para llegar al equilibrio químico, a una temperatura constante de 25 °C. Para cada concentración se han realizado tres réplicas.

Una vez pasado el tiempo indicado, se han filtrado las muestras y se ha dejado actuar 50 mL de la solución resultante con 8 mL de reactivo combinado durante 10-30 minutos. Posteriormente, se ha medido la absorbancia en el fotómetro y se ha calculado la concentración final mediante la ecuación calculada previamente gracias a la recta de calibrado. En algunas ocasiones, si la concentración inicial de fósforo es muy elevada, se ha realizado una dilución de la solución resultante para que la absorbancia obtenida no quédese fuera del rango de la recta de calibrado.

4.3. Análisis de la composición de los subproductos

La composición de cada subproducto industrial se puede ver reflejada a continuación:

4.3.1. Composición de las escorias de acero

La composición de las escorias de acero EAF es la siguiente:

Tabla IX: Composición química de las escorias de acero (expresados en % de masa).

Composición química	%
Fe ² O ³	39,98
CaO	25,57
SiO ₂	11,11
Al ₂ O ₃	9,65
MnO	5,60
MgO	3,11
P ₂ O ₅	0,44
Lol	0

4.3.2. Composición de las cenizas volantes

La composición de las cenizas volantes es la siguiente:

Tabla X: Composición química de las cenizas volantes (expresados en % de masa).

Composición química	%
Fe ² O ³	19,97
CaO	8,26
SiO ₂	40,55
Al ₂ O ₃	24,65
MgO	1,48
P ₂ O ₅	0,37
K ₂ O	1,22
SO ₃	0,56
Lol	1,65

4.3.3. Composición de los biochar

La composición del *biochar* PG y QL es la siguiente:

Tabla XI: Composición química del *biochar* PG y QL (expresado en mg/kg).

Elemento	Biochar PG	Biochar QL
P	1337	-
Al	21573±499	39335±2469
Fe	18514±724	32870±1564
Si	-	-
Mn	7325±9621	25756±170
Na	480	-
K	9360	-
Ca	20520	41000
Sr	669±31	2023±25
Mg	25887±1194	28165±2492
Cu	944±75	342±81
Co	17±1	26±0,1
Cr	357±13	450±19
Ni	352±5	453±11
Pb	63±1	24±1
V	18±2	40±1
Zn	2902±39	365±15
As	10±1	22±2
Cd	15±1	-
Sb	2±0,1	-
Ti	661±23	1446±30
Mo	14±1	12±1

Página en Blanco

5. RESULTADOS

5.1. Los subproductos industriales y la adsorción de fósforo

5.1.1. Evaluación del mejor subproducto

Para evaluar el mejor subproducto industrial se muestran los datos obtenidos para diferentes concentraciones iniciales de cada subproducto.

5.1.1.1. Escorias de acero EAF

Tabla XII: Concentraciones y absorbancia obtenidas de las escorias de acero EAF de granulometría 5-10 mm.

Réplica	P0 (mg/L)	Material (g)	Absorbancia	FD	Pf (mg/L)	Q (mg/g)	% Reducción
a	0,20	1,08	0,13	1	0,20	0,0001	0,50
b	0,20	1,02	0,11	1	0,16	0,0038	19,25
c	0,20	1,14	0,16	1	0,25	-0,0040	-22,75
a	1	1,07	0,50	1	0,75	0,0237	25,35
b	1	1,06	0,50	1	0,74	0,0243	25,80
c	1	1,11	0,52	1	0,78	0,0198	21,90
a	5	1,08	0,04	50	2,90	0,1937	42
b	5	1,18	0,06	50	4,18	0,0699	16,50
c	5	1,04	0,06	50	4,55	0,0429	9
a	10	1,13	0,11	50	8,53	0,1311	14,75
b	10	1,11	0,11	50	8,08	0,1740	19,25
c	10	1,22	0,12	50	8,83	0,0963	11,75
a	25	1,17	0,16	100	23,65	0,1156	5,40
b	25	1,38	0,16	100	23,65	0,0979	5,40
c	25	1,02	0,15	100	22,90	0,2065	8,40
a	50	1,15	0,37	100	55,60	-0,4851	-11,20
b	50	1,07	0,35	100	52,15	-0,2007	-4,30
c	50	1,36	0,35	100	52,75	-0,2029	-5,50
a	50	1,10	0,32	100	47,35	0,2416	5,30
b	50	0,95	0,32	100	47,95	0,2158	4,10

Capacidad máxima de adsorción: $Q = 0,24 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{g subproducto}$

5.1.1.2. Cenizas volantes

Tabla XIII: Concentraciones y absorbancia obtenidas de las cenizas volantes.

Réplica	P0 (mg/L)	Material (g)	Absorbancia	FD	Pf (mg/L)	Q (mg/g)	% Reducción
a	0	1,04	0,10	1	0,1479	0,01424	-
b	0	1,02	0,06	1	0,0939	0,0092	-
a	0,20	1,01	0,04	1	0,0640	0,0134	68,02
b	0,20	1,00	0,05	1	0,0685	0,0132	65,78
a	5	1,00	0,60	5	0,9033	0,0483	9,67
b	5	1,00	0,01	5	0,0160	0,4906	98,40
a	5	1,11	0,01	5	0,0175	0,4414	98,25
b	5	1,09	0,25	5	0,3712	0,2891	62,88
a	20	1,05	0,05	100	0,0715	1,2212	64,28
b	20	1,01	0,02	50	0,0310	1,8368	92,26
a	50	1,01	0,01	50	0,0220	4,8417	97,80
b	50	1,00	0,59	1	0,8869	4,8966	98,23
c	50	1,00	0,70	1	1,0502	4,8750	97,90
a	100	1,01	0,12	500	0,1839	0,8019	8,07
b	100	1,06	0,11	500	0,1584	1,9729	20,81
a	100	1,02	0,41	100	0,6201	3,7261	38
b	100	1,03	0,45	100	0,6680	3,2163	33,20
b	100	1,06	0,08	500	0,1224	3,6783	38,80
a	227	1,02	0,25	500	0,3772	3,7821	16,91
b	227	1,02	0,48	250	0,7190	4,6267	20,82
a	500	1,02	0,61	500	0,9168	4,0955	8,33
b	500	1,02	0,61	500	0,9153	4,1579	8,47
a	800	1,01	0,62	666,6	0,9258	18,0840	22,86
b	800	1,13	0,60	666,6	0,8914	18,2959	25,73
a	1000	1,02	0,61	1000	0,9078	9,0804	9,22
b	1000	1,02	0,60	1000	0,9003	9,7572	9,96

Capacidad máxima de adsorción: $Q = 9,76 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{g subproducto}$

5.1.1.3. Biochar PG

Tabla XIV: Concentraciones y absorbancia obtenidas del biochar PG.

