

CIDCA
CONICET LA PLATA

**Optimización del proceso de
remoción de fósforo en lodos
activados por métodos químicos**

Tesis

Carolina De Gregorio

Dra. Noemí Zaritzky

Directora

Dr. Alejandro Caravelli

Co-Director

INDICE

Capítulo 1. Introducción

1.1 Recursos Hídricos.....	1
1.2 Contaminación del agua.....	2
1.3 Eutrofización.....	3
1.3.1 Eutrofización natural.....	5
1.3.2 Eutrofización cultural.....	5
1.3.3 Efectos de la eutrofización del agua.....	5
1.4 Fósforo en el ambiente y aguas residuales.....	6
1.4.1 Ciclo del fósforo.....	6
1.4.2 Formas químicas del fósforo en los efluentes.....	8
1.5 Parámetros indicadores de contaminación y calidad de aguas.....	9
1.6 Legislación ambiental.....	12
1.7 Tratamiento de aguas residuales.....	12
1.8 Lodos activados.....	14
1.9 Tratamientos empleados para la remoción del fósforo.....	24
1.9.1 Tratamiento biológico.....	24
1.9.2 Tratamiento químico.....	25
1.9.3 Precipitación química del fósforo.....	26
1.10 Objetivo general.....	30
1.10.1 Objetivos específicos.....	30

Capítulo 2 Materiales y métodos

2.1 Reactores batch y continuo de lodos activados.....	31
2.2 Análisis físico- químicos.....	34
2.3 Análisis de la microfauna.....	38
2.4 Análisis estadístico.....	39

Capítulo 3 Remoción de fósforo en sistemas batch usando cloruro férrico

3.1 Consideraciones generales.....	40
3.2 Objetivos del capítulo.....	41
3.3 Materiales biológicos y químicos.....	41

3.4 Ensayos de precipitación de ortofosfato.....	42
3.5 Métodos analíticos.....	42
3.6 Ensayos cinéticos de precipitación del ortofosfato.....	43
3.6.1 Metodología.....	43
3.6.2 Resultados de la cinética de la cinética de precipitación.....	43
3.7 Determinación del efecto de la presencia de biomasa y nivel de alcalinidad sobre la precipitación de ortofosfato.....	44
3.7.1 Metodología.....	44
3.7.2 Efecto de la biomasa y la alcalinidad sobre la precipitación del ortofosfato.....	45
3.8 Ensayos de precipitación de ortofosfato en presencia de biomasa a pH constante.....	47
3.8.1 Metodología.....	47
3.8.2 Precipitación de ortofosfato a pH constante.....	47
3.9 Conclusiones del capítulo.....	52
Capítulo 4 Remoción de fósforo mediante cloruro férrico en sistemas batch bajo condiciones de pH constante. Precipitación de ortofosfato y sedimentación de precipitados conteniendo Fe-P	
4.1 Consideraciones generales.....	54
4.2 Objetivos del capítulo.....	55
4.3 Reactor de lodos activados.....	56
4.4 Ensayos de remoción de fósforo. Precipitación de ortofosfato y sedimentación de los compuestos Fe-P formados.....	56
4.5 Análisis químico.....	57
4.6.1 Efecto del pH, presencia de biomasa y tiempo de sedimentación sobre la precipitación de ortofosfato.....	57

4.6.2 Efecto del pH, presencia de biomasa y tiempo de sedimentación sobre la remoción de precipitados conteniendo Fe-P mediante sedimentación.....	59
4.6.3 Relación molar Fe:P de los precipitados Fe-P.....	63
4.6.4 Modelado matemático de la sedimentación de los precipitados Fe-P.....	65
4.7 Conclusiones del capítulo.....	67
Capítulo 5 Precipitación simultánea de fósforo en un reactor de lodos activados. Monitoreo mediante parámetros físico- químicos	
5.1 Consideraciones generales.....	69
5.2 Objetivos del presente capítulo.....	70
5.3 Reactor de lodos activados y condiciones operativas.....	70
5.4 Análisis químico.....	71
5.5 Resultados y discusión.....	71
5.5.1 Remoción de ortofosfato y fósforo total.....	71
5.5.2 Remoción de P particulado.....	75
5.5.3 Cambios de pH.....	75
5.5.4 Fe total, Fe total soluble y Fe particulado en el efluente final.....	75
5.5.5 Relación Fe: P del material particulado del efluente final.....	76
5.5.6 Propiedades de sedimentación. Control del bulking filamentoso.....	76
5.5.7 Sólidos suspendidos volátiles y sólidos suspendidos fijos del tanque de aireación de la planta de lodos activados.....	78
5.5.8 Caracterización del efluente final: Remoción de DQO y SST.....	80
5.5.9 Efecto de la carga coagulante sobre la floculación y sedimentación de partículas con Fe-P.....	82
5.5.10 Identificación de los parámetros químicos claves para el monitoreo del sistema de lodos activados operado con precipitación simultánea de fósforo.....	83

5.6 Conclusiones del capítulo.....	85
Capítulo 6 Precipitación simultánea de fósforo en reactor de lodos activados. Monitoreo mediante parámetros biológicos	
6.1 Consideraciones generales.....	87
6.2 Objetivos del capítulo.....	88
6.3 Análisis de la microfauna.....	89
6.4 Resultados y discusión.....	91
6.4.1 Efecto del Cloruro Férrico sobre la Microfauna.....	91
6.4.1.1 Abundancia total y abundancia de protozoos ciliados.....	91
6.4.1.2 Abundancia relativa de los diferentes grupos morfológico-funcionales.....	94
6.4.1.3 Aplicación de Índices biológicos.....	99
6.5 Conclusiones del capítulo.....	102
Capítulo 7 Modelado matemático para el control de reactores de lodos activados con precipitación simultánea de fósforo	
7.1 Consideraciones generales.....	104
7.2 Objetivos del capítulo.....	104
7.3 Reactor de lodos activados y condición operativa.....	105
7.4 Análisis estadístico.....	105
7.5 Discusión y resultados.....	105
7.5.1 Modelado matemático.....	105
7.5.1.1 Estimación de la concentración de sólidos suspendidos fijos del sistema.....	105
7.5.1.2 Estimación de la abundancia de ciliados bioindicadores de la calidad ambiental del sistema.....	111
7.5.1.3 Verificación del modelo matemático.....	113
7.6 Conclusiones del capítulo.....	115

Capítulo 8 Conclusiones finales.....	117
Bibliografía.....	121

TRABAJOS REALIZADOS

Parte de los resultados presentados en la presente tesis han sido publicados en los siguientes trabajos:

- Effect of operating conditions on the chemical phosphorus removal using ferric chloride by evaluating orthophosphate precipitation and sedimentation of formed precipitates in batch and continuous systems. Alejandro H. Caravelli, Carolina De Gregorio, Noemí E. Zaritzky. *Chemical Engineering Journal* 209 (2012) 469–477.

- Application of biological indices and a mathematical model for the detection of metal coagulant overload in a laboratory scale activated sludge reactor with phosphate simultaneous precipitation. Carolina De Gregorio, Alejandro H. Caravelli, Noemí E. Zaritzky. *Chemical Engineering Journal* 172 (2011) 52– 60.

- Application of a combined biological and chemical system for the treatment of phosphorus-containing wastewater from the food industry. De Gregorio Carolina, Caravelli Alejandro H., Zaritzky Noemí E. *Procedia Food Science* 1 (2011) 1841-1847.

- Performance and biological indicators of laboratory scale activated sludge reactor with phosphate simultaneous precipitation as affected by ferric chloride addition. Carolina De Gregorio, Alejandro H. Caravelli, Noemí E. Zaritzky. *Chemical Engineering Journal*. 165 (2010) 607-616.

- Co-precipitación de fosfato en un reactor de lodos activados a escala laboratorio con alta carga de fósforo. Parte 1. Carolina De Gregorio, Alejandro H. Caravelli y Noemi E. Zaritzky. *AIDIS ARGENTINA. Ingeniería Sanitaria y Ambiental* N° 110 (2010) 29-34.

- Co-precipitación de fosfato en un reactor de lodos activados a escala laboratorio con alta carga de fósforo. Parte 2. Carolina De Gregorio, Alejandro H. Caravelli y Noemi E. Zaritzky. *AIDIS ARGENTINA. Ingeniería Sanitaria y ambiental* N° 111 (2010) 15-20.

- Remoción de fósforo mediante cloruro férrico en sistemas batch. Efecto de la presencia de biomasa de lodos activados. Carolina De Gregorio, Alejandro H. Caravelli y Noemí E. Zaritzky. AIDIS ARGENTINA. Ingeniería Sanitaria y Ambiental N° 112 (2010) 53-58.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Recursos Hídricos

Solamente 2,53% del agua total del planeta corresponde a agua dulce (35 millones de km³). La mayor parte del agua dulce se encuentra en forma de hielos perennes o nieves eternas o en profundos acuíferos de aguas subterráneas de forma tal que solo un 0,57% (200000 km³) del agua dulce total está disponible para uso humano, cantidad que representa 0,01% del agua total del planeta. El agua dulce disponible se distribuye regionalmente según se indica en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Disponibilidad de agua dulce en las diferentes regiones del mundo.

Región	Recursos hídricos disponibles (%)
América del Norte y Central	15
América del Sur	26
Europa	8
Asia	36
África	11
Australia y Oceanía	5

Como puede apreciarse en la tabla, el continente asiático presenta la mayor provisión de agua dulce (36%) mientras que América del Sur ocupa el segundo lugar con 26% de los recursos hídricos disponibles totales del planeta. Cerca del 70% del agua dulce extraída de lagos, ríos y napas subterráneas se emplea en la agricultura fundamentalmente para riego, lo que posibilita el suministro del 40% de los alimentos del mundo (CSD, 1997a).

1.2 Contaminación del agua

El agua, en su composición o estado, se ve alterada directa o indirectamente como consecuencia de la actividad humana, de tal modo que queda menos apta para uno o todos los usos a que va destinada.

El agua es utilizada principalmente en la agricultura, industria y abastecimiento doméstico, no obstante la calidad del agua determina su uso potencial. Si un determinado contaminante está presente o se encuentra en concentraciones superiores a un límite máximo permitido, el agua no es apta para un uso particular, sin embargo puede utilizarse para otros propósitos para los cuales el factor o parámetro (físico, químico o microbiológico) en cuestión no resulta contaminante.

Se distinguen cuatro fuentes fundamentales de aguas residuales:

- 1) Aguas Domésticas o Urbanas.
- 2) Aguas Residuales Industriales.
- 3) Escorrentías de Usos Agrícolas.
- 4) Pluviales.

Normalmente, las aguas residuales, tratadas o no, se descargan finalmente a un receptor de aguas superficial (mar, río, lago, etc.) denominado medio receptor. Los contaminantes del agua se clasifican en tres categorías: químicos, físicos y biológicos.

Los compuestos químicos contaminantes pueden ser inorgánicos y orgánicos. Dentro de los primeros se encuentran: sales, ácidos y bases, metales pesados, gases (H_2S , NH_3 , CO_2 , etc.), sustancias minerales no disueltas (sílice, arcillas, etc.), etc. Los compuestos químicos orgánicos incluyen: hidratos de carbono, proteínas, aceites y grasas, hidrocarburos, jabones y detergentes, pesticidas y bifenilos policlorados, y otros compuestos orgánicos (fenoles, trihalometanos, clorofenoles, nitrosaminas, etc.). Las sustancias inorgánicas como sulfitos y nitritos, al igual que los compuestos orgánicos, implican una demanda de oxígeno y de esta forma contribuyen a la disminución del mismo.

Los contaminantes físicos incluyen los siguientes:

- a) contaminación térmica por la descarga de aguas relativamente calientes provenientes de intercambiadores de calor de plantas industriales.
- b) color.
- c) turbidez por la presencia de sólidos en suspensión.
- d) formación de espumas por la presencia de detergentes tales como el sulfonato de alquilbenceno.
- e) radioactividad.

La contaminación biológica corresponde a los microorganismos responsables de la transmisión de enfermedades en las aguas de abastecimiento (bacterias, virus, hongos y algas). Este constituye el problema de contaminación de agua más importante a nivel mundial (Botkin y Keller, 2000). Desde el punto de vista histórico, la prevención de las enfermedades originadas por las aguas constituyó la razón fundamental del control de la contaminación.

Además deben considerarse otras fuentes de contaminación que afectan tanto a aguas superficiales como subterráneas: derrames o fugas a partir de tanques de almacenamiento o tuberías (combustibles, químicos, etc.), filtraciones a partir de sitios de disposición de residuos domésticos, industriales y radioactivos, filtraciones de sistemas cloacales y sépticos que afectan fundamentalmente la calidad de aguas subterráneas, etc.

Muchos de los compuestos mencionados previamente son tóxicos para los seres humanos, como los iones de metales pesados (mercurio, arsénico, cobre, zinc, níquel, cromo, cadmio, etc.), los elementos radiactivos y contaminantes orgánicos como fenoles, clorofenoles, pesticidas, bifenilos policlorados, hidrocarburos aromáticos policíclicos, etc.(Orozco Barrenetxea y col., 2002).

1.3 Eutrofización

Se denomina eutrofización al proceso por el cual un ambiente acuático pasa de un estado trófico determinado a uno superior debido al incremento de la carga de nutrientes. El término trófico en los cuerpos de agua se refiere al nivel de concentración de nutrientes y productividad, o sea su grado de fertilidad (Conzonno, 2009).

En relación a estos últimos, es posible establecer una clasificación del estado trófico en función de la concentración de fósforo y nitrógeno, para cuerpos de agua templados (Tabla 1). Se incluye como parámetro la concentración de clorofila a, la cual es una medida indirecta de la biomasa algal presente.

