

EFECTO DE CONDICIONES OPERATIVAS SOBRE LA REMOCIÓN QUÍMICA DE FÓSFORO USANDO CLORURO FÉRRICO EN SISTEMAS BATCH Y CONTINUO

A. H. Caravelli^a, C. De Gregorio^a y N. E. Zaritzky^{a,b}

^a Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA). CONICET- La Plata, Facultad de Ciencias Exactas- UNLP, La Plata, Argentina.

^b Facultad de Ingeniería- UNLP, La Plata, Argentina.

alejandrocavelli@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

La precipitación química es una práctica muy utilizada para la remoción de fósforo (P) de aguas de desecho. La adición de sales de hierro sobre el tanque de aireación o después del tratamiento secundario de efluentes (precipitación simultánea) genera costos más bajos respecto a la aplicación en otras etapas (Metcalf y Eddy, 2002). El proceso de remoción química de P mediante Fe(III) implica la precipitación de fosfato férrico, hidróxido férrico y complejos oxihidroxifosfato de hierro, así como fenómenos de coagulación/floculación. Los flóculos químicos formados son separados del agua de desecho tratada mediante un clarificador. La mayoría de los estudios determinan las condiciones más adecuadas para la precipitación de P: relación molar Fe:P > 1.5:1 y pH = 5.0-7.0 (Szabó y col., 2008). No obstante, hay escasa bibliografía acerca de los factores que afectan las propiedades de sedimentación de los precipitados Fe-P. Los objetivos del presente trabajo fueron: a) Estudiar el efecto del pH, biomasa y tiempo de sedimentación sobre el proceso de remoción química de P mediante cloruro férrico en sistema batch, considerando la precipitación de ortofosfato y la separación de los complejos químicos formados. b) Evaluar el desempeño de un reactor continuo de barros activados (BA) a escala laboratorio, operado con precipitación simultánea de P, mediante cloruro férrico bajo las condiciones operativas óptimas determinadas en el sistema batch.

MATERIALES Y MÉTODOS

Ensayos de remoción química de fósforo en sistemas batch

Los ensayos fueron realizados en solución buffer fosfato (BF) y en un sistema modelo de licor mixto de barros activados (LMBA). La solución BF contenía: KH_2PO_4 0.071 g/L, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.213 g/L, NaHCO_3 1 g/L. El sistema LMBA fue obtenido lavando los barros provenientes de un reactor continuo de BA y resuspendiéndolos en BF. Los ensayos fueron realizados bajo condiciones de pH constante (pH = 5.0-8.0) utilizando una solución stock de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.074M). La concentración de ortofosfato inicial estuvo comprendida entre 36 y 47 mg/L resultando relaciones molares iniciales $\text{Fe}_0:\text{P}_0 = 1.7:1$ 2.3:1. Las mezclas fueron sometidas a agitación (50 - 60 rpm) durante 30 min. Luego se establecía un período de sedimentación (0.16-18 hs). En el sobrenadante resultante se determinaban las concentraciones de P como ortofosfato ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$), P total (PT), Fe total soluble (Fe_{TS}) y Fe total (Fe_{T}). La biomasa del sistema LMBA fue obtenida de un reactor aeróbico constituido por un tanque de aireación (2.8 L) y un sedimentador (1 L), operado en forma continua con tiempo de residencia hidráulico $\theta_{\text{H}} = 29$ hs y tiempo de residencia celular $\theta_{\text{C}} = 21$ días. Se empleó un agua residual modelo de la industria láctea: suero de queso 1.5 g/L como DQO (demanda química de oxígeno); $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.94 g/L; KH_2PO_4 0.071 g/L; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.213 g/L; NaHCO_3 1 g/L, resultando P como ortofosfato 40.0 mgP/L y P total 45.5 mgP/L.

Reactor de BA con precipitación simultánea de fósforo

Se utilizó el reactor aeróbico de BA alimentado con agua residual modelo de la industria láctea bajo régimen hidráulico continuo. El reactor fue inicialmente operado sin adición de FeCl_3 (Etapa sin tratamiento: 0–47 días). Luego se comenzó a dosificar Fe(III) durante 60 días; para ello se empleó una solución stock de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.02 gFe/L). La dosis de Fe(III) expresada en base a la relación molar Fe:P fue 1.5-1.9:1. La planta fue monitoreada 1 a 2 veces por semana. En cada muestra se analizaban los siguientes parámetros = pH, sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos fijos (SSF) y sólidos suspendidos volátiles (SSV) en el reactor de BA; en el efluente final se determinó DQO, SST, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, PT, Fe_T y Fe_{TS} .