Réplica	P0 (mg/L)	Material (g)	Absorbancia	FD	Pf (mg/L)	Q (mg/g)	% Reducción
a	0	1,00	0,07	1	0,1074	-0,0107	-
b	0	1,01	0,07	1	0,0984	-0,0098	-
a	0,10	1,01	0,05	1	0,0699	0,0030	30,05
b	0,10	1,01	0,06	1	0,0909	0,0009	9,07
a	0,20	1,00	0,17	1	0,2543	-0,0054	-27,16
b	0,20	1,00	0,07	1	0,0999	0,0100	50,04
c	0,20	1,00	0,05	1	0,0774	0,0123	61,28
a	5	1,01	0,01	50	0,0085	0,4515	91,51
b	5	1,00	0,01	10	0,0175	0,4817	96,50
c	5	1,00	0,01	10	0,0175	0,4822	96,50
a	10	1,00	0,17	5	0,2513	0,8709	87,43
b	10	1,01	0,15	5	0,2198	0,8800	89
a	20	1,05	0,01	200	0,0175	1,5687	82,51
b	20	1,01	0,02	100	0,0295	1,6940	85,26
c	20	1,01	0,02	100	0,0295	1,6925	85,26
a	50	1,03	0,46	50	0,6830	1,5381	31,70
b	50	1,17	0,39	50	0,5886	1,7613	41,14
a	100	1,12	0,55	100	0,8299	1,5241	17,01
b	100	1,12	0,56	100	0,8404	1,4309	15,96
a	200	1,07	0,56	200	0,8434	2,9316	15,66
b	200	1,05	0,56	200	0,8464	2,9156	15,36
a	227	1,01	0,26	500	0,3832	3,5172	15,59
b	227	1,00	0,48	250	0,7265	4,5202	19,99
a	500	1,00	0,60	500	0,9033	4,8259	9,67
b	500	1,01	0,59	500	0,8884	5,5438	11,17
a	800	1,01	0,61	666,6	0,9093	19,2778	24,23
b	800	1,01	0,61	666,6	0,9093	19,2186	24,23
a	1000	1,03	0,58	1000	0,8719	12,7350	12,81
b	1000	1,02	0,57	1000	0,8494	15,0023	15,06

Capacidad máxima de adsorción: $Q = 15 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{g subproducto}$

5.1.1.4. Biochar QL

Tabla XV: Concentraciones y absorbancia obtenidas del biochar QL con granulometría 0-5 mm y 5-10 mm, respectivamente.

Réplica 0-5 mm	P0 (mg/L)	Material (g)	Absorbancia	FD	Pf (mg/L)	Q (mg/g)	% Reducción
a	0,20	1,02	1,40	1	2,10	-0,1858	-950,50
b	0,20	1,03	0,76	1	1,14	-0,0907	-468,25
a	5	1,03	0,81	2,50	1,22	0,1901	39,28
a	20	1,01	0,05	200	0,07	0,5367	27
a	50	1,04	0,11	250	0,17	0,7119	14,75
a	500	1,02	0,61	500	0,91	4,4023	9
b	500	1,00	0,61	500	0,91	4,5641	9,15
a	1000	1,07	0,61	1000	0,92	7,4683	7,95
b	1000	1,08	0,61	1000	0,91	8,5006	9,15
Replica 5-10 mm	P0 (mg/L)	Material (g)	Absorbancia	FD	Pf (mg/L)	Q (mg/g)	% Reducción
a	0,20	1,01	0,62	1	0,93	-0,0725	-366,25
b	0,20	1,01	0,39	1	0,58	-0,0376	-190
a	5	1,01	0,52	5	0,78	0,1099	22,20
a	20	1,01	0,06	200	0,09	0,2377	12
a	50	1,02	0,06	500	0,10	0,5168	10,50
a	500	1,03	0,60	500	0,90	4,7519	9,75
b	500	1,12	0,60	500	0,91	4,2301	9,45
a	1000	1,22	0,60	1000	0,91	7,7624	9,45
b	1000	1,13	0,61	1000	0,92	7,4336	8,40

Capacidad máxima de adsorción: $Q = 8,50 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{g}$ subproducto

5.1.2. Isotermas de adsorción. Modelización

Para evaluar la modelización se ha trabajado con las escorias de acero EAF de granulometría 5-10 mm, las cenizas volantes y el *biochar* PG, ya que han sido los materiales que han dado resultados más representativos.