Tabla 1.2. Estado trófico de cuerpos de agua basados en la concentración de fósforo total (Pt), nitrógeno total (Nt), clorofila a (Clor) y transparencia del disco de Secchi (S) (Forsberg y Ryding, 1980).

Estado trófico	Pt ($\mu\text{g/L}$)	Nt ($\mu\text{g/L}$)	Clor ($\mu\text{g/L}$)	S (metros)
Oligotrófico	<15	<400	<3	>4,0
Mesotrófico	15-25	400-600	3-7	2,5-4,0
Eutrófico	25-100	600-1500	7-40	1,0-2,5
Hipertrófico	>100	>1500	>40	<1,0

El Protocolo de Transparencia con disco Secchi necesita tres medidas: 1) la distancia entre la superficie del agua y donde el disco desaparece, 2) la distancia entre la superficie del agua y donde el disco reaparece y 3) la distancia entre el observador y la superficie del agua. Si está midiendo en la superficie del agua entonces se anota "0" para la última medida. Se promedian las dos primeras medidas (desaparición con disco descendiendo y aparición en ascenso). Si el disco Secchi alcanza el fondo del cuerpo de agua antes de desaparecer, se anota la profundidad del agua con un signo "mayor que" ">" (por ejemplo, >30 m).

La excesiva presencia de nutrientes en sistemas acuáticos conduce a la proliferación de organismos autótrofos, especialmente algas y cianobacterias. El incremento del estado trófico implica un cambio cuantitativo, aumento de la biomasa, y cualitativo. Así el pasaje de oligotrófico a eutrófico significa un cambio en el comportamiento de las variables químicas en la columna de agua. Se asume que cuando se trata de lago oligotrófico se está en presencia de un cuerpo de agua con baja concentración de nutrientes y en cuyo caso se espera que sea de baja biomasa y producción primaria. El oxígeno disuelto, carbono inorgánico y el pH, a medida que aumenta la profundidad del lago, son prácticamente uniformes. En el caso de un lago

eutrófico, el perfil se caracteriza por concentraciones elevadas de oxígeno disuelto en el epilimnion (parte superior más cálida) debido a la producción fotosintética, que incluso pueden superar el nivel de saturación. En el hipolimnion (zona más fría), en cambio, se produce el consumo de oxígeno por la actividad bacteriana que puede alcanzar el agotamiento cerca de los sedimentos. La actividad respiratoria conduce a un aumento de dióxido de carbono, que produce además un aumento de pH. (Conzonno, 2009)

1.3.1 Eutrofización natural

Este proceso tiene lugar sin la intervención humana y presenta la característica de no ser un proceso por el cual existe un paso obligado de oligotrofia a eutrofia, es decir unidireccional, sino que el cambio de estado ocurre dependiendo de eventos geológicos o climáticos. Como ejemplo, se tienen los estudios destacados de Horne y Goldman (1994), efectuados sobre 200 metros de sedimento acumulados en alrededor de medio millón de años en el lago Biwa (Japón), que demostraron que el lago pasó de un estado de oligotrofia a eutrofia y luego volvió a oligotrofia, donde estos cambios estuvieron condicionados a las fluctuaciones del clima local.

1.3.2 Eutrofización cultural

La llegada al cuerpo de agua de fertilizantes para uso agrícola provenientes de la cuenca de drenaje, que son fuentes difusas o no puntuales, y de nutrientes presentes en los desechos urbanos e industriales, calificadas como fuentes puntuales, constituyen las causas de la eutrofización cultural.

Además de estar relacionadas a causas antrópicas, la eutrofización cultural presenta la característica respecto a la eutrofización natural, en que la fertilización acelerada puede conducir al desarrollo del fenómeno en cortos períodos de tiempo.

1.3.3 Efectos de la eutrofización del agua

Entre las consecuencias que se observan se mencionan las siguientes:

a) Efectos sobre el cuerpo de agua:

La eutrofización de aguas produce una serie de consecuencias negativas, desde un punto de vista ambiental y tecnológico. El impacto ambiental más drástico por la eutrofización, se debe al aumento de la demanda de oxígeno en cuerpos de agua para la degradación de la materia orgánica de plantas y algas, pudiendo resultar una muerte de peces por asfixia. Además, algunas especies de algas, particularmente las azules, pueden producir toxinas carcinogénicas (Wentzel, M.C, 1990).

Asimismo se presentan otros efectos:

- Floraciones algales o crecimiento desmedido de algas. Como evidencia típica de eutrofización se producen floraciones algales de cianofíceas, con el inconveniente que las mismas generan toxinas que pueden causar la muerte de animales.

- Disminución del oxígeno hipolimnético. Situación que en caso de total agotamiento además de ser un problema para los peces, se favorece la producción de metano, de amoníaco y ácido sulfhídrico, tóxicos para la vida acuática.

- Avances de plantas acuáticas que conduce a la reducción de la superficie del espejo de agua.

- Disminución del valor recreativo para las prácticas de la pesca, deportes náuticos y turismo en general.

b) Efecto sobre la calidad del agua a tratar:

El incremento de la biomasa algal, lo cual implica al mismo tiempo mayor concentración de materia orgánica disuelta extracelular que afecta el color, determina un aumento de la demanda de cloro durante la etapa de desinfección del agua. Por lo tanto, existe la posibilidad de la formación de compuestos que le otorgan al agua gusto y olores desagradables. Las algas producen el taponamiento de filtros, situación que obliga la limpieza de los mismos con mayor frecuencia, incidiendo negativamente en el tiempo de suministro a los usuarios de agua potable, y conduciendo a un mayor costo del tratamiento de potabilización del agua (Conzonno, 2009).

En nuestro país existen numerosos casos que ejemplifican este problema como es el caso de los ambientes acuáticos bonaerenses, como el río Luján que sufre un proceso acelerado de eutrofización por el aporte de efluentes líquidos industriales y municipales a lo largo de su cuenca (Giorgi, 2000). No es diferente la situación en

otras regiones del país (Rodríguez y col., 2002; Pérez, 2002). Para revertir esta situación, resulta necesario controlar en forma estricta la carga de nutrientes, particularmente fósforo, que reciben los cuerpos de agua a fin de preservar la calidad de los recursos hídricos de nuestro país.

1.4 Fósforo en el ambiente y aguas residuales

1.4.1 Ciclo del Fósforo

El fósforo es un elemento esencial para los seres vivos. Se encuentra formando parte de ésteres de fosfato y ácidos nucleicos, componentes fundamentales de los seres vivos. Sin embargo el fósforo no es un componente muy abundante en la biosfera y a menudo puede ser limitante para el crecimiento microbiano.

La primera fuente de fósforo es el fósforo mineral que se encuentra en las rocas y sólidos (rocas fosfatadas, rocas sedimentarias como el apatito, huesos fósiles). En sedimentos marinos se encuentran grandes reservorios de fosfato de reciclado lento (Froelich y col., 1982; Feely y col., 1990). En el suelo el fósforo está presente como especies disueltas en el agua, que se encuentra en poca cantidad, y en forma particulada. En formas particuladas, el fósforo se encuentra en ambas formas, como P inorgánico (Pi) y orgánico (Po).

El fosforo inorgánico puede presentarse como: 1) fosfato mineral (fosfato de calcio, hierro o aluminio), en forma de cristal o amorfo. 2) absorbido en partículas del suelo, mayormente hidróxido de hierro y de aluminio y en arcillas. Esto se debe a reacciones de desorción/absorción. (Frossard y col., 1995).

En la figura 1.1 podemos ver que el pH influye en la disponibilidad del fósforo y que la mayor biodisponibilidad del fósforo se encuentra a valores de pH entre 6 y 7. A pH altos, el fósforo es mayormente fijado por fosfato cálcico, principalmente apatitas ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$), mientras que a valores menores de pH, la disponibilidad del fósforo es regulada por procesos de adsorción y/o precipitación de fases de Al y Fe. (Frossard y col., 1995).

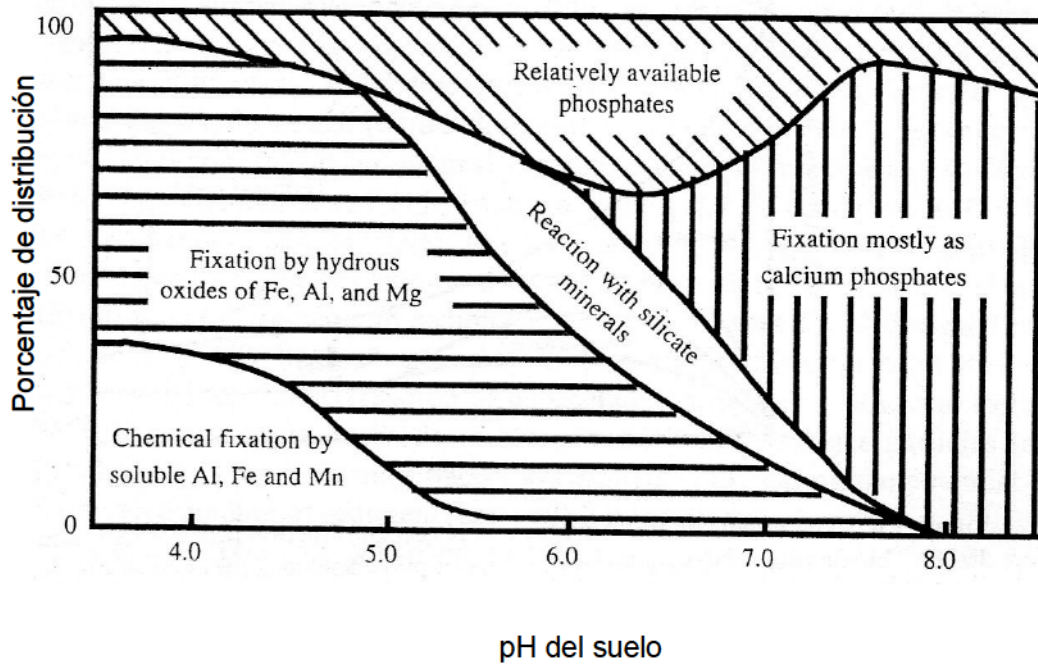


Figura 1.1. Especies de fósforo en el suelo, mostrando las fases de mayor control en función del pH (Buckman y Brady, 1972).

Phosphorus in Environmental Technologies

El transporte del fósforo desde los suelos a las aguas superficiales toma lugar bajo forma disuelta y particulada. Las especies de fósforo disuelto son H_2PO_4^- (ión fosfato diácido o ión dihidrogenofosfato) y HPO_4^{2-} (ión fosfato monoácido o ión hidrogenofosfato), siendo las especies dominantes en solución. El fósforo disuelto es usualmente considerado como una pequeña proporción del fósforo total transportado (Meybeck, 1993). En cambio, el fosfato es mayormente transportado en forma particulada, absorbida dentro de hidróxidos y en partículas de arcilla, como partículas de fosfato mineral, o como una mezcla de fases pobremente cristalina de fosfato (Howarth y col., 1995). La proporción de fósforo total que corresponde al estado particulado se estima en 95% (Follmi, 1996). Una gran parte del fósforo particulado está asociado con formas orgánicas (Grobelaar y House, 1995).

1.4.2 Formas químicas del fósforo en los efluentes

En las aguas superficiales y residuales, el fósforo se presenta como fosfatos, en forma iónica o compleja. Estos fosfatos incluyen fosfatos orgánicos e inorgánicos, como los polifosfatos y ortofosfatos, siendo estos últimos utilizados por

microorganismos acuáticos (Tchobanoglous, 1991). Las principales formas de fosfato de importancia en tratamiento de efluentes se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 1.3. Principales formas de fosfato presentes en aguas residuales (Adaptado de Tchobanoglous, 1991)

	Forma	Especie
ORTOFOSFATO	PO_4^{3-}	H_3PO_4 , H_2PO_4^- , PO_4^{3-} HPO_4^{2-} complejados
POLIFOSFATO	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$, $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ complejados
FOSFATO ORGÁNICO	—	Fosfatos unidos a materia orgánica (humus) y compuestos orgánicos disueltos, como fosfatasas, Fosfolípidos...

Los fósforos orgánicos provienen, esencialmente, de excreciones animales, que sufren una descomposición biológica originando los ortofosfatos. Los polifosfatos, a su vez, tienen origen en las materias primas utilizadas en las industrias, principalmente detergentes (polifosfato de sodio) y de frigoríficos, que utilizan di y polifosfatos como emulsificantes y estabilizantes de embutidos. Los fertilizantes conocidos como NPK, contienen fosfatos en su composición (en forma de pentóxido de difósforo, P_2O_5) y representan una fuente potencial de polución difusa (Wentzel, 1990).

1.5 Parámetros indicadores de contaminación y calidad de aguas

Como puede apreciarse el número posible de agentes contaminantes del agua es extremadamente alto. Por esta razón y considerando además que muchos de los agentes producen efectos similares, se ha adoptado una serie de parámetros generales indicadores de contaminación y por lo tanto también de calidad de aguas.

Estos parámetros, que son los que se cuantifican habitualmente en análisis rutinarios de aguas, en la mayoría de los casos engloban varios contaminantes individuales.

Los parámetros generales indicadores de contaminación se los puede clasificar en:

- Parámetros de carácter físico: características organolépticas (color, olor y sabor), turbidez y materias en suspensión, temperatura y conductividad.

- Parámetros de carácter radiactivo: Radiación α y β totales, elementos individuales.

- Parámetros de carácter microbiológico: bacterias, virus, hongos y algas. A causa de la dificultad de monitorear directamente los diferentes microorganismos patógenos, se utilizan microorganismos indicadores de este tipo de contaminación como coliformes totales y coliformes fecales.