Análisis químico

Las muestras obtenidas del sobrenadante resultante de los ensayos batch y del efluente final del reactor de BA fueron centrifugadas y filtradas (0.45 μm) para determinar las concentraciones de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ y Fe_{TS} . La concentración de ortofosfato fue determinada por espectrofotometría (Método Hach). Fe_T y Fe_{TS} fueron determinados por espectrofotometría (Método Hach). PT fue convertido a ortofosfato por digestión en medio ácido (Método Hach) para luego aplicar el método empleado en la determinación de ortofosfato. P particulado ($P_{\text{Part}} > 0.45 \mu\text{m}$) fue determinado a partir de la diferencia entre las concentraciones de PT y PT soluble. Fe particulado ($\text{Fe}_{\text{Part}} > 0.45 \mu\text{m}$) correspondió a la diferencia entre Fe_T y Fe_{TS} . Las propiedades de sedimentación de los BA se determinaron mediante el Índice volumétrico de lodo diluido (IVLD). SST, SSF y SSV fueron determinados por métodos estándar.

RESULTADOS

Sistema batch BF y LMBA

Efecto del pH, biomasa de BA y tiempo de sedimentación sobre la precipitación de ortofosfato y sedimentación de precipitados conteniendo Fe-P

En sistemas BF y LMBA ($3.0 \pm 0.3 \text{ gSST/L}$), la precipitación de ortofosfato fue $> 98\%$ para valores de pH comprendidos entre 5.0 y 7.0; la remoción fue 90–95% para pH = 8.0. En ambos sistemas, la concentración de ortofosfato no cambiaba a medida que se incrementaba el tiempo de sedimentación desde 2 hasta 18 hs. Considerando que la concentración de fósforo total soluble PT_S (P total de las muestras filtradas) fue equivalente a la correspondiente a ortofosfato, se determinó la concentración de P_{part} a partir de la diferencia entre PT (muestra sin filtrar) y ortofosfato. En los sistemas BF y LMBA, la mayor parte del PT correspondió a la fracción particulada ($> 85\%$), debido a la alta eficiencia de precipitación de ortofosfato. En ambos sistemas, las concentraciones de P_{part} y Fe_{Part} disminuían a medida que se incrementaba el tiempo de sedimentación (Fig. 1).

En ambos sistemas, la eficiencia de remoción de P_{part} y Fe_{part} mediante sedimentación fue mayor para condiciones de pH comprendidas entre 5.0 y 6.0 (Fig. 1). Debe destacarse que a valores de pH inferiores a 7.0, los productos de la hidrólisis de Fe y los complejos oxihidroxifosfato de Fe presentan carga positiva (Szabó y col., 2008), permitiendo conjeturar que la neutralización de carga de dichos coloides con aniones fosfato podría favorecer el proceso de coagulación que conduce a la formación de flóculos removibles fácilmente por sedimentación. Este último fenómeno podría explicar la excelente eficiencia de remoción de ortofosfato y complejos Fe-P observada en el presente trabajo bajo condiciones de pH comprendidas entre 5.0 y 6.0. A pH alcalino, los coloides conteniendo Fe o Fe-P presentan carga superficial negativa (Szabó y col., 2008), de manera que la

desestabilización por neutralización de carga con fosfatos no resulta favorecida. Esta situación permitiría explicar la menor eficiencia en la remoción de ortofosfato y partículas conteniendo Fe-P observada a valores de pH ≥ 7.0 (Fig. 1).