5.1.2.1. Escorias de acero EAF

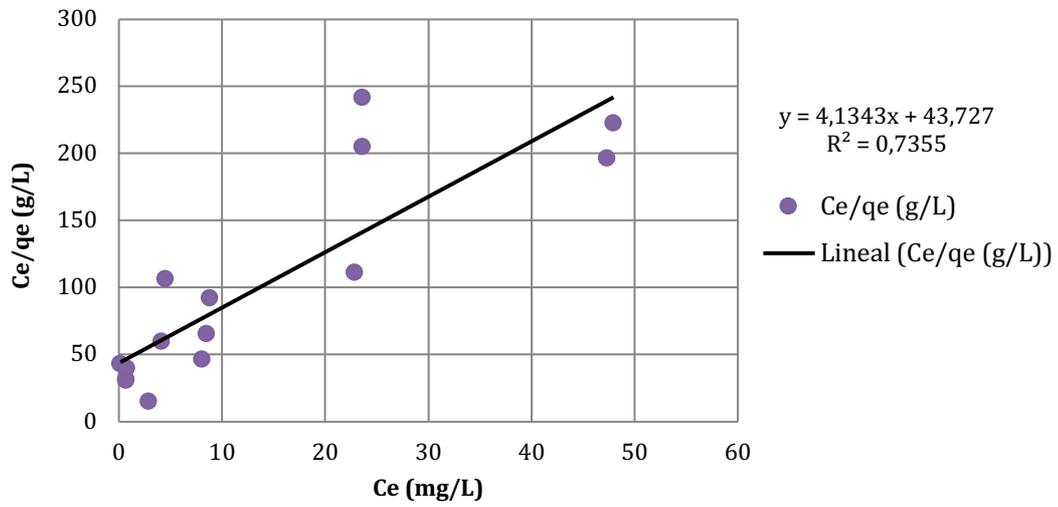


Figura 5.1: Isotherma de Langmuir de las escorias de acero.

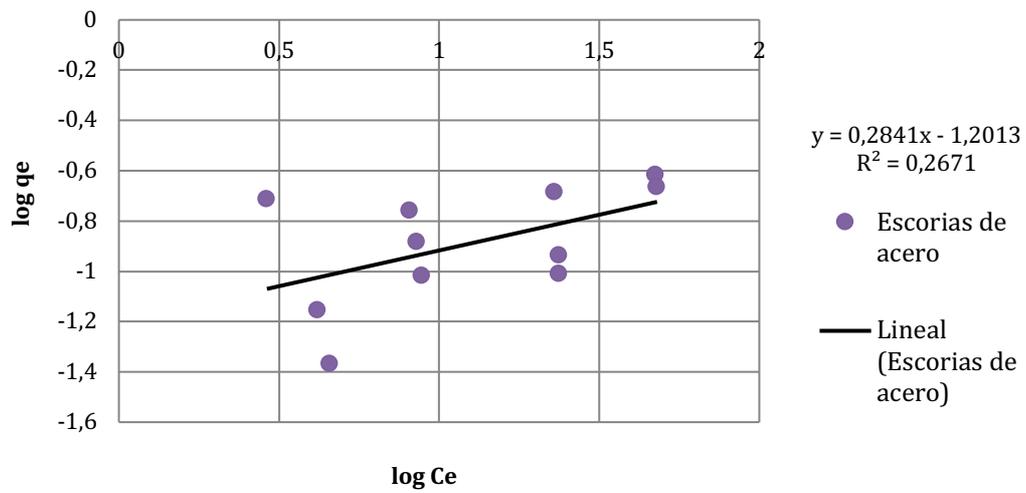


Figura 5.2: Isotherma de Freundlich de las escorias de acero.

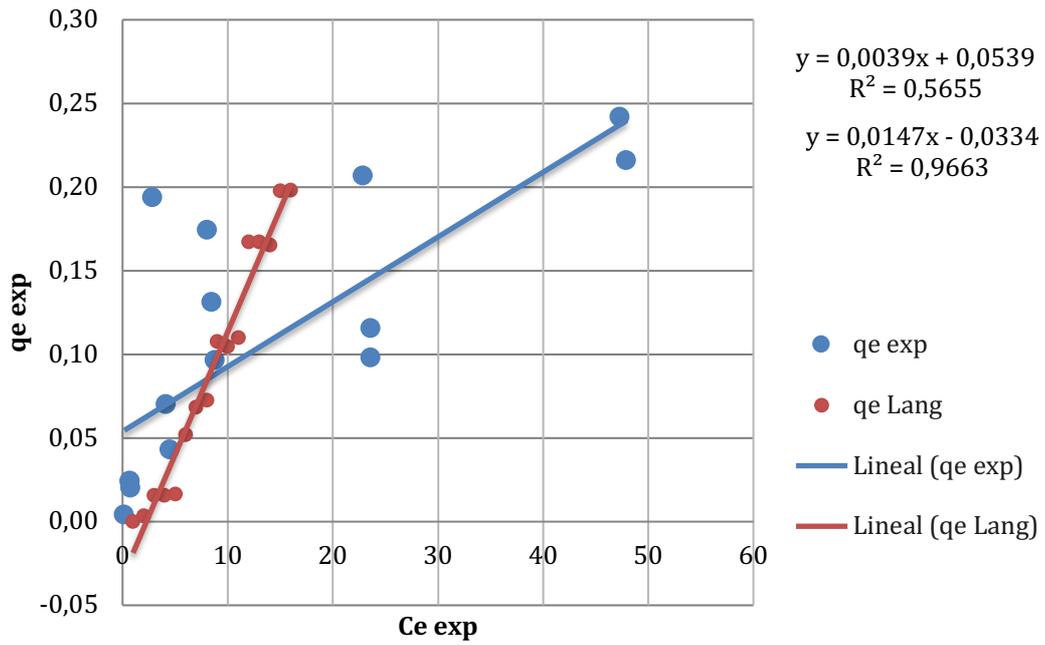


Figura 5.3: Análisis comparativo de las isothermas de las escorias de acero.