- Parámetros de carácter químico: salinidad y dureza, pH, oxígeno disuelto, medidores de materia orgánica (demanda bioquímica de oxígeno, demanda química de oxígeno, etc.), medidores de materia inorgánica (cationes, aniones, metales, etc.).

La demanda bioquímica de oxígeno (DBO) corresponde a la cantidad de oxígeno requerido para la oxidación bioquímica aeróbica de la materia orgánica biodegradable presente en el agua; cuando la degradación aeróbica es tan completa como sea posible, el oxígeno disuelto consumido es la DBO total o final (DBO_T) que se alcanza luego de varias semanas. No obstante, las condiciones normalmente aceptadas son: incubación durante 5 días a 20 °C (DBO_5), período en el que se descompone alrededor del 60-70% de las sustancias más fácilmente biodegradables (carbohidratos).

La demanda química de oxígeno (DQO) corresponde a la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la fracción orgánica de una muestra de agua susceptible de oxidación al dicromato o permanganato en medio ácido. La mayoría de los compuestos orgánicos biodegradables o inertes (no biodegradables) son oxidados completamente.

Existen diferentes índices para evaluar la calidad global de diferentes tipos de aguas, los cuales están basados en la determinación de características físico-químicas

y/o biológicas de las mismas. La calidad ecológica o global de un agua se refiere a que cumpla los requisitos para diversos usos como: potabilización, recreación, uso agrícola, mantenimiento de la biodiversidad acuática, etc.

Los índices basados en características físico-químicas de las aguas son valores numéricos que engloban las magnitudes de diferentes parámetros, en su mayor parte físicos y químicos (aunque en algunos casos incluyen alguna medida microbiológica), considerados como los más importantes para definir la calidad de un agua (Orozco Barrenetxea y col., 2002). Estos índices reflejan la calidad global del agua o en relación a un uso particular (abastecimiento urbano, recreación, uso agrícola, vida piscícola, uso industrial, etc.).

Los parámetros más importantes que determinan la calidad global o ecológica de aguas superficiales son: DBO₅, DQO, conductividad eléctrica, materia en suspensión, oxígeno disuelto, pH, fosfatos totales, nitratos y coliformes totales.

Los índices de calidad global permiten observar la evolución del estado de los ríos a lo largo de los años y a lo largo de su recorrido y evaluar las mejoras ocasionadas por la implementación de planes de saneamiento (plantas de tratamiento de efluentes domésticos e industriales) de una cuenca hidrográfica determinada.

Por otra parte, los índices bióticos permiten conocer el efecto biológico (cambios en estructura y diversidad de comunidades acuáticas) ocasionado por los diferentes contaminantes del agua a lo largo del tiempo o a lo largo del recorrido de un cuerpo de agua. Entre los índices bióticos más utilizados se encuentran: índice de Trent (1964), índice de Chandler (1970), índice de saprobios, etc.

El índice de Trent (Woodiwiss, 1964) se utiliza para indicar el grado de tensión producido por las aguas residuales en comunidades animales de río, a partir de las cantidades de taxones y la presencia de especies o grupos claves. Utiliza 6 taxones y la valoración final del agua varía entre 0 (mala) y 15 (buena). A partir de él se han desarrollado multitud de adaptaciones (Prat y col., 1986).

El índice de Chandler utiliza seis grupos, al igual que el Índice de Trent, y además emplea un factor de abundancia, en el que cada especie tiene una puntuación que varía según el número de individuos.

El índice saprobico está basado en la presencia de especies indicadoras que reciben un valor saprobico dependiente de su tolerancia frente a la polución; estos valores varían de 0 a 8 o sea de menor a mayor tolerancia. Conforme a este sistema la calidad del agua se distingue en 10 niveles basados en parámetros relacionados a la polución orgánica como el DBO, OD y H₂S (Kolkwitz y Marsson, 1909).

1.6 Legislación ambiental

La normativa ambiental vigente en la Pcia de Buenos Aires, del Código de aguas (Ley 12257) y su decreto reglamentario N° 2009/60, resolución 336/03, establece un límite de descarga de Fósforo total, a cuerpos de agua superficial, ≤ 1mg/L. En la siguiente tabla se presentan algunos de los parámetros más relevantes.

Tabla 1.4. Parámetros de calidad de las descargas límites admisibles

PARAMETRO	UNIDAD	LIMITES DE DESCARGA			
		conducto pluvial o cuerpo de agua superficial	Colectora cloacal	Absorción por el suelo	Mar abierto
DQO	mg/l	≤250	≤700	≤500	≤500
Fósforo total (d)	mg/l	≤1,0	≤10	≤10	≤10
Hierro (soluble)	mg/l	≤2,0	≤10	≤0,1	≤10
Nitrógeno total (d)	mg/l	≤35	≤105	≤105	≤105
Nitrógeno Amoniacal (d)	mg/l	≤25	≤75	≤75	≤75

RESOLUCION N° 336/2003. Buenos Aires. Anexo II. Directorio de la Autoridad del Agua de la Provincia de Buenos Aires.

1.7 Tratamiento de aguas residuales

Se distinguen tres tipos de tratamiento. El primario es empleado en la eliminación de sólidos en suspensión y materiales flotantes, el secundario comprende

tratamientos biológicos convencionales, mientras que el tratamiento terciario o avanzado se emplea para la remoción de contaminantes no eliminados mediante los tratamientos anteriores. En la siguiente tabla se presentan los diferentes procesos de tratamiento de aguas residuales.

Tabla 1.5. Tipos de tratamiento de aguas residuales

TRATAMIENTO PRIMARIO
Cribado Sedimentación Flotación Separación de aceites Homogeneización Neutralización
TRATAMIENTO SECUNDARIO
Lodos activados Lagunas con aireación Lagunas de estabilización Filtros biológicos (percoladores) Discos biológicos Tratamientos anaerobios (procesos de contacto, filtros)
TRATAMIENTO TERCIARIO O AVANZADO
Microtamización Filtración (lecho de arena) Precipitación y coagulación Adsorción (carbón activado) Intercambio iónico Osmosis inversa Electrodialisis Cloración y ozonización Procesos de reducción de nutrientes

1.8 Lodos activados

Es el proceso de tratamiento biológico más difundido. Se compone de un tanque de aireación (reactor biológico) y un sedimentador secundario (Fig. 1.2). El tanque de aireación provee un ambiente para la remoción de contaminantes particulados y solubles por intermedio de un consorcio mixto y variable de micro- y macro-organismos (flóculos microbianos) denominado lodos activados. Los flóculos de lodos activados conjuntamente con los compuestos orgánicos e inorgánicos solubles y particulados, presentes en el ambiente turbulento del tanque de aireación, constituyen lo que se denomina licor de mezcla (LM). El sedimentador secundario provee un ambiente estático que permite separar los flóculos microbianos y promover la compactación del lodo sedimentado. El sobrenadante resultante de la etapa de sedimentación, con baja turbidez y baja concentración de sólidos suspendidos, puede ser descartado o seguir un tratamiento complementario. El lodo sedimentado retorna, en parte, al tanque de aireación, permitiendo que el proceso se opere con elevada concentración microbiana. El exceso de lodo producido es sometido a tratamientos posteriores, pudiendo ser luego utilizados en explotaciones agrícolas. El sedimentador secundario debe lograr una buena separación de los lodos de las aguas de desecho tratadas y una óptima compactación de los mismos con el propósito de reducir el contenido de agua del flujo de los lodos que retorna al tanque de aireación.

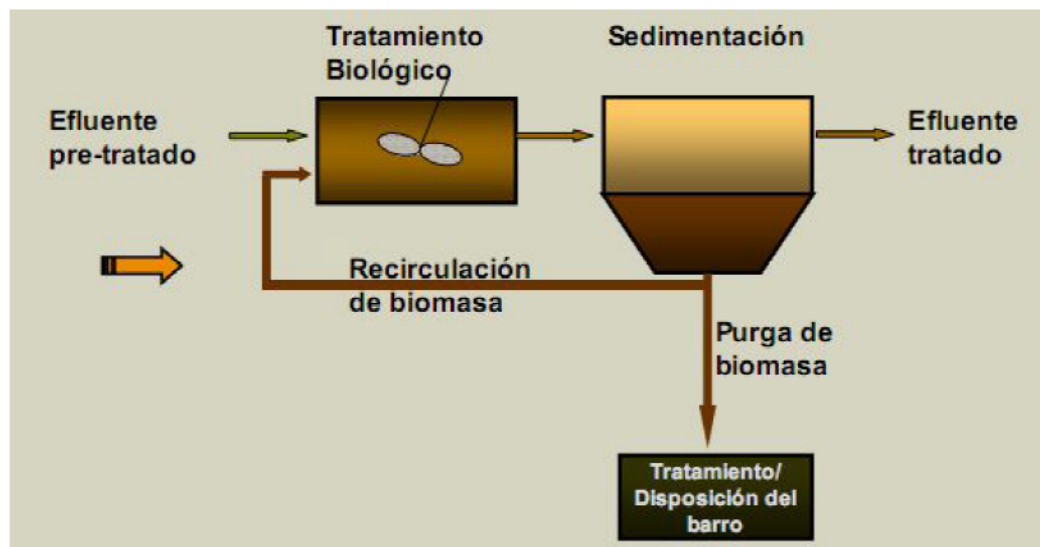


Fig. 1.2 Tratamiento de efluentes líquidos industriales: Remoción de materia orgánica soluble.

Los lodos activados están compuestos de dos componentes: uno biológico formado por una amplia variedad de bacterias, hongos, protozoos y algunos metazoos y un componente no biológico compuesto de partículas orgánicas e inorgánicas. Estos componentes se disponen formando flóculos.

Los microorganismos de los lodos activados pueden ser clasificados en dos grupos principales de acuerdo al papel ecológico que desempeñan en el sistema:

- **Descomponedores:** Responsables de la degradación bioquímica de las sustancias contaminantes presentes en los efluentes. Este grupo está representado principalmente por bacterias, hongos y cianobacterias incoloras. Los protozoos osmotróficos también pueden ingerir sustrato orgánico soluble, pero a bajas concentraciones no pueden competir eficientemente con las bacterias.

- **Consumidores:** Utilizan bacterias y otras células microbianas como sustrato. Este grupo está formado por protozoos y metazoos microscópicos fagótrofos.

Los protozoos osmotróficos y los protozoos y metazoos fagótrofos constituyen la microfauna de los lodos activados.

Los microorganismos requieren fuente de carbono y energía para su mantenimiento y crecimiento; de acuerdo a la fuente de carbono y energía pueden ser clasificados en cuatro grupos:

1- Fotoautótrofos: Emplean luz solar como fuente de energía, mientras la fuente de carbono es inorgánica.

2- Quimiolitótrofos (Quimioautótrofos): Utilizan carbono inorgánico (CO_2 , carbonato, bicarbonato), y compuestos inorgánicos reducidos -de elementos tales como N, S, Fe y Mn- como fuente de energía.

3- Quimiorganótrofos (quimioheterótrofos): Utilizan compuestos orgánicos como fuente de carbono y energía.

4- Mixótrofos: Pueden obtener energía por oxidación organotrófica de compuestos orgánicos y oxidación quimiolitotrófica de compuestos inorgánicos reducidos, especialmente compuestos de azufre.

El metabolismo de compuestos orgánicos es la principal fuente de energía en el proceso de lodos activados. Por lo tanto los microorganismos quimioheterótrofos dominarán la biocenosis en los sistemas de lodos activados.

El metabolismo de los microorganismos es exógeno cuando las fuentes de carbono y energía son externas a los mismos, es decir que están presentes en el medio y deben ser transportadas del ambiente al interior celular. Este transporte requiere energía y es llevado a cabo por enzimas.

En el proceso de lodos activados es común que el sustrato externo se agote o esté solo presente en concentraciones limitadas. En tales casos las células no cesan sus actividades sino desvían su metabolismo de exógeno a endógeno. Durante el metabolismo endógeno los materiales acumulados y/o almacenados en las células son metabolizados. Una vez que estos sustratos intracelulares se agotan, puede ocurrir autooxidación del protoplasma celular.

Usualmente en el tratamiento biológico de aguas de desecho, la fuente de carbono y energía constituye el factor limitante del sistema con el propósito de lograr los valores más bajos, que sean posibles, de DBO del efluente final (Clark y Stephenson, 1998). Particularmente, los lodos activados son ecosistemas artificiales donde se dan condiciones de cultivo limitantes con el propósito de producir efluentes finales con bajas concentraciones de compuestos orgánicos e inorgánicos. Las condiciones limitantes conducen a una fuerte competencia. Debido a que los factores bióticos y abióticos presentes en las plantas de tratamiento de efluentes no son constantes, la composición microbiana de los lodos activados puede cambiar.

Las bacterias forman el grupo de microorganismos más numeroso e importante de los lodos activados. En base a sus propiedades metabólicas son clasificadas en los siguientes grupos:

1- Bacterias organotróficas aeróbicas: Son responsables de la completa remoción de las sustancias orgánicas de los efluentes, si bien no son los únicos que intervienen en esta tarea bajo condiciones de cultivo aeróbicas, ya que hongos microscópicos (micromicetes) y cianobacterias incoloras utilizan hidratos de carbono de bajo peso molecular y polisacáridos. El grupo incluye bacterias formadoras de flóculos (ej.

Acinetobacter sp., *Zoogloea* sp., etc.) y filamentosas como *Nocardia* sp., *Sphaerotilus natans*, etc.