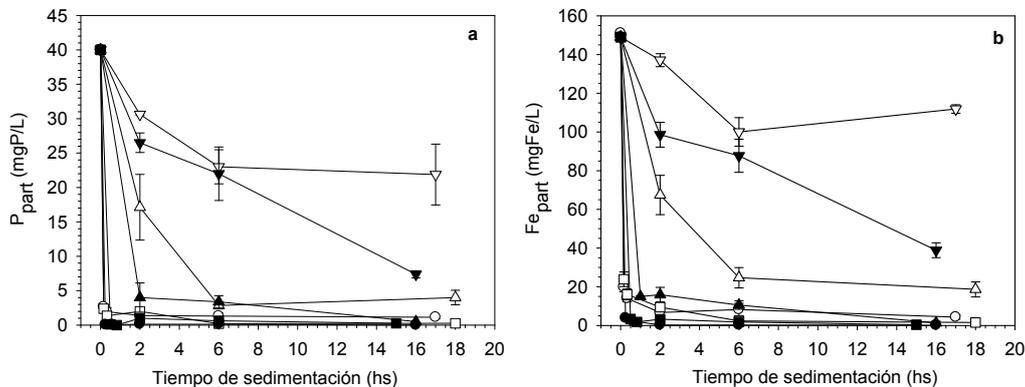


Fig. 1. Concentración de P y Fe particulados en función del tiempo de sedimentación (hs) para los diferentes sistemas batch. a) P particulado (P_{part} , mgP/L), b) Fe particulado (Fe_{part} , mgFe/L). Sistema BF: (\circ) pH = 5.0, (\square) pH = 6.0, (Δ) pH = 7.0, (∇) pH = 8.0. Sistema LMBA (3.0 ± 0.3 gSST/L): (\bullet) pH = 5.0, (\blacksquare) pH = 6.0, (\blacktriangle) pH = 7.0, (\blacktriangledown) pH = 8.0. $Fe_0:P_0$ 1.7-2.3:1. Desvío estándar indicado por barras.

La presencia de biomasa mejoró la remoción de partículas Fe-P. En el sistema BF, a pH = 5.0 y tiempo de sedimentación = 2 hs, las concentraciones de P_{part} y Fe_{part} fueron 1.4 y 6.6 mg/L respectivamente; en el sistema LMBA, dichas concentraciones fueron 10 veces inferiores. Similares resultados fueron observados a pH superiores (Fig. 1 a y b). El efecto de la biomasa sobre la sedimentación de los complejos Fe-P debe evaluarse considerando que las bacterias presentan típicamente carga superficial negativa, con buenas propiedades de adsorción sobre la superficie de partículas de oxihidróxidos de Fe (Appenzeller y col., 2002). En el presente trabajo, en el sistema LMBA con bajo pH (5.0–6.0) se sugiere la ocurrencia de un proceso de desestabilización de coloides con carga positiva (productos de hidrólisis de Fe y complejos oxihidroxifosfato de Fe) con aniones fosfato y células bacterianas con carga negativa. Este fenómeno dio lugar a la formación de flóculos de mayor tamaño con mejores propiedades de sedimentación respecto al sistema BF. La remoción de P_{part} y Fe_{part} fue significativamente menor para condiciones de pH 7.0 y 8.0 (Fig. 1). Cabe destacar que para valores de pH comprendidos entre 7.0 y 10.0, el hidróxido de Fe formado presenta carga superficial más negativa respecto a condiciones de pH inferiores (Szabó y col., 2008). De esta forma, la desestabilización de coloides por neutralización de carga es poco probable que ocurra bajo condiciones de alcalinidad. No obstante, pueden tener lugar otras fuerzas como hidrofobicidad, interacciones ácido-base e interacciones estéricas, que favorecen los fenómenos de agregación (Appenzeller y col., 2002). Bajo condiciones cercanas a la neutralidad (pH = 6.5–8.5), el proceso de floculación por barrido conduce a la formación de flóculos de hidróxido férrico, los cuales atrapan partículas coloidales durante la sedimentación (Metcalf y Eddy, 2002). Se sugiere que en sistemas LMBA bajo condiciones alcalinas, la floculación por barrido condujo a la formación de flóculos mixtos (precipitados químicos + agregados microbianos) de gran tamaño, facilitando la sedimentación de las partículas Fe-P bajo condiciones de pH ≥ 7.0 .

Modelado matemático de la sedimentación de los precipitados Fe-P

Se propuso una ecuación de decaimiento de segundo orden con respecto a la concentración de Fe_{part} :

$$\frac{dFe_{Part}}{dt} = -k [H^+]^n Fe_{Part}^2 = -k_1 Fe_{Part}^2 \quad (1)$$

donde $[H^+]$ = concentración molar de protones (mM); k y n = coeficiente empírico; k_1 = coeficiente de decaimiento de segundo orden $((\text{mmolFe}_{Part}/\text{L})^{-1} \text{h}^{-1})$.