5.1.2.2. Cenizas volantes

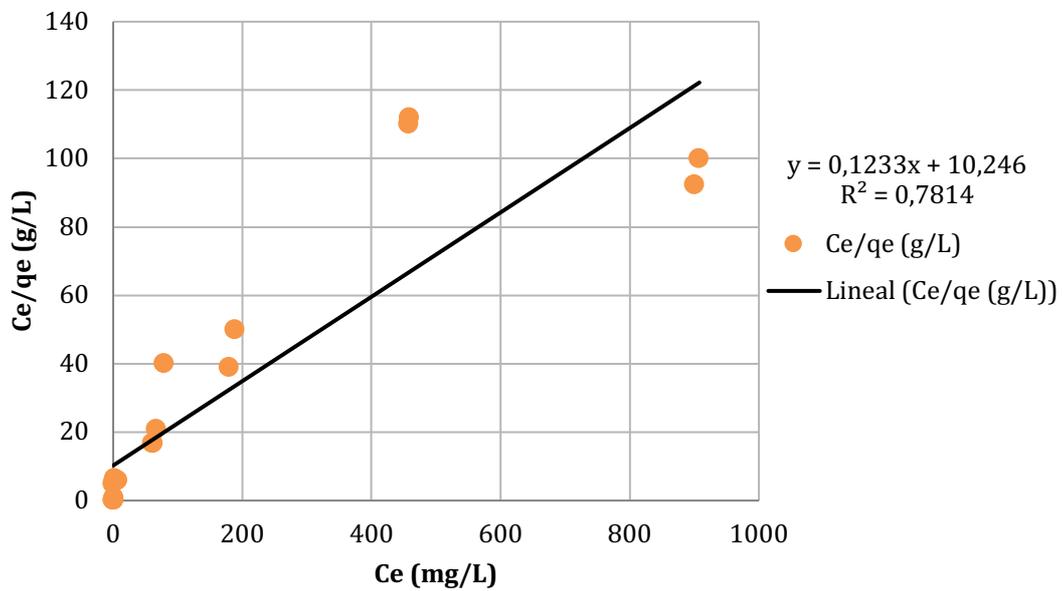


Figura 5.4: Isotherma de Langmuir de las cenizas volantes.

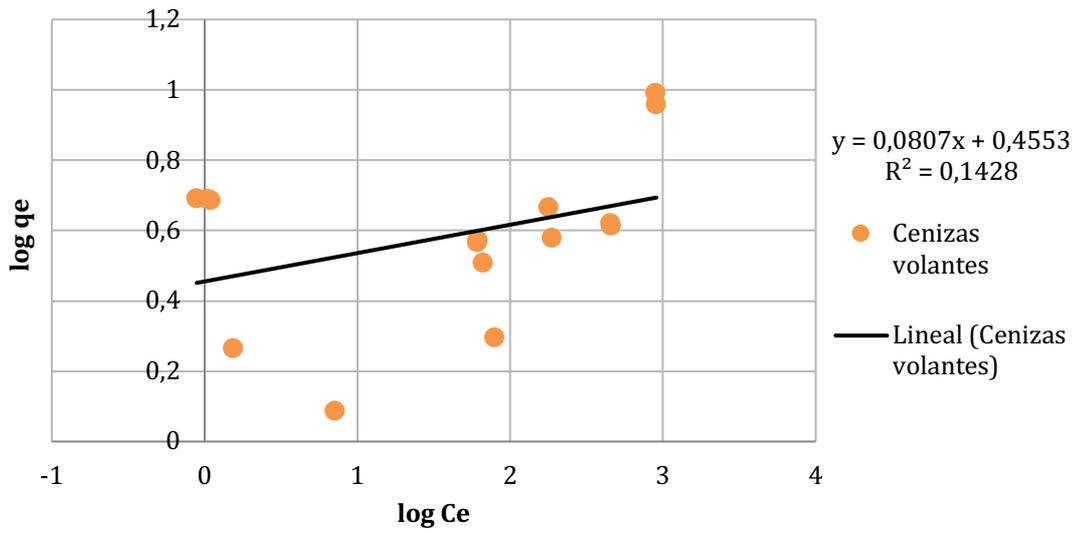


Figura 5.5: Isoterma de Freundlich de las cenizas volantes.

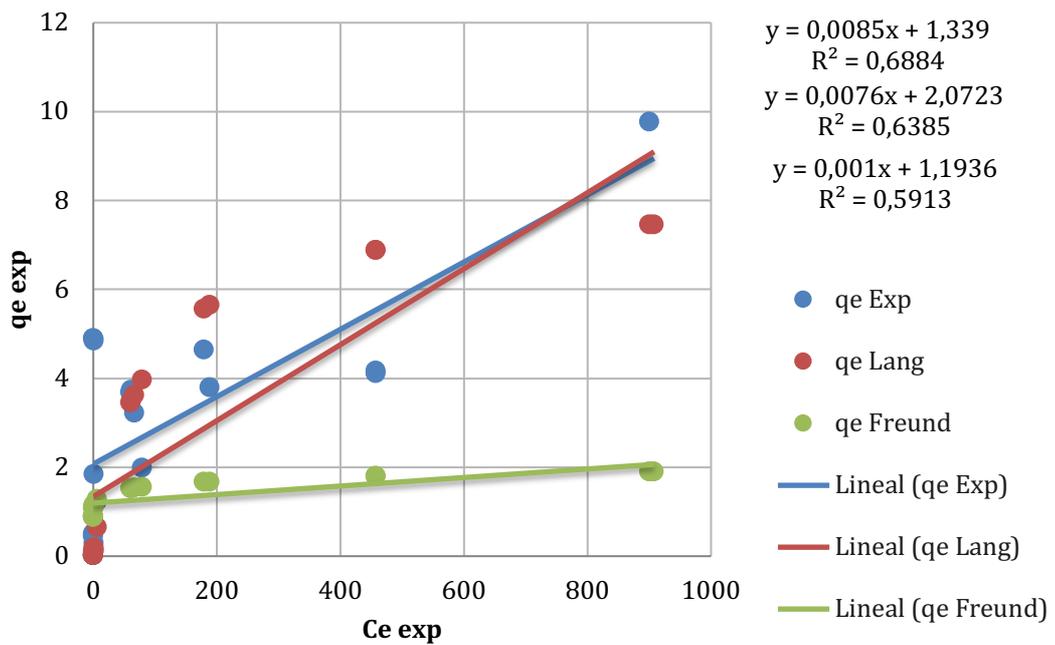


Figura 5.6: Análisis comparativo de las isotermas de las cenizas volantes.