2- Bacterias fermentativas: La fermentación ocurre solamente en ausencia de oxígeno molecular y nitrato en las zonas anaerobias de sistemas de lodos activados. Los procesos fermentativos son muy poco probables en sistemas de lodos activados completamente aireados operados como reactores de mezcla perfecta sometidos a baja carga. No obstante, en sistemas de flujo pistón o en sistemas con zonas de premezcla, las condiciones anaerobias pueden establecerse en el centro de los flóculos de los lodos activados.

3- Bacterias desnitrificantes: Presentan un metabolismo organotrófico anóxico. Estas bacterias que tienen la capacidad para usar nitrato como aceptor final de electrones son muy comunes en el sistema de lodos activados.

4- Bacterias nitrificantes: Son bacterias quimiolitotróficas que obtienen energía del proceso de oxidación aeróbica del amonio, siendo inorgánica la fuente de carbono que emplean.

5- Bacterias que acumulan polifosfatos: Son responsables de la remoción de fósforo bajo condiciones anaerobias/aeróbicas.

6- Bacterias oxidantes de azufre o sulfuro de hidrógeno: Comprende el grupo de bacterias filamentosas quimiolitotróficas que emplean como fuente de energía compuestos de azufre reducido mediante procesos de oxidación aeróbico o anaeróbico. También se incluyen aquí las bacterias de azufre fotosintéticas (bacterias púrpura y verdes).

7- Bacterias sulfato-reductoras: Son bacterias quimioorganotróficas que obtienen energía por oxidación anaeróbica de compuestos orgánicos, actuando el sulfato como aceptor de electrones.

Microfauna: La microfauna de los lodos activados está constituida por los siguientes grupos (Fig. 1.3):

- **Protozoos:**

a- Flagelados

b- Rizópodos

c- Ciliados

- Metazoos:

a- Rotíferos

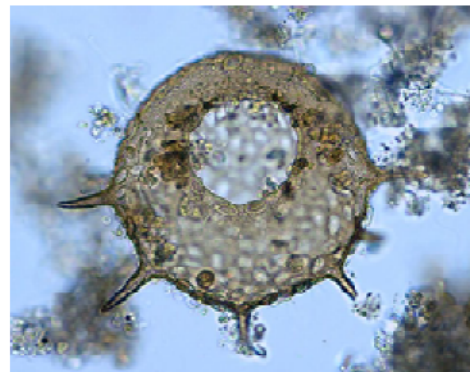
b- Nematodos

c- Microfauna mayor

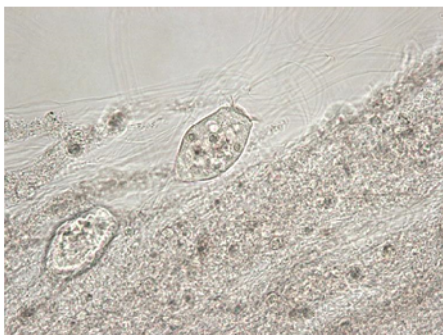
Flagelados



Rizópodos



Ciliados



Vorticella sp.

Rotíferos



Phyllodina sp.

Nematodes



Fig. 1.3 Microfauna de los lodos activados

Dentro del grupo de protozoos, los flagelados y rizópodos son muy comunes durante el período inicial del proceso de lodos activados, es decir cuando la planta de tratamiento comienza a funcionar. Los flagelados y rizópodos son principalmente osmótrofos, es decir utilizan sustratos solubles al igual que las bacterias, pero a causa de que la superficie específica de los protozoos es más baja que aquella de las bacterias, son rápidamente desplazados durante la sucesión ecológica que ocurre en el sistema de lodos activados. Hay también flagelados fagótrofos que se alimentan de bacterias. Estos suceden a los protozoos osmótrofos, pero son pronto reemplazados por ciliados (Fig. 1.4).

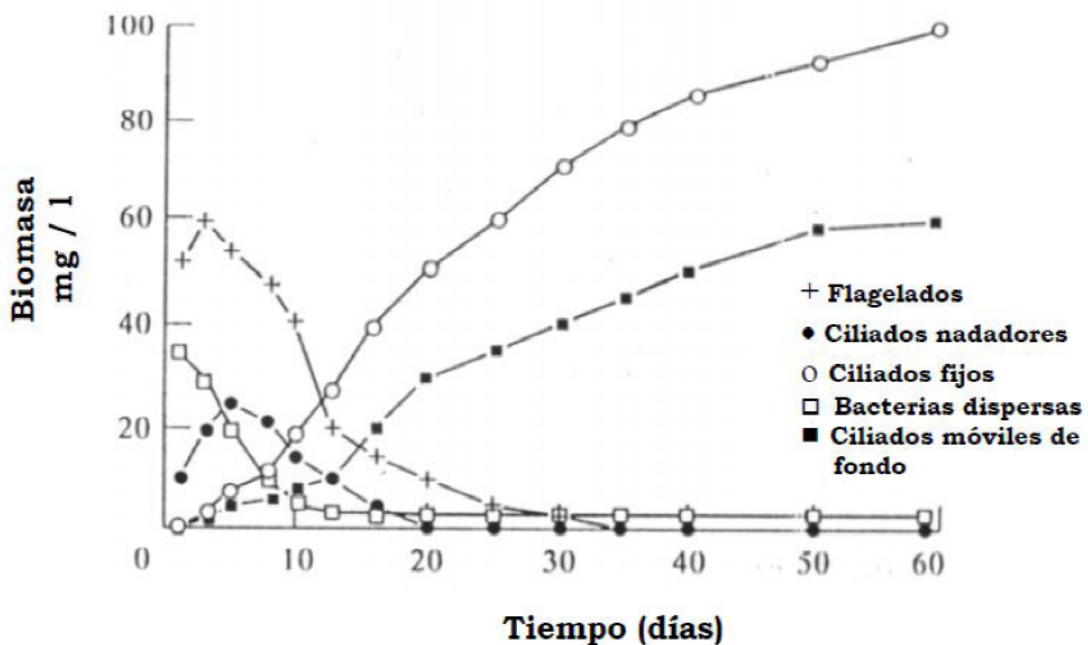


Figura 1.4 Sucesión de microorganismos durante el establecimiento de un barro activado (Madoni, 1994).

Los ciliados son clasificados en tres grupos de acuerdo al nicho ecológico que ocupan en el sistema de lodos activados. Los ciliados nadadores se alimentan fundamentalmente de bacterias dispersas en el licor de mezcla. Por otra parte, los ciliados fijos y los ciliados reptantes o móviles de fondo pueden ser encontrados en lodos activados con buena floculación y número limitado de bacterias dispersas (Buchan, 1984). Los ciliados fijos pueden crecer solos o formando colonias que favorecen el desarrollo de flóculos grandes. Los ciliados son comúnmente encontrados en densidades de $10000 \text{ células mL}^{-1}$ en el licor de mezcla de los lodos activados y constituyen aproximadamente 5% del peso seco de los sólidos suspendidos del licor de mezcla (SSLM) (Madoni, 1994). La depredación da lugar a una estabilidad

dinámica. Esta estabilidad depende de las características de diseño y manejo de las plantas de tratamiento (Madoni, 1986).

Los metazoos ocupan un nicho similar a los ciliados fijos, de modo que son también encontrados en lodos activados con buena floculación. La presencia de gran número de rotíferos indica un buen funcionamiento del sistema.

La estructura de la microfauna constituye un indicador de la eficiencia de purificación de las plantas de lodos activados. De acuerdo a Madoni (1994), una planta con un funcionamiento eficiente presenta las siguientes características:

- 1- Número elevado de organismos constituyentes de la microfauna: $\geq 10^6$ organismos L^{-1} .
- 2- Microfauna compuesta principalmente por ciliados fijos y ciliados móviles de fondo y prácticamente ningún flagelado.
- 3- Las especies y grupos de ciliados están altamente diversificados. Ningún grupo o especie domina numéricamente sobre los otros componentes por un factor mayor a 10.

Un alto número de ciliados ($> 10^7 L^{-1}$) casi siempre indica buena purificación y óptimo funcionamiento de la planta de tratamiento de efluentes.

La microfauna dominada por una única especie o grupo indica la presencia de factores limitantes como alta descarga de compuestos tóxicos, alta o baja carga orgánica (relación alimento / microorganismo), alta extracción de lodos o falta de aireación. Estos factores favorecen el desarrollo de aquellas formas más tolerantes e impiden el crecimiento de la mayoría de las especies. Ha sido observado que los ciliados móviles de fondo disminuyen su presencia a medida que la carga orgánica es aumentada de tal forma que por encima de $0,6 \text{ Kg DBO (Kg SSLM día)}^{-1}$ la mayoría de las especies de este grupo desaparecen (Klimowicz, 1970). Curds y Cockburn (1970) encontraron que los ciliados nadadores fueron dominantes en condiciones de alta carga orgánica ($0,6-0,9 \text{ Kg DBO (Kg SSLM día)}^{-1}$) mientras que los flagelados constituyeron el único grupo de protozoos en plantas de lodos activados con más de $0,9 \text{ Kg DBO (Kg SSLM día)}^{-1}$.

La microfauna desempeña muchas funciones en el tratamiento biológico de efluentes, entre ellas se destacan:

- 1- Incremento de la floculación de bacterias.
- 2- Remoción de bacterias dispersas por adsorción a metabolitos y por depredación (Ratsak y col., 1996). A su vez resulta favorecido el crecimiento de bacterias floculantes protegidas de la depredación (Güde, 1979).
- 3- Consumo de sustratos orgánicos e inorgánicos.
- 4- Reducción en la producción de lodos, disminuyendo costos derivados de la disposición final de los mismos. Ha sido demostrado que el “pastoreo” de protozoos sobre bacterias puede producir una reducción importante de la biomasa (Ratsak y col., 1994).

El sedimentador secundario debe lograr una buena separación de los lodos activados de las aguas de desecho tratadas y una óptima compactación de los mismos con el propósito de reducir el contenido de agua del flujo de lodos activados que retorna al tanque de aireación y del flujo de purga.

Una separación eficiente de los lodos en el sedimentador secundario es importante desde el punto de vista del control de la polución de los cuerpos de agua receptores. La compactación es indispensable para un adecuado funcionamiento del sistema de lodos activados, debido a que la concentración de los lodos activados de retorno influye en la concentración de biomasa del tanque de aireación.

Debido a que ningún tratamiento exhibe una eficiencia del 100%, una suspensión de flóculos microbianos escapa del sedimentador. Por lo tanto, el efluente secundario final generará una DBO representada por los siguientes componentes:

- 1- DBO_5 carbonácea que es causada por oxidación bioquímica de compuestos orgánicos biodegradables presentes en solución. Considerando que luego del tratamiento biológico el contenido de compuestos biodegradables debe ser bajo, esta fracción de la DBO_5 total del efluente secundario usualmente no excede los 5 mg L^{-1} .
- 2- DBO_5 correspondiente al metabolismo endógeno de microorganismos organotróficos que componen los flóculos que escapan del sedimentador secundario.

Una demanda adicional de oxígeno es atribuida a la oxidación bioquímica de compuestos nitrogenados oxidables como el amonio por parte de bacterias nitrificantes presentes en los flóculos que logran escapar del sedimentador secundario. Ésta puede

ser cuantificada mediante ensayos de DBO prolongados (DBOt) pues la oxidación de compuestos nitrogenados comienza en la segunda semana de incubación a 20°C.

Como se ha mencionado en la Tabla 1.4, los valores límites de DBO₅ y DQO permitidos por la legislación de la Provincia de Buenos Aires (Ley 5965, Resolución 389/98) para el vertido de efluentes líquidos a colectora cloacal son 200 mg L⁻¹ y 700 mg L⁻¹ respectivamente, mientras que para el vuelco a cuerpos de agua superficiales dichos valores límites son 50 mg L⁻¹ para DBO₅ y 250 mg L⁻¹ para DQO.

Una vez finalizada la depuración biológica de los efluentes en el tanque de aireación, pueden surgir problemas de separación de la biomasa formada en el sedimentador secundario. Estos problemas han sido definidos por Jenkins y col. (1993) como:

- 1- Crecimiento disperso
- 2- Flóculos punta de alfiler ("pinpoint floc")
- 3- "Bulking" viscoso
- 4- Lodos ascendentes
- 5- "Bulking" filamentoso
- 6- Formación de espuma ("foaming").

Los tres primeros problemas se relacionan con la estructura y composición de los flóculos y son causados principalmente por producción insuficiente o excesiva de biopolímeros. Los dos últimos son causados por una sobreabundancia de filamentosos en los lodos activados (Wanner, 1994). En la Tabla 1.6 se presentan las causas y los efectos de los problemas más frecuentes de separación de los lodos activados.

Tabla 1.6 Problemas más frecuentes de separación de lodos activados (Jenkins y col., 1993)

PROBLEMA	CAUSA	EFEECTO
Crecimiento disperso	No hay formación de flóculos, los microorganismos están dispersos o formando pequeños agregados.	Efluente turbio por ausencia de sedimentación de los lodos.
Flóculos punta de alfiler	Los flóculos son pequeños, compactos, quebradizos y esféricos. Los más pequeños sedimentan lentamente.	Efluente turbio
“Bulking” viscoso	Los microorganismos están inmersos en una matriz formada por grandes cantidades de polímeros extracelulares.	Las velocidades de sedimentación y compactación son reducidas. En casos severos los lodos escapan del sedimentador secundario.
Lodos ascendentes	El proceso de desnitrificación en el sedimentador secundario libera N_2 que se une a los flóculos llevándolos a la superficie del sedimentador.	Formación de espuma en la superficie del sedimentador secundario.
“Bulking” filamentoso	Causado por microorganismos filamentosos que se extienden desde el flóculo hacia el licor de mezcla interfiriendo con la sedimentación y compactación de los lodos.	Las velocidades de sedimentación y compactación son reducidas pero el sobrenadante es claro. En casos severos los lodos escapan del sedimentador secundario. Dificultades en el tratamiento de sólidos por sobrecarga hidráulica.
Formación de espuma	Causada por surfactantes no biodegradables y por ciertos microorganismos (<i>Nocardia spp.</i> , <i>Microthrix parvicella</i> , etc.)	La espuma lleva a la superficie grandes cantidades de lodos. Los mismos pueden escapar con el efluente secundario

1.9 Tratamientos empleados para la remoción del fósforo

1.9.1 Tratamiento biológico

El tratamiento biológico para la remoción de fósforo data desde los años 1955, donde Greenberg y col. (1955) propusieron que bajo ciertas circunstancias los lodos activados tenían la habilidad de acumular fosfatos en exceso.