Integrando y ordenando la Ec. (1), se obtuvo la siguiente expresión:

$$\frac{1}{Fe_{Part}} = \frac{1}{Fe_{Part_0}} + k_1 t \quad (2)$$

Fe_{Part_0} = concentración de Fe_{Part} al inicio del período de sedimentación ($t = 0$).

La Ec. (2) permite estimar la concentración de Fe_{Part} en función del tiempo de sedimentación para los sistemas BF y LMBA bajo las diferentes condiciones de pH. Esta ecuación se ajustó satisfactoriamente los datos experimentales por regresión no lineal usando Sigma Plot 10.0 (Fig. 2).

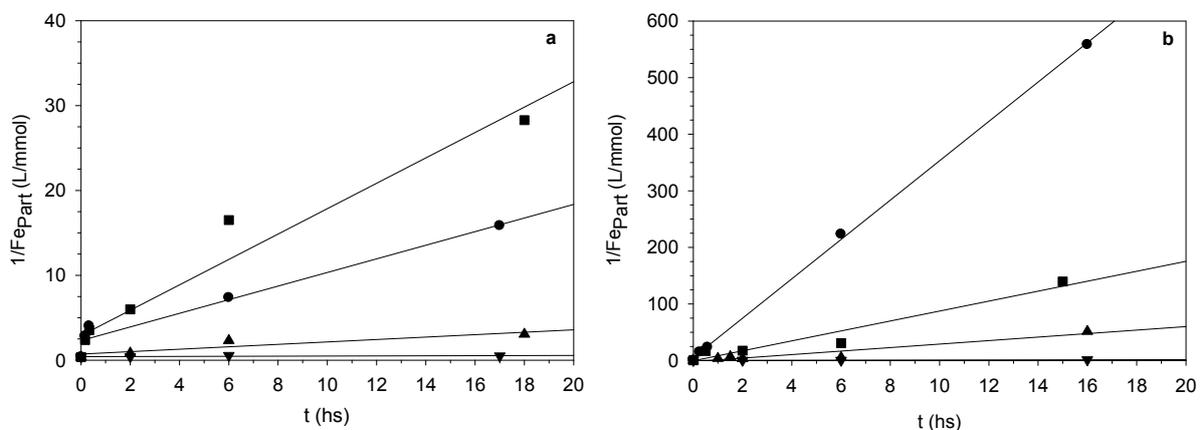


Fig. 2. Relación entre $1/Fe_{Part}$ y tiempo de sedimentación para los diferentes sistemas. a) Sistema BF. b) Sistema LMBA (3.0 ± 0.3 gSST/L). (●) pH = 5.0, (■) pH = 6.0, (▲) pH = 7.0, (▼) pH = 8.0. $Fe_0:P_0$ 1.7-2.3:1. (—) Curva estimada mediante Ec. (2). $r^2 > 0.91$.

Con el propósito de considerar el efecto del pH sobre el coeficiente k_1 se analizó la siguiente ecuación:

$$k_1 = k [H^+]^n \quad (3)$$

Los coeficientes k y n de Ec. (3) fueron determinados a partir de un gráfico log-log de k_1 vs. $[H^+]$. Para el sistema BF resultaron los siguientes valores: $k = 4698.9 \text{ L}^{n+1} \text{ mmolFe}_{Part}^{-1} \text{ mmolH}^{+ -n} \text{ h}^{-1}$ (DS = 1105.1) y $n = 1.077$ (DS = 0.235). Para el sistema LMBA resultó: $k = 11220.1 \text{ L}^{n+1} \text{ mmolFe}_{Part}^{-1} \text{ mmolH}^{+ -n} \text{ h}^{-1}$ (DS = 2251.8) y $n = 0.983$ (DS = 0.221). Dentro del rango de condiciones de pH estudiadas (5.0 – 8.0), los resultados indicaron que la velocidad de sedimentación de Fe_{Part} en presencia de biomasa fue 3–7 veces mayor que en el sistema BF. Esto representa una ventaja del proceso de remoción química de P en la etapa de tratamiento secundario de efluentes con respecto a sistemas basados en post-precipitación. El modelo es también aplicable a P_{Part} pues las partículas suspendidas estuvieron constituidas por P y Fe con una relación estequiométrica molar constante tanto para el sistema BF ($Fe:P = 2.43$) como para el LMBA ($Fe:P = 2.13$). El modelo propuesto permitió determinar que a pH = 6.0 la presencia de biomasa logró disminuir el tiempo de sedimentación desde 5 hs hasta 1.8 hs para lograr una remoción de partículas conteniendo Fe-P de 99%.