5.1.2.3. Biochar PG

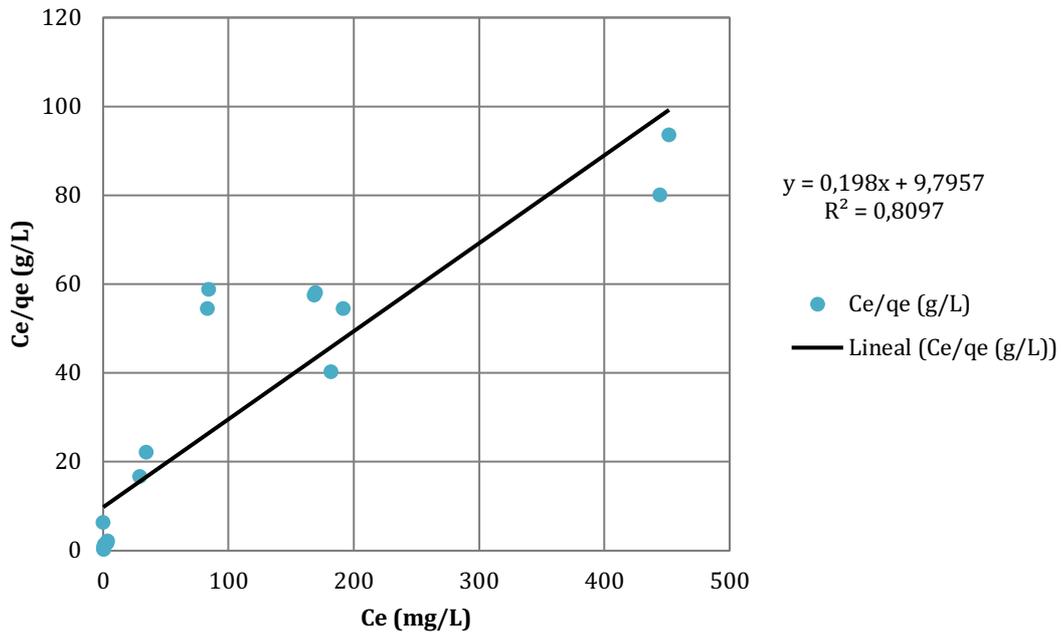


Figura 5.7: Isoterma de Langmuir del *biochar* PG.

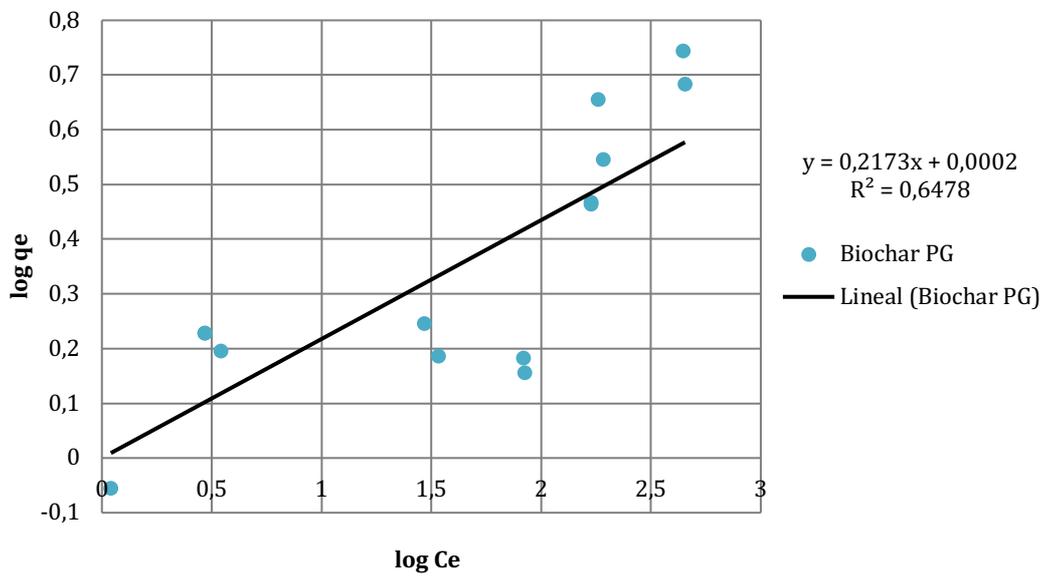


Figura 5.8: Isoterma de Freundlich del *biochar* PG.

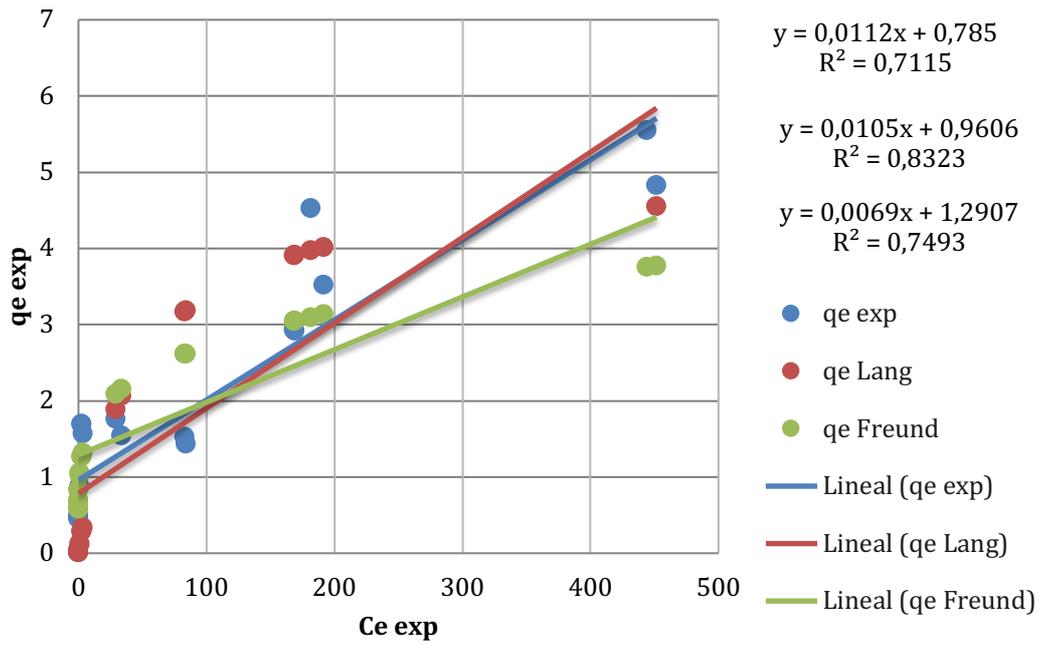


Figura 5.9: Análisis comparativo de las isotermas del *biochar* PG.