En los últimos años se desarrolló el proceso de remoción o eliminación biológica incrementada de fósforo (EBPR, Enhanced Biological Phosphate Removal). El proceso EBPR es llevado a cabo por bacterias denominadas poly-P o también llamadas organismos acumuladores de polifosfatos (PAOs, polyphosphate accumulating organisms) (Hu y col., 2002). Las bacterias poly-P presentan la capacidad de remover fósforo en cantidades mayores a las requeridas para el crecimiento celular (asimilación en exceso, "luxury uptake"). El proceso EBPR se basa en la exposición de los lodos activados a períodos alternativos de ausencia y presencia de oxígeno- fases anaeróbica y aeróbica. La fase anaeróbica es previa a la fase aeróbica. El agua residual es introducida en la etapa anaeróbica de un reactor con mezcla completa, o bien en la zona anaeróbica de un reactor compartimentalizado. En la fase anaeróbica, bacterias tales como *Acinetobacter* sp. convierten los sustratos orgánicos (principalmente ácidos grasos volátiles) en compuestos de reserva, tales como polihidroxicanoatos (PHA), los cuales son almacenados intracelularmente. La energía necesaria para la captación de la DBO carbonácea y la síntesis de PHA es obtenida a partir de la hidrólisis de gránulos de polifosfatos, con la consecuente liberación de ortofosfato hacia el medio. En la fase aeróbica, el PHA es utilizado para el mantenimiento y crecimiento celular y síntesis de polifosfatos, los cuales son almacenados intracelularmente (Mino y col., 1998; Liu y col., 2007). Los barros secundarios con alto contenido de fósforo son eliminados del sistema permitiendo una alta eficiencia de remoción de este nutriente (Mino y col., 1998). El proceso anóxico también permite la remoción de P, debido a la capacidad de unos pocos PAOs (PAOs desnitrificantes) que usan el nitrato o nitrito en lugar de oxígeno como aceptor de electrones (Tchobanoglous et al., 2002).

Cuando opera satisfactoriamente, el EBPR es relativamente económico y una opción ambientalmente sustentable para la remoción de P, aunque es un proceso muy inestable. Es ampliamente conocido que las plantas con proceso EBPR sufren

deterioro en el desempeño y algunas veces fallas, violando límites de descarga de los efluentes (Stephens y col. 2004).

1.9.2 Tratamiento químico

El amplio uso de la precipitación química para la remoción de fósforo en las plantas de tratamiento comenzó en Suiza durante los años 1950, como respuesta al crecimiento de la eutrofización. Esta tecnología simple está ahora firmemente establecida en muchos países (Morse y col., 1998).

La precipitación química es en esencia un proceso físico-químico, que comprende la adición de sales metálicas di o trivalentes al efluente, causando la precipitación de un fosfato metálico insoluble, que es sedimentado. Los principales coagulantes usados son aluminio, hierro y sales de calcio.

El limo es también usado para la precipitación de fosfato cálcico. Polímeros aniónicos pueden ser usados para asistir la separación de sólidos.

En el tratamiento químico debemos distinguir dos términos: coagulación y floculación. Coagulación química incluye todas las reacciones y mecanismos que involucran una desestabilización química de partículas y la formación de grandes partículas a través de la floculación pericinética (agregación de partículas en un rango de tamaño de 0.01-1 μm). El coagulante es un agente o compuesto químico agregado para desestabilizar las partículas coloidales en las plantas de tratamiento, del cual resulta luego la formación de un flóculo.

El término floculación es usado para describir el proceso que ocasiona un incremento del tamaño de las partículas como resultado de la colisión de las mismas. Hay dos tipos de floculación: microfloculación, que se produce por el movimiento térmico aleatorio de las moléculas del fluido (movimiento Browniano) y la macrofloculación, en la cual la agregación de partículas se produce inducida por los gradientes de velocidad y la mezcla del fluido que contiene las partículas a ser floculadas (Metcalf y Eddy, 2002). Un floculante es un agente o compuesto químico, típicamente orgánico, agregado para mejorar el proceso de floculación.

El propósito de la floculación es que, por medio de la agregación, puedan ser removidas las partículas con bajo costo. Esto se hace por la sedimentación gravitacional y posterior filtración.

Dentro de los floculantes y coagulantes típicos se incluyen: polímeros naturales y sintéticos, sales metálicas tales como sulfato de aluminio, sulfato férrico y cloruro férrico y sales metálicas prehidrolizadas tales como clorhidrato de polialuminio (Metcalf & Eddy, 2002).

Otros tratamientos fisicoquímicos utilizados para la remoción de fósforo son: tecnologías de cristalización, intercambio iónico, osmosis inversa, entre otros (Eugenia Valsami- Jones, 2004). Estos tratamientos no son tan usados por ser costosos (Eugenia Valsami- Jones, 2004).

El objetivo de la remoción química es convertir todas las formas de fósforo soluble y coloidal en agregados o partículas de fácil separación por filtración o sedimentación (Takács y col., 2006).

1.9.3 Precipitación química del fósforo

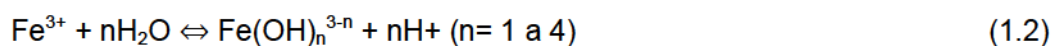
La precipitación química de fósforo se basa típicamente en la adición de sales de iones metálicos di- y trivalentes, más comúnmente calcio (Ca^{+2}), aluminio (Al^{+3}) y hierro (Fe^{+3}), que forman precipitados poco solubles de fosfatos (Cooper y col., 1994).

El proceso de remoción química de P es complejo. Para el caso de las sales de Fe (III), como el cloruro férrico, consiste de los siguientes mecanismos: precipitación de fosfato férrico, hidróxido férrico y complejos oxihidroxifosfato de hierro, adsorción de fosfato sobre hidróxido férrico, así como fenómenos de coagulación y floculación. (Takács y col., 2006). La adición de sales de Fe al agua para la remoción de fosfato da lugar a la formación de complejos intermediarios con carga positiva que promueven los procesos de coagulación (Takács y col., 2006).

La precipitación del fosfato con Fe (III) ocurre de la siguiente manera:



Un mol de fosfato precipita con un mol de hierro.



La precipitación química tiene una ventaja de ser flexible, ya que se la puede aplicar en diferentes etapas durante el tratamiento de efluentes. La remoción de P puede llevarse a cabo en la etapa de tratamiento primario (pre-precipitación) tratamiento secundario (precipitación simultánea) o tratamiento terciario (post-precipitación) (De Haas y col., 2000).

En la pre-precipitación, una porción significativa del fósforo puede no estar presente como ortofosfato, siendo más difícil de separar (Winkler, 1999). En la precipitación simultánea no se presenta este inconveniente, pues durante el tratamiento biológico los polifosfatos y el fósforo orgánico pueden ser hidrolizados a ortofosfato, de fácil remoción por precipitantes químicos. En esta metodología se emplea el sedimentador secundario para separar el fósforo precipitado. En sistemas con precipitación simultánea de P, el hidróxido férrico formado conduce a la remoción de fosfato a través del intercambio aniónico entre iones hidróxido y fosfato (Rabinowitz y Marais, 1980). De acuerdo con estos autores, la acumulación de hidróxido férrico en la masa de lodos activados de, produciría el denominado "efecto persistente", es decir, el licor mixto presentaría un potencial de remoción química residual de P después de que se haya detenido la adición de Fe. En la post-precipitación se requiere de clarificadores adicionales para separar los fosfatos, lo que resulta en altos costos operativos y de inversión (Henze y col., 2002).

Los parámetros más importantes que deben tenerse en cuenta en el proceso de remoción de P son: relación molar Fe:P, pH, agitación y características físico-químicas del agua a ser tratada (Szabó y col., 2008).

La relación estequiométrica Fe:P para Fe y PO_4 en base molar es 1:1. Sin embargo, en aplicaciones prácticas de precipitación de ortofosfato, se requieren relaciones Fe:P mayores que las indicadas por estequiometría. Esto se debe no sólo a la formación de hidróxidos de hierro por reacciones competitivas sino también a reacciones de desestabilización de coloides (fosfato férrico, compuestos orgánicos y/o microorganismos) (Jenkins, 1971). La U.S EPA (1987) recomienda relaciones molares Fe:P de 3,0 para conseguir un 95% de remoción de fósforo en plantas de tratamientos municipales.

Para el ión férrico el rango de pH óptimo es 4,5-5,0, aunque una remoción significativa de fosfato puede ser lograda a pH altos. Para ión ferroso puede ser lograda a pH entre 7,0 y 8,0. Cuando una sal de hierro es agregada a la planta, los

metales iónicos reaccionarían con las moléculas de agua formando productos de hidrólisis (Ec. 1.2). Si los productos de la hidrólisis no se contactan con un ion ortofosfato, ellos formarán metales hidrolizados. Los aumentos de pH favorecen la probabilidad de que los hidróxidos metálicos se formen a través de reacciones con OH^- (Gilberg y col., 1996).

La formación de hidróxidos metálicos afecta la eficiencia de remoción de fósforo (Fig.1.5)

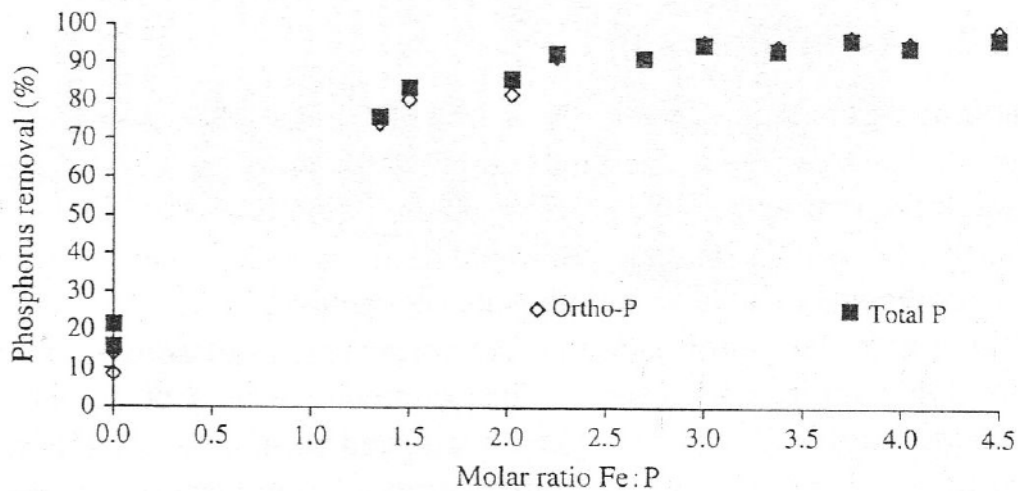


Fig. 1.5 Eficiencia de remoción de fósforo en una variedad de dosis de Fe(III) clorado (Gilberg y col., 1996).

La reacción entre Fe (III) y ortofosfato es muy rápida y podría ser considerada instantánea (Recht y Ghassemi, 1971). Sin embargo, debido a la rápida hidrólisis del Fe (III) cuando es agregado a la planta, se requiere una apropiada mezcla inicial para evitar un uso excesivo de químicos.

En sistemas con precipitación simultánea de P, el exceso de coagulante puede ser perjudicial para el tratamiento biológico de efluentes (Clark y Stephenson, 1998). El efecto de las sales metálicas sobre el desempeño del proceso de lodos activados y la calidad de efluente final, comúnmente se ha evaluado mediante parámetros físico-químicos, como la demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5) demanda química de oxígeno (DQO) carbono orgánico disuelto (COD) amonio (NH_4) nitrógeno total, sólidos suspendidos (SS) y turbidez, entre otros. La mayoría de los estudios sostiene que el empleo de coagulantes metálicos en dichos sistemas mejora la remoción de SS y DBO

y además, previene y controla el bulking filamentoso (Lind, 1998; Clark y Stephenson, 1998). Otros autores informaron resultados opuestos (Eikelboom y col., 1998; Clark y col., 2000). Más recientemente, Li (2005) informó que el cloruro férrico mejora la remoción de DQO, mientras que el grado de remoción de SS y turbidez, depende de la dosis de Fe (III) aplicada.

Los parámetros físico-químicos revelan condiciones instantáneas sin reflejar la evolución de la carga del coagulante y su efecto tóxico sobre el sistema biológico. Un análisis periódico de la microfauna en el reactor de lodos activados permitiría monitorear el efecto progresivo del coagulante y así, poder detectar una eventual sobrecarga sobre el sistema. Generalmente, un proceso eficiente presenta una microfauna con gran número de organismos ($>10^6/L$) compuesta principalmente por grupos de ciliados móviles de fondo y ciliados sésiles bien diversificados, donde ningún grupo de ciliados domine numéricamente sobre los otros por un factor mayor que 10 (Madoni, 1994). Debe destacarse que dichas generalidades no han sido suficientemente analizadas en sistemas con precipitación simultánea de P.