Sistema continuo de BA con precipitación simultánea de fósforo

El reactor fue operado con θ_H total del sistema = 63 hs, θ_H en el sedimentador = 15 hs, θ_C = 21 días. Sobre la base de los resultados encontrados en sistemas batch cabe esperar que la aplicación de un tiempo de sedimentación prolongado favorezca el desempeño del proceso continuo de BA, operado con remoción simultánea de P, aún bajo condiciones de pH desfavorables.

Durante el período control sin adición de Fe(III) (0-47 días), el reactor presentó mal desempeño con concentración de DQO del efluente final variando entre 140 y 300 mg/L. Los barros exhibieron malas propiedades de sedimentación (IVLD = 400-550 mL/g) debido a la ocurrencia de bulking filamentoso. Posteriormente se comenzó a dosificar Fe(III) (48-108 días) logrando una mejoría del desempeño del reactor luego de 7 días de tratamiento. El efluente final presentó valores de DQO < 150 mL/g (Fig. 3), lo cual permite cumplir con la legislación ambiental de la Pcia. de Buenos Aires - Argentina que establece como límite de descarga máximo a conducto pluvial o cuerpo de agua superficial un valor ≤ 250 mg/L (Resolución 336/2003). Se requirió 15 días para reducir la concentración de ortofosfato a valores < 1 mgP/L (remoción > 97%). La remoción de P total fue en promedio 96%, resultando una concentración < 2 mgP/L para la totalidad de las muestras, e inferior a 1 mgP/L para el 80% de las muestras (Fig. 3). Con el propósito de cumplir la normativa ambiental respecto al valor máximo de descarga admisible de P total a conducto pluvial o cuerpo de agua superficial (1 mgP/L), es posible implementar el método económico de dilución.

La adición continua de cloruro férrico causó un descenso del valor de pH del efluente final desde aproximadamente 7.8 hasta 6.4-7.1 por hidrólisis de Fe(III). Fe total soluble (Fe_{TS}) en efluente final dependió del pH; concentraciones < 0.3 mg/L fueron medidas para valores de pH > 6.6, Fe_{TS} resultó hasta 8 veces superior para condiciones de pH más bajas (Fig. 3). Fe_{TS} fue < 2.0 mg/L para el 92% de las muestras analizadas, dicha concentración corresponde al valor máximo permisible de descarga a conducto pluvial o cuerpo de agua superficial en la Pcia. de Buenos Aires (Resolución 336/2003). Un leve ajuste del pH del agua de desecho tratada permitiría cumplir con la legislación ambiental respecto de dicho parámetro.

Al final del período control, la concentración de SST del tanque de aireación fue de 2.3 gSST/L (86% correspondió a SSV). La adición de Fe(III) causó un incremento de los SSV desde 2.0 g/L hasta 2.3-3.0 g/L. La concentración de SSF se incrementó, siguiendo una cinética tipo Monod, desde 0.3 g/L hasta 2.4 g/L luego de 40 días de tratamiento con Fe(III); esto implicó un incremento del contenido de SSF en los barros desde 14% hasta 50-52%. A pesar del marcado incremento en el contenido de sólidos inertes, el reactor exhibió un desempeño aceptable. De Gregorio y col. (2010) indicaron que el enriquecimiento de los barros con Fe(III) favorece la reducción de Fe(III) hasta Fe(II), bajo anaerobiosis en el sedimentador, lo cual conduce a la desintegración de los flóculos deteriorando la calidad del efluente final. En el presente estudio, la ausencia de depósitos de FeS permitió inferir que el proceso de reducción metálica no tuvo lugar o fue poco significativo. El extenso θ_H en el sedimentador (15 hs) pudo haber contribuido al buen desempeño del reactor; los resultados hallados en sistemas batch permiten sustentar dicha hipótesis.