Página en Blanco

6. DISCUSIÓN

6.1. El mejor subproducto industrial

Observando los valores obtenidos del rango bajo de las figuras 5.1, 5.2, 5.4, 5.5, 5.7, 5.8 de las isotermas de adsorción lineales, se puede ver como los subproductos tienen un comportamiento parecido exceptuando el comportamiento de las escorias de acero EAF.

6.2. Isotermas de adsorción

Basándonos en los resultados obtenidos, el modelo de Langmuir describe mejor la cinética de adsorción en todos los subproductos (figura 5.1, 5.4, 5.7). Este hecho puede ser debido a la composición de los diferentes materiales, rica en compuestos de aluminio, hierro y sílice que se modelan mejor en este tipo de isotermas. Se puede observar que la mejor correlación la encontramos en las escorias de acero, seguido del *biochar* PG y por último en las cenizas volantes.

A excepción de las isotermas de Langmuir de las escorias de acero EAF, las isotermas de Langmuir y Freundlich para el resto de subproductos, no aportan muy buenas correlaciones al modelo. Dicho hecho puede ser debido a que la energía de adsorción no siempre es constante, la superficie no es homogénea y no se tiene en cuenta las interacciones entre las moléculas adsorbidas.

Por otro lado, el fósforo que se encuentra concentrado puede precipitar con otros compuestos aportados por los subproductos, y dicho proceso no se tiene en cuenta en los modelos utilizados (Arias et al., 2001).

En la siguiente tabla se muestran las capacidades máximas de adsorción para todos los casos.

Tabla XVI: Capacidad de adsorción máxima de los diferentes subproductos.

Subproducto	Q (mg PO ₄ ³⁻ /g subproducto)
Escorias de acero EAF	0,24
Cenizas volantes	9,76
<i>Biochar</i> PG	15
<i>Biochar</i> QL 0-5 mm	8,50
<i>Biochar</i> QL 5-10 mm	7,44

Se puede observar como el subproducto que tiene una mayor capacidad de adsorción es el *biochar* PG, seguido de las cenizas volantes y el *biochar* QL, dejando en último lugar y con una capacidad de adsorción muy pequeña a las escorias de acero EAF.

Los subproductos que han obtenido una buena modelización en las isothermas de Langmuir y que además tiene una mayor capacidad de adsorción son el *biochar* PG y las cenizas volantes. En cambio, pese a conseguir uno de las mejores correlaciones en Langmuir, las escorias de acero EAF han dado una capacidad de adsorción muy baja e insuficiente.

En términos generales, las isothermas de Langmuir nos proporcionan unos buenos resultados en todos los subproductos. En cambio, los resultados obtenidos para la capacidad de adsorción no son del todo óptimos ya que en la bibliografía se acostumbra a trabajar con valores mucho mayores.

6.3. Composición de los subproductos

Teniendo en cuenta la capacidad máxima de adsorción y el % de reducción de fósforo, los subproductos que tienen mejor eficiencia son el *biochar* PG y las cenizas volantes (tabla XIII y XIV).

Se puede observar en las tablas de composición química, que los subproductos que han obtenido una mejor modelización por Langmuir tienen una concentración elevada de aluminio (Al), hierro (Fe) y silicio (Si) como se ha comentado anteriormente, sobretodo el *biochar* PG. Este hecho afirma que la retención de fósforo es debe prácticamente en su totalidad a la adsorción y no a procesos de precipitación de otros elementos como puede ser el calcio (Ca).

6.4. Concentraciones óptimas de los subproductos

En las tablas XII, XIII, XIV y XV se puede ver claramente como la mayoría de subproductos, dan una absorbencia óptima y, en consecuencia, un % mayor de recuperación de fósforo cuando las concentraciones en el efluente son de entre 5 y 50 mg/L.

Se observa como el % de recuperación máximo de las cenizas volantes se encuentra cuando la concentración inicial es de 50 mg/L, ofreciendo un valor del 98,23%. En cambio, en el *biochar* PG dicho valor se muestra cuando la concentración inicial es de 5 mg/L, con un 96,50% de recuperación. Por otro lado, las escorias de acero y el *biochar* QL han ofrecido valores muy bajos de recuperación (aproximadamente máximos de entre el 20 y el 40%) para la mayoría de concentraciones.

Dicho hecho demuestra que a bajas concentraciones de fósforo la adsorción de los materiales estudiados es muy baja, lo cuál genera un problema para poder usarlos en humedales construidos o sistemas naturales ya que como se ha visto anteriormente, las concentraciones de los caudales procedentes de aguas agrícolas, y con las que se estudiarían los subproductos en un medio más complejo, suelen oscilar entre 0,50 y 1 mg/L. Valores muy por debajo de los rangos óptimos que han mostrado nuestro estudio.

Página en Blanco

7. CONCLUSIONES

El modelo de isoterma de Freundlich no nos sirve para modelar la adsorción de fósforo en los subproductos utilizados. En cambio, las isotermas de Langmuir ofrecen unos mejores resultados.

El *biochar* PG y las cenizas volantes son los dos materiales que tienen una mayor capacidad de adsorción y una mejor correlación en las isotermas de Langmuir, pero no es suficiente para considerarlos aptos para su uso.

Todos los subproductos estudiados solo son eficaces y muestran un % de reducción de fósforo óptima cuando las concentraciones iniciales de fósforo en las aguas residuales son relativamente altas (entre 5 y 50 mg/L). Es por eso que haría falta el estudio de otros materiales o métodos alternativos para concentrar fosfatos de las aguas procedentes del uso agrícola.

Destacar que las membranas de ósmosis directa y/o inversa podrían ser métodos alternativos eficaces para realizar dicho tratamiento previo para concentrar el fósforo en las aguas residuales y, así, poder estudiar el comportamiento de recuperación de los materiales a gran escala en experimentos de columnas de relleno.