Los índices biológicos permiten analizar en forma objetiva el efecto de agentes tóxicos sobre las comunidades bióticas; estos índices intentan relacionar calidad ambiental con la estructura de una comunidad. Los índices de diversidad, como el índice de Shannon-Wiener (1949), combinan tres componentes que caracterizan la estructura de una comunidad: abundancia, riqueza de especies (u otra unidad taxonómica) y abundancia relativa. El "Índice Biótico de lodos" (Sludge biotic index, SBI), es un índice biológico de control de la marcha del proceso de lodos activados basado en la determinación de la abundancia de ciertos grupos de protistas como los flagelados, las amebas testáceas o desnudas y ciertas especies de ciliados sésiles, reptantes o nadadores. Se debería evaluar la utilidad de estos índices en sistemas de lodos activados tratados con sales metálicas.

La mayoría de los estudios sobre precipitación simultánea fueron realizados en sistemas de lodos activados sometidos a carga de P entre 3,0 y 15 mg/L (Yeoman y col., 1998; Clark y col., 2000; Takás y col., 2006). Comúnmente se recomiendan dosis de Fe:P superiores a 1,5:1 (relación molar) (Thistleton y col., 2002; Szabó y col., 2008). Resulta interesante abordar el estudio del efecto de las sales metálicas sobre sistemas sometidos a cargas más altas de P, como son los efluentes de la industria láctea (29-181 mgP/L).

1.10 Objetivo general

El objetivo general del presente trabajo fue optimizar el proceso de remoción química de fósforo en sistemas de lodos activados alimentados con un efluente modelo de la industria láctea.

1.10.1 Objetivos específicos

Se proponen los siguientes objetivos específicos:

a- Determinar las dosis de cloruro férrico adecuadas para remover fósforo en reactores batch conteniendo muestras de lodos activados.

b- Evaluar la eficiencia de precipitación de fósforo en sistemas batch a diferentes valores de pH.

c- Determinar dosis mínimas de cloruro férrico para remover eficientemente fósforo en un reactor continuo de lodos activados escala laboratorio estableciendo a su vez el nivel de alcalinidad adecuado para generar condiciones operativas compatibles con los procesos biológicos.

d- Cuantificar el efecto del cloruro férrico sobre la eficiencia de remoción de la demanda química de oxígeno en el reactor continuo.

e- Evaluar el efecto de este agente químico sobre la comunidad microbiana de los lodos activados particularmente sobre la estructura de la microfauna presente.

f- Evaluar la estabilidad del sistema de tratamiento biológico de efluentes por lodos activados frente a condiciones de sobredosis de cloruro férrico.

g- Evaluar la posibilidad de utilizar los parámetros biológicos, índice de diversidad de Shannon- Wiener y el índice biótico de los lodos (SBI), como herramientas de control de sistemas de lodos activados con precipitación simultánea de P mediante adición de cloruro férrico (FeCl_3).

h- Modelar matemáticamente los resultados obtenidos.

CAPITULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Reactores batch y continuo de lodos activados

Se realizaron ensayos de remoción química de fósforo en reactores de lodos activados tipo batch y continuo, a escala laboratorio, utilizando cloruro férrico como agente precipitante.

Los reactores batch consistían en recipientes de vidrio de 200 y 500 mL operados a temperatura ambiente y con agitación provista por un agitador magnético (Fig. 2.1).



Figura 2.1. Agitador Magnético IKA (IKA-Works, Inc.)

El objetivo de los ensayos batch fue determinar las condiciones óptimas de remoción de P respecto a la dosis Fe:P (relación molar), pH, alcalinidad, presencia de biomasa de lodos activados y tiempo de sedimentación.

Se realizaron ensayos cinéticos para determinar la escala de tiempo requerida para lograr un grado significativo de precipitación de ortofosfato, empleándose una solución modelo de efluente tratado. Debido a que la capacidad buffer es un aspecto importante en el proceso de remoción química de fósforo en sistemas de tratamiento de efluentes, se estudiaron los factores más importantes que pueden afectar la misma: la presencia de biomasa y el nivel de alcalinidad del efluente a ser tratado. Para ello se

realizaron ensayos de precipitación de ortofosfato en muestras de licor mixto de lodos activados y efluente final de un reactor continuo, el cual se alimentaba con un efluente modelo que presentaba diferentes concentraciones de NaHCO_3 .

Además, se estudió el efecto del pH, presencia de biomasa y tiempo de sedimentación sobre la precipitación de ortofosfato y remoción de precipitados formados mediante sedimentación. Para ello se utilizaron un sistema simple como el buffer fosfato y un sistema modelo de licor mixto de lodos activados. Este último sistema fue obtenido lavando los lodos provenientes del reactor continuo y resuspendiéndolos en la solución buffer. El lavado se realizó para eliminar productos metabólicos y restos celulares que podrían provenir de la planta e interferir en el proceso de remoción de fósforo.

El reactor continuo consistía de un tanque de aireación (2,8 L) acoplado a un sedimentador (1 L), separados por un panel de acrílico que regula el espacio que conecta ambas secciones permitiendo un reciclo parcial de la biomasa. El reactor se operó con mezcla completa y régimen hidráulico de flujo continuo. El tiempo de residencia hidráulico (θ_H) fue de 29 horas y el tiempo de residencia celular (θ_C) fue mantenido en 21 días mediante la purga diaria del licor mixto del reactor. La aireación y la mezcla fueron realizadas mediante aireadores. El aire se introdujo a través de difusores porosos, ubicados en el fondo del tanque de aireación (Fig. 2.2, 2.3).

El reactor continuo fue alimentado mediante una bomba peristáltica con agua residual modelo de la industria láctea, que fue preparada dos veces por semana. La composición fue la siguiente: suero de queso (1,5 g/L) como DQO; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (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 (1,0 g/L) resultando nitrógeno como amoníaco ($\text{NH}_3\text{-N}$) (199,0 mg N/L) fósforo como ortofosfato ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) (40,0 mg P/L) y P total (PT) (45,5 mg P/L). El pH del agua residual se ajustó a 7,0 por adición de gotas de una solución stock de HCl (1 M). La biomasa del sistema de lodos activados se cuantificó como sólidos suspendidos volátiles (SSV).

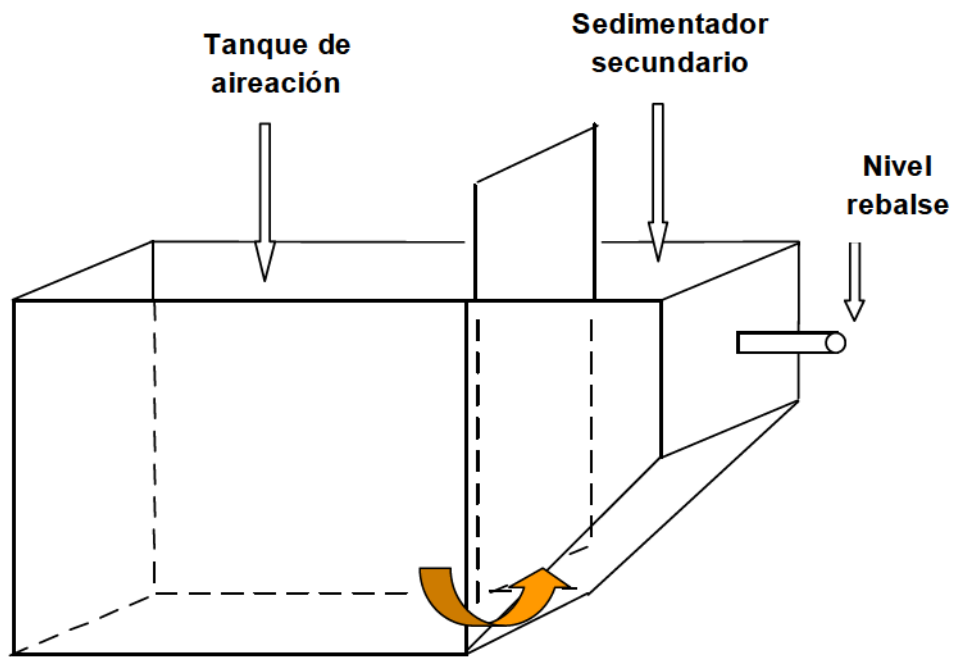


Figura 2.2. Esquema del reactor continuo de lodos activados

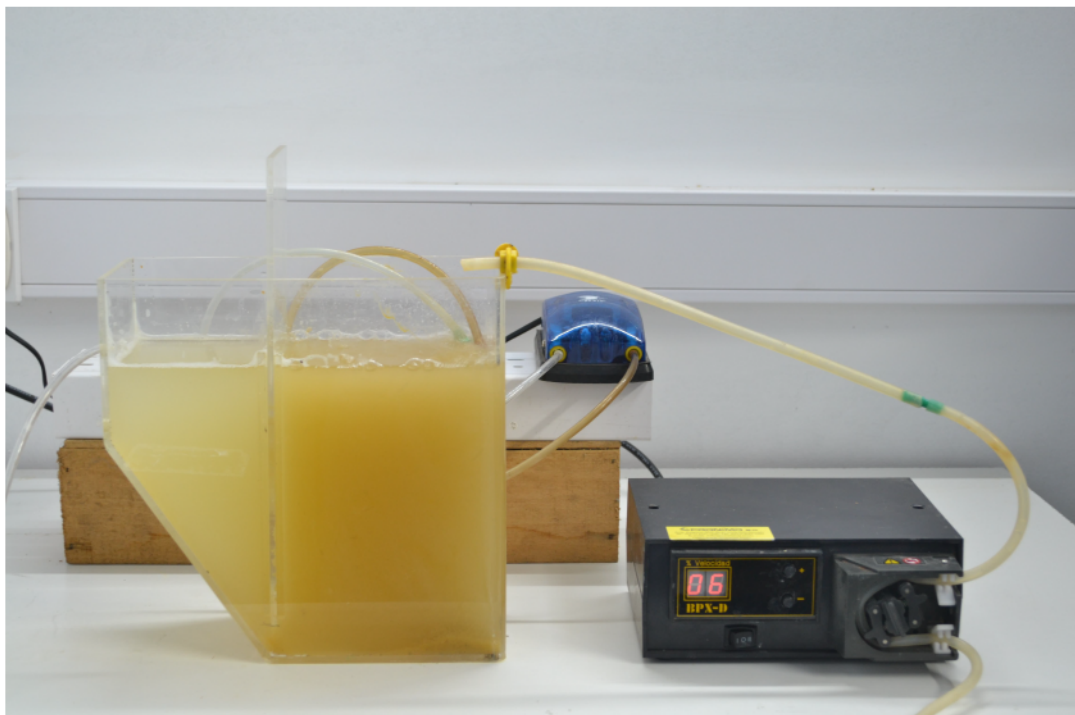


Figura 2.3. Reactor continuo de lodos activados

En el reactor continuo se estudió la factibilidad de remoción de P por adición de cloruro férrico en el tanque de aireación (Precipitación simultánea). Se estudió el efecto de diferentes dosis Fe:P sobre el desempeño y estabilidad del proceso de lodos activados mediante el monitoreo de parámetros físico-químicos y biológicos.

El precipitante químico utilizado fue cloruro férrico hexahidrato ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Todas las sales inorgánicas usadas fueron reactivos analíticos de marca Anedra (San Fernando, Argentina). El suero de queso deshidratado fue obtenido de Food S.A. (Villa Maipú, Argentina) y presentó la siguiente composición (% p/p): lípidos totales (3%), proteínas totales (12%), lactosa (75%), agua (5%) y sales minerales (1%).

2.2 Análisis físico-químicos

En los reactores batch se analizaron los siguientes parámetros físico-químicos: pH, ortofosfato ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$), PT, Fe total y Fe total soluble (Fe_{TS}).

En el reactor continuo se analizaron los siguientes parámetros: sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos fijos (SSF) y SSV en el tanque de aireación; en el efluente final se determinó DQO, SST, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, PT, nitrógeno amoniacal ($\text{NH}_3\text{-N}$), Fe total y Fe total soluble. Se evaluaron las propiedades de sedimentación de los lodos mediante el índice volumétrico de lodo diluido (IVLD). Este índice se ha utilizado en el caso de bulking filamentoso, presentando buena correlación con el nivel de organismos filamentosos presentes en los lodos activados (Jenkins y col., 1993). El reactor continuo fue monitoreado en forma periódica (1-2 veces por semana).

El procedimiento IVLD se realizó de la siguiente manera:

- 1- Se colocó una muestra de los lodos activados en una probeta de 100 mL.
- 2- Se realizó una dilución en serie de los lodos activados.
- 3- Se agitó individualmente cada probeta durante 30-60 segundos para resuspender y uniformizar la distribución de los lodos.

- 4- Se dejaron reposar los lodos activados bajo condiciones estáticas.
- 5- Se observó el volumen de lodos sedimentados (VL_{30}) en la probeta donde el volumen medido es cercano y menor a 20 mL.
- 6- Se calculó IVLD mediante la siguiente expresión:

$$IVLD \text{ (mL/g)} = \frac{VL_{30} \text{ (mL/100 mL)} \times 2^n}{SS \text{ (g/100 mL)}}$$

Donde n es el número de diluciones requeridas para obtener un volumen de lodos sedimentado (VL_{30}) menor que 20 mL y SS es la concentración de sólidos suspendidos para los lodos activados no diluidos.

Las concentraciones de DQO, PO_4^{3-} -P, PT, NH_3 -N, Fe total y Fe total soluble se determinaron utilizando reactivos comerciales (Hach Company, Loveland, CO) y un espectrofotómetro visible (Fig. 2.4).



Figura 2.4. Espectrofotómetro DR 2800 VIS, Hach Lange.