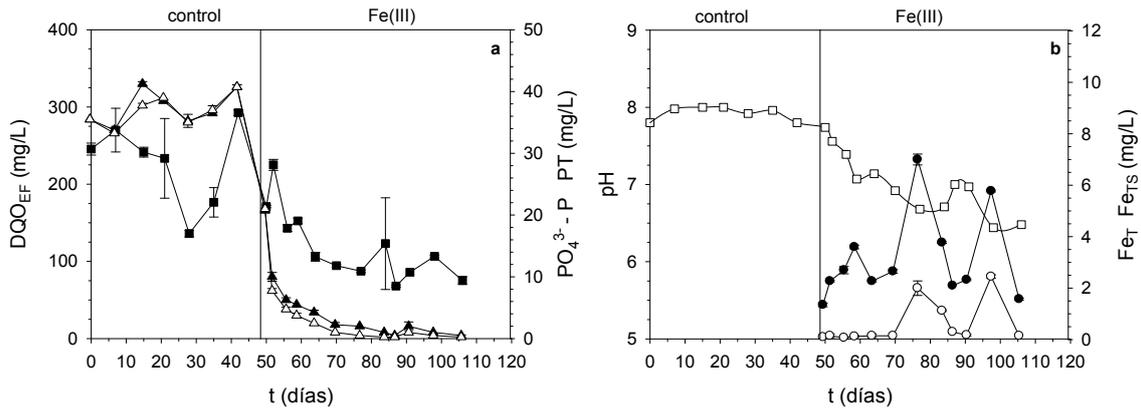


Fig. 3. Desempeño del reactor de BA en función del tiempo de operación. a) (■) Demanda química de oxígeno (DQO_{EF}, mg/L), (Δ) Ortofosfato (PO₄³⁻-P, mg/L) y (▲) fósforo total (PT, mg/L) del efluente final. b) (□) pH, (●) Fe total (Fe_T, mg/L) y (○) Fe total soluble (Fe_{TS}, mg/L) del efluente final. Desvío estándar indicado por barras.

CONCLUSIONES

- Los resultados del presente trabajo indican que resulta conveniente la dosificación de Fe(III) en el reactor de barros activados para llevar a cabo la remoción química de fósforo.
- A partir de ensayos batch se determinó que el proceso de remoción de P mediante cloruro férrico depende del pH, tipo de sistema y tiempo de sedimentación. Bajas condiciones de pH, presencia de biomasa y tiempos de sedimentación prolongados favorecen la eficiencia del proceso. Una ecuación permitió estimar la concentración de Fe_{part} en función del tiempo de sedimentación bajo las diferentes condiciones de pH. En presencia de biomasa, la velocidad de sedimentación de Fe_{part} fue 3–7 veces mayor respecto al sistema sin biomasa, lo cual permite reducir el tiempo de sedimentación necesario para alcanzar la eficiencia de remoción de P total deseada.
- En un reactor continuo de BA, una relación molar Fe:P = 1.5-1.9:1 aplicada al tanque de aireación logró un efluente de buena calidad. La aplicación de un prolongado θ_H en el sedimentador constituiría una medida preventiva que podría amortiguar los efectos negativos asociados a la probabilidad de ocurrencia de fallas del proceso de floculación asociadas a la acumulación de sólidos inorgánicos en el sistema.

Palabras clave: Fósforo, precipitación, sedimentación, cloruro férrico, barros activados.

AGRADECIMIENTOS: Los autores expresan su agradecimiento por el apoyo financiero al CONICET, a la UNLP y al ANCyPT, ARGENTINA.

REFERENCIAS

- Appenzeller, B.M.R.; Duval, Y.B.; Thomas, F.; Block, J.-C., 2002. *Influence of phosphate on bacterial adhesion onto iron oxyhydroxide in drinking water*. Environ. Sci. Technol. 36, 646-652.
- De Gregorio, C.; Caravelli, A.H.; Zaritzky N.E., 2010. *Performance and biological indicators of a laboratory scale activated sludge reactor with phosphate simultaneous precipitation as affected by ferric chloride addition*. Chem. Eng. J. 165, 607-616.
- Metcalf; Eddy, 2002. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. (4th ed) McGraw-Hill.
- Resolution 336/2003, Water Authority, Province of Buenos Aires, Argentine, 2003.
- Szabó, A.; Tackács, I.; Murthy, S.; Daigger, G.T.; Liczkó I.; Smith S., 2008. *Significance of Design and Operational Variables in Chemical Phosphorus Removal*. Wat. Res. 80, 407-416.