Página en Blanco

8. PRESPECTIVAS DE FUTURO

Como trabajos futuros se podría considerar la realización complementaria a este trabajo de lo siguiente:

- Un estudio más extenso de los subproductos enfocado a una situación real en un campo agrícola mediante experimentos en columnas de relleno con una circulación de caudal continua.
- Un estudio de estimación local y/o regional de la cantidad de fósforo requerida y que se podría recuperar a nivel agrícola considerando campos de cultivo tradicionales o ecológicos utilizando los subproductos descritos.

Página en Blanco

9. REFERENCIAS

- Adham, S., Burbano, A., Chiu, K., Kumar, M. Development of a NF/RO Knowledgebase. California Energy Commission, Public Interest Energy Research Program Report, 2005.
- Albenza, D. Evaluación de efectos de varios tipos de biochar en suelo y planta, 2011.
- Bakhshoodeh, R., Alavi, N., Oldham, C., Santos, R.M., Babaei, A.A., Vymazal, J., Paydary, P. Constructed wetlands for landfill leachate treatment: A review. *Ecol. Eng.* 146. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2020.105725>, 2020.
- Bassin J.P, Kleerebezem R, Dezotti M, Van Loosdrecht M.C.M. Simultaneous nitrogen and phosphate removal in aerobic granular sludge reactors operated at different temperatures. *Water Research*, Volume 46, Issue 12, August 2012.
- Beatriz Altamira-Algarra, Jaume Puigagut, John W. Day, William J. Mitsch, Jan Vymazal, Rachael G. Hunter and Joan García. A review of technologies for closing the P loop in agriculture runoff: contributing to the transition towards a circular economy. *Ecological Engineering*, 2021.
- Boutin, K., Mitsch, W.J. Influence of hydrologic conditions on nutrient retention and soil and plant development in a former central Ohio swamp: A wetlaculture mesocosm experiment., in: 13th International Symposium of Biogeochemistry of Wetlands. p. March 21-25, 2021.
- Burton. Franklin L, Stensel, H. David. *Wastewater Engineering, Metcalf & Eddy, McGraw-Hill, International Edition, 4th Edition, 2003.*
- COMUNIDAD ANDINA. *Manual de Estadísticas Ambientales*. CAN: Santa Cruz de la Sierra, 2005.
- Cordell, D. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, 2009.

- CRU Consulting. Caracterización y análisis de mercado internacional de minerales en el corto, mediano y largo plazo con vigencia al año 2035. Unidad de Planeación Minero Energética, 2018.
- Cusick Roland D., Logan Bruce E. Phosphate recovery as struvite within a single chamber microbial electrolysis cell. *Bioresource Technology*, Volume 107, March 2012.
- Day, J.W., Hunter, R.G., Lane, R.R., Shaffer, G.P., Day, J.N. Long-term assimilation wetlands in coastal Louisiana: Review of monitoring data and management. *Ecol. Eng.* 137, 7–20. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.09.019>, 2019.
- Deligiannakis, Yiannis et al. A novel bentonite-humic acid composite material Bephos™ for removal of phosphate and ammonium from eutrophic waters. *Chemical Engineering Journal*, Volume 225, March 2013.
- Dierberg, F.E., De Busk, T.A., Jackson, S.D., et al. Submerged aquatic vegetation-based treatment wetlands for removing phosphorus from agricultural runoff: response to hydraulic and nutrient loading. *Water Res.* 36 (6), 1409–1422, 2002.
- Díaz, A.S. Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos, 2008
- Erickson, A.J., Gulliver, J.S., Weiss, P.T. Phosphate removal from agricultural tile drainage with iron enhanced sand. *Water (Switzerland)* 9, 1–17. <https://doi.org/10.3390/w9090672>, 2017.
- Font, X.S, Bonet, J.B, Llacuna J.L, Montaña, J.G. Ósmosis directa: proceso y aplicaciones, 2014.

- García, M., Lewis C., Kruger C. Methods for Producing Biochar and Advanced Biofuels in Washington State. Part 1: Literature Review of Pyrolysis Reactors. First Project Report. Department of Biological Systems Engineering and the Center for Sustaining Agriculture and Natural Resources, Washington State University, Pullman, WA, 137 pp, 2010.
- Guanglei Qiu, Yonghui Song, Ping Zeng, Shuhu Xiao, Liang Duan. Phosphorus recovery from fosfomycin pharmaceutical wastewater by wet air oxidation and phosphate crystallization. *Chemosphere*, Volume 84, Issue 2, June 2011.
- Hamdi Nouredine, Srasra Ezzeddine. Removal of phosphate ions from aqueous solution using Tunisian clays minerals and Synthetic zeolite. *Journal of Environmental Sciences*, Volume 24, April 2012.
- He Yiliang et al. Adsorptive removal of hosphorous from aqueous solution using sponge iron and zeolite. *Journal of Colloid Interface Science*, March 2013.
- Hunter, R.G., Day, J.W., Lane, R.R., Shaffer, G.P., Day, J.N., Conner, W.H., Rybczyk, J.M. Using natural wetlands for municipal effluent assimilation: A halfcentury of experience for the Mississippi River Delta and surrounding environs, in: C. Metcalf (Ed.), *Pollution Abatement Using Natural and Constructed Wetlands*. Springer Publishing Co, 2018.
- Hunter, R.G., Day, J.W., Wiegman, A.R., Lane, R.R. Municipal wastewater treatment costs with an emphasis on assimilation wetlands in the Louisiana coastal zone. *Ecol. Eng.* 137, 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.09.020>, 2019.
- Hypoxia Task Force, U. Second report on point source progress in Hypoxia Task Force States, 2019.
- Illana, M. Estudio de la adsorción de fosfatos en aguas de depuradora mediante intercambiadores iónicos, 2014.