La determinación de **DQO** se realizó por espectrofotometría utilizando un método de digestión que requiere el tratamiento térmico de la muestra (Método Hach N° 8000) mediante un termoreactor (Fig. 2.5). La muestra se calienta a 150 °C durante 2 hs con un agente oxidante fuerte ($K_2Cr_2O_7$, dicromato de potasio) en presencia de ácido sulfúrico (SO_4H_2). Los compuestos orgánicos oxidables reaccionan reduciendo el ión dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) a ión crómico (Cr^{3+}) de color verde. La cantidad de Cr^{3+} producido se determina a 620 nm. El sulfato de plata (Ag_2SO_4) actúa como catalizador y el sulfato de mercurio ($HgSO_4$) evita la interferencia de los cloruros en la determinación de DQO.

Para determinar ortofosfato, nitrógeno amoniacal y Fe total soluble (Fe_{TS}) se centrifugaron 35 mL del efluente final (13,000 rpm, 10 min), utilizando una centrifuga (Eppendorf, modelo 5415D, Fig. 2.6), y se filtró el sobrenadante mediante membranas de acetato de celulosa de 0,45 μm de tamaño de poro (GE Osmonics). La centrifugación se utilizó para minimizar la obstrucción de las membranas.

La **concentración de ortofosfato** se determinó por espectrofotometría utilizando el método de molibdovanadato (Método Hach N° 8114, adaptado de Métodos Estándar). En este método el ortofosfato reacciona con el molibdato en un medio ácido para producir un complejo fosfomolibdato. En presencia de vanadio, se forma el ácido vanadomolibdofosfórico de color amarillo. La intensidad del color amarillo, medida a 430 nm, es proporcional a la concentración de fosfato (mgP/L).

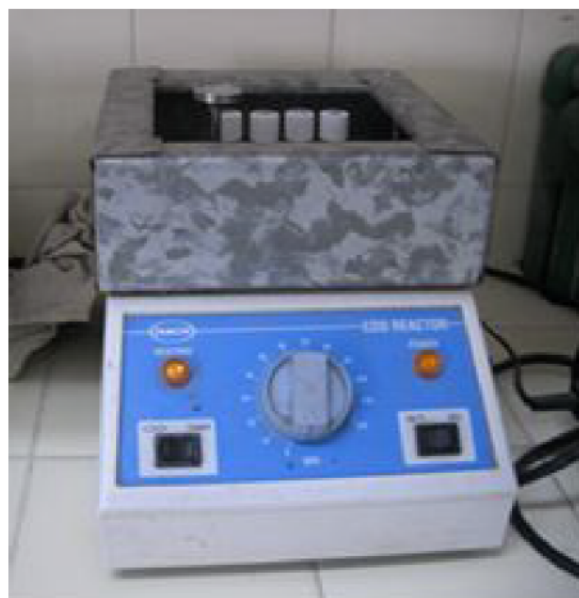


Figura 2.5. Termoreactor Hach

El **P total** fue cuantificado utilizando el método de digestión con persulfato ácido (Método Hach N° 8190, adaptado de Métodos Estándar), utilizando persulfato de potasio y ácido sulfúrico. El fosfato que se presenta en forma orgánica e inorgánica condensada (meta-, piro-, u otros polifosfatos) debe ser convertido a ortofosfato reactivo antes del análisis. Para ello la muestra se somete a un pretratamiento en medio ácido y calor a fin de hidrolizar las formas inorgánicas condensadas. Los fosfatos orgánicos son convertidos a ortofosfato por el persulfato en el medio ácido con calor. Luego de este procedimiento se aplicó el método de molibdovanadato descrito previamente para determinar el contenido de ortofosfato de la muestra (mgP/L).



Fig. 2.6. Centrifuga Eppendorf 5415 D

El **nitrógeno amoniacal** fue medido por el método de Nessler (Método Hach N° 8038) y expresado como N ($\text{NH}_3\text{-N}$). El reactivo Nessler reacciona con los iones de amonio formando un complejo de color amarillo proporcional a la concentración de

amoníaco. El agente dispersante alcohol polivinílico favorece dicha reacción. La lectura espectrofotométrica se realiza a 425 nm.

El **Fe total soluble** y el **Fe total** se determinaron por espectrofotometría usando el método FerroVer (Método Hach N° 8008, adaptado de Métodos Estándar). En este método, el reactivo FerroVer presenta los siguientes componentes: tiosulfato de sodio, ácido 1,10-Fenantrolina-p-toluenosulfónico, hidrosulfito de sodio, citrato de sodio y metabisulfito de sodio. Los agentes reductores convierten todas las formas de Fe solubles y la mayoría de las formas insolubles de Fe, presentes en la muestra, en Fe ferroso soluble. Este reacciona con el indicador 1,10 Fenantrolina para formar un color naranja proporcional a la concentración de Fe. La lectura se realiza a 510 nm. Fe total soluble (Fe_{TS}) se determinó utilizando las muestras previamente centrifugadas y filtradas ($0,45 \mu m$) como se indicó previamente. Fe total se determinó utilizando las muestras sin ningún pretratamiento.

El **P particulado** ($P_p > 0,45 \mu m$) se determinó a partir de la diferencia entre las concentraciones de P total y P soluble. De igual forma, el Fe particulado ($Fe_p > 0,45 \mu m$) correspondió a la diferencia entre Fe total y Fe total soluble del efluente final.

2.3 Análisis de la microfauna

El análisis de la microfauna de lodos activados se realizó utilizando un microscopio Leica DMLB (Fig. 2.7).



Fig. 2.7. Microscopio Leica DMLB

2.4 Análisis estadístico

Todos los ensayos experimentales fueron realizados por duplicado. La desviación estándar de los datos se indicó en los gráficos mediante barras.

Las regresiones lineales y no lineales empleadas fueron realizadas mediante el software Sigma Plot 10.0 (Systat Software Inc.).

Se realizaron análisis de varianza y de correlación lineal y no lineal usando el software Systat 12 (Systat Software Inc.).

CAPITULO 3

REMOCIÓN DE FÓSFORO EN SISTEMAS BATCH USANDO CLORURO FÉRRICO

3.1 Consideraciones generales

Las plantas de tratamientos municipales e industriales contienen frecuentemente altas concentraciones de fósforo. La precipitación química y procesos biológicos tales como la eliminación biológica incrementada de fósforo (EBPR, Enhanced Biological Phosphate Removal), o ambos procesos combinados, son usualmente adoptados para remover el fósforo de las aguas de desecho. En ambos tratamientos, el fósforo es removido en los tanques de sedimentación.

Los principales factores a considerar en la precipitación química de fosfato son la selección del coagulante, la dosis y el pH (Clark y Stephenson, 1999).

Los agentes coagulantes usados con más frecuencia para remover fósforo son: sulfato de aluminio, cloruro de polialuminio, sulfato ferroso y cloruro férrico. Los coagulantes en base a Fe resultan más adecuados pues aquellos en base a Al pueden generar lodos con elevada fitotoxicidad cuando presentan elevados niveles de Al (Meers y col., 2006). El Fe^{2+} reacciona con ortofosfato para formar $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, mientras que Fe^{3+} forma FePO_4 (De Haas y col., 2000). Una de las principales desventajas del FeSO_4 está asociada a la disminución del oxígeno disuelto debido a la oxidación del Fe^{2+} . Además, la relación estequiométrica en masa Fe:P para FePO_4 es 1,8:1,0 mientras que para $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ es 2,7:1,0. Por estas razones se prefiere el FeCl_3 .

Según la estequiometría de formación del FePO_4 , un mol de Fe^{3+} es necesario para remover un mol de fósforo. No obstante, también tienen lugar reacciones de hidrólisis formando hidróxidos de Fe, por lo tanto se requieren comúnmente relaciones molares Fe:P mayores que 1,0:1,0. Además, estas reacciones competitivas generan un descenso del pH.

Los valores de pH óptimos para la remoción de fósforo con FeCl_3 están comprendidos entre 4,0 y 9,0 (Wiechers, 1987; Luedecke y col., 1989; Wang y col., 2005; Hamdani y col., 2005; Amuda y Amoo, 2007). Este amplio rango de condiciones

óptimas de pH informadas en bibliografía permite inferir que las características físico-químicas particulares de cada efluente influyen en gran medida en las condiciones óptimas de precipitación de fósforo.

3.2 Objetivos del capítulo

En este capítulo se estudian los factores más importantes que afectan la precipitación de ortofosfato usando cloruro férrico en sistemas batch.

Los objetivos específicos de este capítulo fueron:

- Determinar la escala de tiempo requerida para lograr un grado significativo de precipitación de ortofosfato usando cloruro férrico.
- Analizar el efecto de la alcalinidad, pH y la relación molar Fe:P sobre la precipitación de ortofosfato usando cloruro férrico. Estos ensayos fueron realizados en dos sistemas: en presencia de lodos activados con el propósito de representar condiciones de precipitación simultánea y en el efluente tratado para representar condiciones de post-precipitación.

3.3 Materiales biológicos y químicos

Los lodos activados fueron obtenidos de un reactor de lodos activados a escala de laboratorio, con reciclo parcial de la biomasa. En dicho reactor el tiempo de residencia hidráulico fue de 29 h y el tiempo de residencia celular (θ_c) o edad de los lodos fue mantenida en 21 días mediante la purga diaria del licor mixto del reactor. La aireación y mezcla fue suministrada por aireadores; el aire fue suministrado por difusores porosos en la base del tanque de aireación.

El reactor fue alimentado con efluente modelo de una industria láctea, que fue preparado dos veces por semana. La composición fue la siguiente: suero de queso, 1,5 g/L; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,94 g/L (7,12 mM); KH_2PO_4 , 0,071g/L (0,52 mM); $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,213g/L (0,80mM). El pH del efluente modelo fue ajustado a 7,0 por adición de gotas de una solución stock de HCl (1 M). Para poder obtener diferentes niveles de alcalinidad, se adicionó al efluente modelo 0,5 g/L (6 mM) o 1,0 g/L (12 mM) de

NaHCO₃. Bajo condiciones de estado estacionario del reactor, la concentración de oxígeno disuelto (OD) fue 4 mg/L, el pH fue 7,5 ± 0,4, la concentración de sólidos suspendidos totales (SST) estuvo comprendida entre 2.300 y 2700 mg/L y la demanda química de oxígeno soluble (DQO_s) del efluente final del sistema varió entre 30 y 80 mg/L.

3.4 Ensayos de precipitación de ortofosfato

Todos los ensayos fueron realizados en sistema batch utilizando recipientes de vidrio de 200 mL a temperatura ambiente (20 ± 2 °C).

3.5 Métodos analíticos

La concentración de biomasa de lodos activados se midió como la demanda química de oxígeno (DQO) y se transformó en sólidos suspendidos totales (SST) mediante una curva de calibración previamente determinada. DQO se midió usando un reactivo comercial (Hach Company, Loveland, CO).

Las muestras tomadas de los ensayos de precipitación de ortofosfato fueron centrifugadas durante 5 min a 13.000 rpm, luego el sobrenadante fue filtrado mediante membranas de acetato de celulosa de 0,45 µm de tamaño de poro (GE Osmonics). Las concentraciones de ortofosfato y Fe(III) total soluble en el filtrado fueron determinadas siguiendo la metodología descrita en la Sección 2.2. El pH se midió utilizando un sensor de pH (Broadley-James Corp., EE.UU.) conectado a un monitor de pH (Masstek, Argentina). Antes de cada experimento, el sensor de pH fue calibrado usando soluciones buffer estándar (Anedra). Para la medición de pH 5,0, 6,0, y 7,0, el electrodo fue calibrado usando buffers de pH 4,01 y 7,01. Para la medición de pH 8,0 y 9,0 el electrodo fue calibrado usando buffers 7,01 y 10,01. Todos los ensayos experimentales fueron realizados por duplicado.

3.6 Ensayos cinéticos de precipitación del ortofosfato

3.6.1 Metodología

Los ensayos cinéticos fueron realizados para determinar la escala de tiempo requerida para lograr un grado significativo de precipitación de ortofosfato. Estos ensayos fueron realizados usando una solución modelo de efluente tratado compuesta por: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,75 g/L; KH_2PO_4 , 0,071 g/L y $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,213 g/L. Esta solución modelo permite evitar interferencias de compuestos solubles y partículas orgánicas que podrían estar presentes en el efluente final del sistema de lodos activados.

Estos ensayos fueron realizados en sistemas batch colocando alícuotas (150 mL) de la solución modelo de efluente tratado y volúmenes apropiados de una solución stock de cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 62,9 mM) en recipientes de vidrio (200 mL). La concentración de Fe(III) presentó un rango de 0 a 138 mg/L (0-2,47 mM); la concentración inicial de ortofosfato (P_o) fue $41,2 \pm 0,6$ mg/L ($1,33 \pm 0,02$ mM).

La mezcla fue agitada suavemente (50–60 rpm). A diferentes tiempos de contacto (0-95 h) se tomaban muestras del reactor batch para determinar el pH y la concentración de ortofosfato soluble (P). Para las diferentes relaciones molares iniciales Fe:P ($\text{Fe}_o:\text{P}_o = 0-1,89$) se presentaron los resultados expresados como la relación entre P y el valor inicial P_o (P/P_o) en función del tiempo de contacto.