- Jellali Salah, Wahab Mohamed Ali, Anane Makram, Riahi Khalifa, Bousselmi Latifa. Phosphate mine wastes reuse for phosphorous removal from aqueous solutions under dynamic conditions. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 184, August 2010.
- Jiang, B.B., Mitsch, W.J. Influence of hydrologic conditions on nutrient retention, and soil and plant development in a former central Ohio swamp: A wetlaculture mesocosm experiment. *Ecol. Eng.* 157, 105969. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2020.105969>, 2020.
- Kadlec, R.H., Aging phenomena in wastewater wetlands., in: Godfrey, P.J., Kaynor, E.R., Pelczarski, S., Benforado, J. (Eds.), *Ecological Considerations in Wet- Lands Treatment of Municipal Wastewaters*. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1985
- Kinouchi Tsuyoshi, Seino Ayaka, Takase Tsugiko. In-stream phosphate removal by suspended sediments transported from volcanic catchments. *Journal of Hydrology*, Volumes 448–449, 2 July 2012.
- Kugbe Joseph, Matsue Naoto, Henmi Teruo. Synthesis of Linde type A zeolite-goetite nanocomposite as an adsorbent of cationic and anionic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 164, August 2008.
- Kumar Manish, Badruzzaman Mohammad, Adham Samer, Oppenheimer Joan. Beneficial phosphate recovery from reverse osmosis (RO) concentrate of an integrated membrane system using polymeric ligand exchanger (PLE). *Water Research*, Volume 41, Issue 10, May 2007.
- Lee M. Blaney, Suna Cinar, Arup K. SenGupta. Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater. *Water Research*, Volume 41, Issue 7, April 2007.

- Lee, Sang-Hyup, et al. Investigation of phosphorus removal from wastewater through ion exchange mesostructure based on inorganic material. *Desalination*, Volum 266, September 2010.
- Lu, S. Y., Wu, F. C., Lu, Y. F., Xiang, C. S., Zhang, P. Y., & Jin, C. X. Phosphorus removal from agricultural runoff by constructed wetland. *Ecological Engineering*, 35(3), 402-409, 2009.
- Martínez, A. Utilització de subproductes industrials per a la retenció de fósfor durant l'estabilització de fangs activats en llacunes, 2011.
- Maehlum, T., Jenssen, P.D. Norway, in: Vymazal, J., Brix, H., P.F., C., Green, M.B., Haberl, R. (Eds.), *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Europe*. Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands, 1998.
- McCabe, Warren L. *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*. 4 Edición, McGraw-Hill, 1998.
- Miller, S., Mitsch, W.J. The Business of Wetlaculture – Seeking Viable Business Models for Landscape-Scale Nutrient Capture, in: Abstracts, 38th Annual Symposium of North American Lake Management Society (NALMS), Cincinnati, OH, 2018.
- Milosevic Tomo, Milosevic Nebojsa, Glisic Ivan. Tree growth, yield, fruit quality attributes and leaf nutrient content of 'Roxana' apricot as influenced by natural zeolite, organic and inorganic fertilisers. *Scientia Horticulturae*, Volume 156, April 2013.
- Oladoja, N.A, Ololade I.A., Adesina A.O., Adelagun R.O.A., Sani Y.M. Appraisal of gastropod shell as calcium ion source for phosphate removal and recovery in calcium phosphate minerals crystallization procedure. *Chemical Engineering Research and Design*, 4 October 2012.

- Pastor, L. Investigations on the recovery of phosphorus from wastewater by crystallization. Dissertation.com, Florida, 2006.
- Peterson, G. Limits to phosphorous? Resilience Science, 2009.
- Qinyan Yue, Yaqin Zhao, Qian Li, Wenhong Li, Baoyu Gao, Shuxin Han, Yuanfeng Qi, Hui Yu. Research on the characteristics of red mud granular adsorbents (RMGA) for phosphate removal. Journal of Hazardous Materials, Volume 176, November 2009.
- Romero, J.A., Comín, F.A., García, C. Restored wetlands as filters to remove nitrogen. Chemosphere 39 (2), 323–332, 1999.
- Rueda, M., Adsorción de Cadmio en solución utilizando como adsorbente material tobáceo modificado. Información tecnológica vol 21(4) 75-78, 2010.
- Seong Uk Hong, Lu Ouyang, Merlin L. Bruening. Recovery of phosphate using multilayer polyelectrolyte nanofiltration membranes. Journal of Membrane Science, Volume 327, Issues 1–2, 5 February 2009.
- SHI Zhong-liang, LIU Fu-Mei, YAO Shu-hua. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe (III) oxide. New carbon materials, Volume 26, Issue 4, August 2011.
- Sohi S., Loez-Capel E., Krull E., Bol R. Biochar's roles in soil and climate change: A review of research needs. CSIRO Land and Water Science Report 05/09, 64pp, 2009.
- Sweet, N.R. Phosphorous in the environment- why should recovery be a policy issue? Second International Conference on the recovery of phosphorous from sewage and animal wastes. Noordwijkerhout, 2001.
- U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2018/mcs2018.pdf>, 2018.

Wajima T., Rakovan J.F. Removal behavior of phosphate from aqueous solution by calcined paper sludge. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 7 January 2013.

Warmadewanthi, J.C. Liu. Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater. *Separation and Purification Technology*, Volume 64, Issue 3, 12 January 2009.

Xia, Y., Zhang, M., Tsang, D.C.W., Geng, N., Lu, D., Zhu, L., Igalavithana, A.D., Dissanayake, P.D., Rinklebe, J., Yang, X., Ok, Y.S. Recent advances in control technologies for non-point source pollution with nitrogen and phosphorous from agricultural runoff: current practices and future prospects. *Appl. Biol. Chem.* 63. <https://doi.org/10.1186/s13765-020-0493-6>, 2020.

Xuechu CHEN, Hainan KONG, Deyi WU, Xinze WANG, Yongyong LIN. Phosphate removal and recovery through crystallization of hydroxyapatite using xonotlite as seed crystal. *Journal of Environmental Sciences*, Volume 21, Issue 5, 2009.

Yonghui Song, Peng Yuan, Binghui Zheng, Jianfeng Peng, Fang Yuan, Ying Gao. Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater. *Chemosphere*, Volume 69, Issue 2, September 2007.

Ying Zhao, Beidou Xi, Yiran Li, Meifen Wang, Zian Zhu, Xunfeng Xia, Lie-yu Zhang, Lijun Wang, Zhaokun Luan. Removal of phosphate from wastewater by using open gradient superconducting magnetic separation as pretreatment for high gradient superconducting magnetic separation. *Separation and Purification Technology*, Volume 86, 15 February 2012.