3.6.2 Resultados de la cinética de precipitación

La Figura 3.1 presenta la precipitación ortofosfato y los valores de pH en función del tiempo de contacto correspondiente a diferentes relaciones molares iniciales Fe:P en la solución modelo de efluente tratado. Para todas las condiciones ensayadas, los cambios más importantes en la composición se produjeron durante las primeras 2 horas, de hecho, la precipitación de ortofosfato en este tiempo de contacto fue más de 97% de la obtenida a $t = 95$ h. Además, desde las 2 a 95 hs el pH se mantuvo constante, confirmando que la reacción de precipitación de ortofosfato fue suficientemente rápida como para ser casi completa dentro de las primeras 2 horas. A medida que se incrementaba la relación molar inicial, la eliminación de ortofosfato aumentaba y el pH disminuía. Para la más alta relación Fe:P estudiada se obtuvo una

remoción de ortofosfato del 95%. Si bien se lograron remociones de fosfato aceptables, los valores de pH final resultaron muy bajos, variando entre 2,0 y 3,0 cuando las relaciones molares iniciales Fe:P fueron mayores que 0,71. Esta caída de pH fue causada por reacciones de hidrólisis de Fe(III) tales como la siguiente (Stumm y Morgan, 1996):



Por este motivo, si el cloruro férrico se añade directamente al tanque de aireación del reactor de lodos activados, los valores de pH resultantes (2,0-3,0) no serían compatibles con la actividad metabólica normal de la mayoría de los microorganismos que están presentes en tales sistemas.

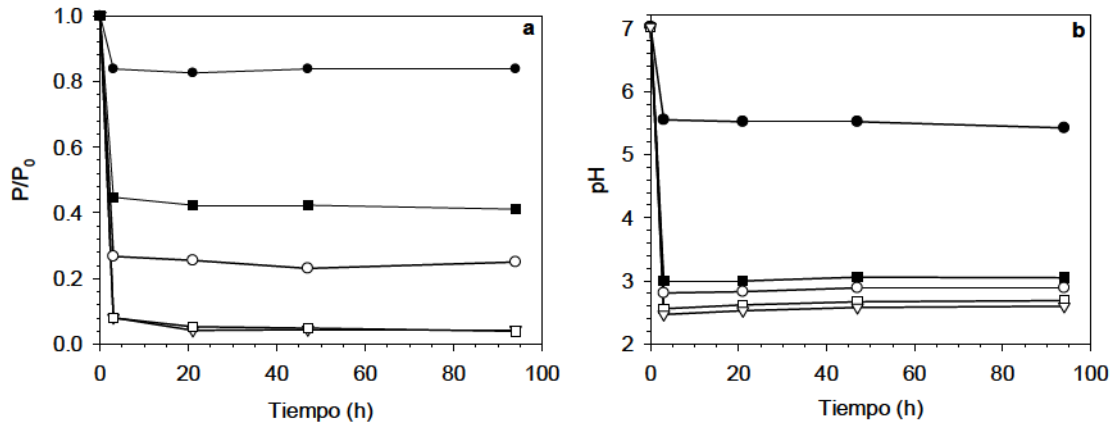


Figura 3.1. Efecto del tiempo de contacto sobre: a) precipitación de ortofosfato (P), b) pH en la solución modelo de efluente tratado usando diferentes relaciones molares iniciales de Fe:P ($\text{Fe}_0:\text{P}_0$): (●) 0,23, (■) 0,71, (○) 0,95, (□) 1,42, (▽) 1,89.

El grado de cambio de pH es función de diferentes parámetros tales como el pH inicial, la presencia de sistemas buffer (principalmente carbonato y fosfato) y la cantidad de Fe(III) que se añade, entre otros. Debe considerarse que la adición de Fe(III) tiene un doble efecto sobre el pH: un efecto directo debido a las reacciones de hidrólisis (Ec. (3.1)) y un efecto indirecto al disminuir la capacidad buffer debido a la precipitación de fosfato.

3.7 Determinación del efecto de la presencia de biomasa y nivel de alcalinidad sobre la precipitación de ortofosfato

3.7.1 Metodología

Se realizaron ensayos de precipitación de ortofosfato en muestras de licor mixto, tomadas del reactor de lodos activados, a fin de representar la remoción simultánea de fósforo. La concentración de biomasa fue 2400 ± 100 mg SST/L. Con propósito de comparación, se realizaron también ensayos de precipitación usando el efluente final del reactor de lodos activados (efluente tratado sin biomasa) para representar el proceso de post-precipitación. La concentración de ortofosfato inicial estuvo comprendida entre 39,0 y 42,4 mg/L (1,26-1,37 mM) y la concentración de cloruro férrico fue inferior a 3,64 mM. Las mezclas fueron agitadas suavemente (50-60 rpm) durante 30 minutos. Luego se detenía la agitación para establecer un período de sedimentación de 45 minutos. Posteriormente, se tomaban muestras del sistema batch para determinar el pH y la concentración de ortofosfato en el sobrenadante.

Para estudiar el efecto del nivel de alcalinidad sobre el proceso de precipitación de ortofosfato, el reactor de lodos activados fue alimentado con el efluente modelo con tres niveles de alcalinidad, denominados bajo (sin carbonato agregado), medio (0,5 g/L de NaHCO_3), y alto (1,0 g/L de NaHCO_3). Una vez que se alcanzó el estado estacionario, se tomaban muestras de licor mixto para realizar los ensayos de precipitación de ortofosfato (30 minutos de agitación y 45 minutos de sedimentación). Luego de la fase de sedimentación se determinó el pH y la concentración de ortofosfato en el sobrenadante.

3.7.2 Efecto de la biomasa y la alcalinidad sobre la precipitación del ortofosfato

La capacidad buffer es un aspecto importante a considerar en sistemas de tratamiento de efluentes operados con remoción química de fósforo mediante sales metálicas. Los factores más importantes que pueden afectar la capacidad buffer de estos sistemas son la presencia de biomasa, a través de su metabolismo, y el nivel de alcalinidad del efluente a ser tratado. Por este motivo se estudió el proceso de precipitación de ortofosfato en muestras de licor mixto de lodos activados y efluente final del reactor, alimentado con un efluente modelo que presentaba diferentes concentraciones de NaHCO_3 .

La Figura 3.2 muestra que la precipitación de ortofosfato con cloruro férrico en ambos sistemas (licor mixto y efluente final), sin carbonato adicionado, fue similar, por lo tanto la presencia de biomasa no afectó la eficiencia del proceso de precipitación. En ambos casos, cuando la relación molar inicial $Fe_0:P_0$ fue mayor a 1,4, se obtuvo una eficiencia de precipitación de al menos 90%. Aunque se obtuvieron valores de pH ligeramente más altos en presencia de biomasa, el pH resultante estaba por debajo de 3,0, el cual no es compatible con la actividad biológica de lodos activados (Fig. 3.2).

Con el fin de determinar la cantidad mínima de $NaHCO_3$ que era necesario para mantener el $pH > 6,0$, el efluente modelo que alimentaba al reactor de lodos activados presentó tres niveles de alcalinidad: bajo (sin adición de $NaHCO_3$), medio (6 mM $NaHCO_3$) y alto (12 mM $NaHCO_3$). La Figura 3.2 a muestra que el nivel de alcalinidad no afectó la precipitación de ortofosfato; sin embargo se observó que el cambio de pH fue menor para concentraciones más altas de carbonato (Fig. 3.2 b).

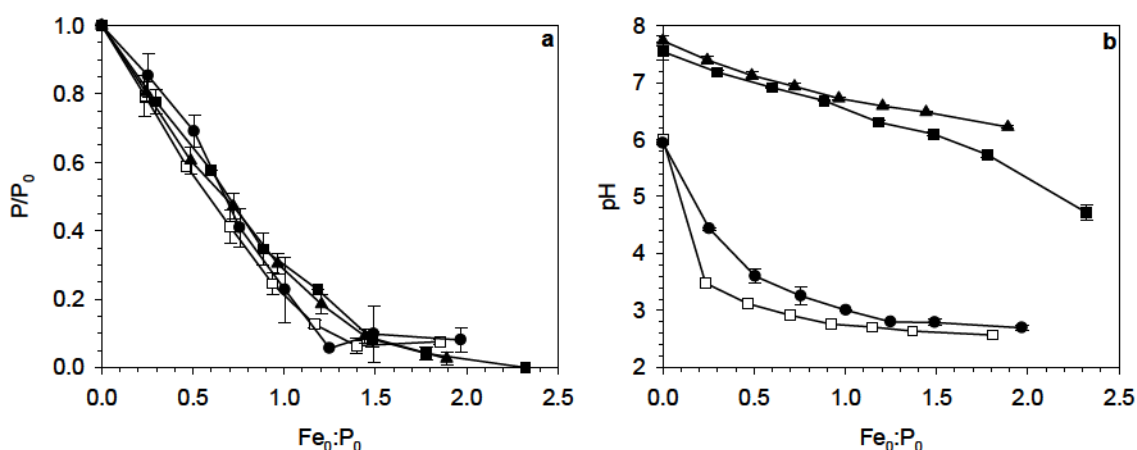


Figura 3.2. Efecto de la relación molar inicial $Fe_0:P_0$ sobre: a) la precipitación de ortofosfato y b) pH correspondientes a los sistemas estudiados: □) efluente final del reactor sin carbonato adicionado; licor mixto de lodos activados con diferentes niveles de alcalinidad: ●) bajo (sin adición de $NaHCO_3$), ■) medio (con 6 mM $NaHCO_3$), ▲) alto (con 12 mM $NaHCO_3$). La concentración de biomasa en el licor mixto fue 2400 ± 100 mg SST/L.

Los mejores resultados fueron obtenidos con la adición de 1 g/L de $NaHCO_3$ (12 mM) al efluente modelo y una relación molar inicial $Fe_0:P_0$ de 1,9:1; con estas condiciones el pH fue mantenido en valores cercanos a 6,2 y la remoción de ortofosfato fue mayor que $97 \pm 2\%$. Si son requeridas remociones de ortofosfato más bajas, para alcanzar el límite de descarga de fósforo exigido por la legislación

ambiental vigente, podrían ser usadas concentraciones más bajas de NaHCO_3 . Por ejemplo, la Figura 3.2 muestra que una remoción de ortofosfato mayor que 94%, con un valor de pH final de 5,7, puede ser obtenida usando una relación $\text{Fe}_0:\text{P}_0 = 1,8:1$, agregando 0,5 g/L de NaHCO_3 (6 mM) al efluente que ingresa al reactor.

3.8 Ensayos de precipitación de ortofosfato en presencia de biomasa a pH constante

3.8.1 Metodología

En estos ensayos se mantuvo constante el pH ($\pm 0,1$ unidades de pH) de las mezclas de licor mixto y cloruro férrico por el agregado de gotas de soluciones stock de NaOH o HCl (1M), durante las fases de agitación y sedimentación. Se trabajó en condiciones de pH comprendidos entre 5,0 y 9,0. En todos los casos la concentración de biomasa fue 2400 ± 100 mg SST/L. Luego de la fase de sedimentación se determinaron las concentraciones de ortofosfato (P) y de hierro total soluble (Fe_{TS}) del sobrenadante. A partir de estos datos, se determinó la composición del precipitado en términos de la relación molar Fe:P como:

$$(\text{Fe} : \text{P})_p = \frac{\text{Fe}_0 - \text{Fe}_{\text{TS}}}{\text{P}_0 - \text{P}} \quad (3.2)$$

donde Fe_0 (mM) es la concentración de Fe(III) añadido, Fe_{TS} (mM) es la concentración de Fe(III) total soluble, P_0 (mM) es la concentración inicial de ortofosfato y P (mM) es la concentración de ortofosfato.

3.8.2 Precipitación de ortofosfato a pH constante

Estos ensayos de precipitación de fósforo fueron realizados empleando muestras de licor mixto de lodos activados tomadas del reactor alimentado con el efluente modelo conteniendo 1g/L de NaHCO_3 . Se trabajó bajo condiciones de pH constante, con valores de pH típicos de los sistemas de lodos activados (5,0-9,0).

La Figura 3.3 a muestra que la precipitación de ortofosfato fue similar para relaciones molares iniciales $\text{Fe}_0:\text{P}_0$ menores que 1,5 y valores de pH entre 5,0 y 8,0.

Cuando la relación molar inicial fue mayor que 1,5, la precipitación de ortofosfato se incrementaba a medida que el pH disminuía. La precipitación de ortofosfato a pH 9,0 tuvo menor efectividad respecto a las otras condiciones de pH estudiadas. Para la más alta relación molar inicial $Fe_0:P_0$ estudiada (aproximadamente 3,0), la precipitación de ortofosfato obtenida fue de 90 % (pH= 9,0); no obstante para valores de pH comprendidos entre 5,0 y 8,0 se obtuvieron remociones mayores que el 98 %. Los resultados obtenidos indican que la aplicación de elevadas cantidades de Fe(III) (hasta tres veces el valor estequiométrico, $Fe:P= 1,0$) fue necesaria para lograr remociones de ortofosfato aceptables para satisfacer los requerimientos de descarga en nuestro país (Cap. 1, Sección 1.6).

La Figura 3.3 b presenta la concentración de Fe total soluble (Fe_{TS}) en función de la relación molar inicial $Fe_0:P_0$ para las diferentes condiciones de pH estudiadas. En todos los casos la concentración de Fe_{TS} fue menor que 1,1 mg/L (0.02 mM); concentraciones de Fe_{TS} tan bajas como 0.06 mg/L (0.001 mM) fueron obtenidas para valores de pH entre 7,0 y 9,0, sin embargo se obtuvieron mayores concentraciones de Fe_{TS} para valores de pH más bajos. Resulta evidente que para valores de pH más bajos las reacciones de hidrólisis de Fe(III) se desplazan hacia la izquierda, incrementando la solubilidad del Fe(III) (Ec. (3.1)). Por esta razón, si bien la eficiencia de remoción de ortofosfato es favorecida a bajos valores de pH, esta condición también incrementa la solubilidad de Fe(III).

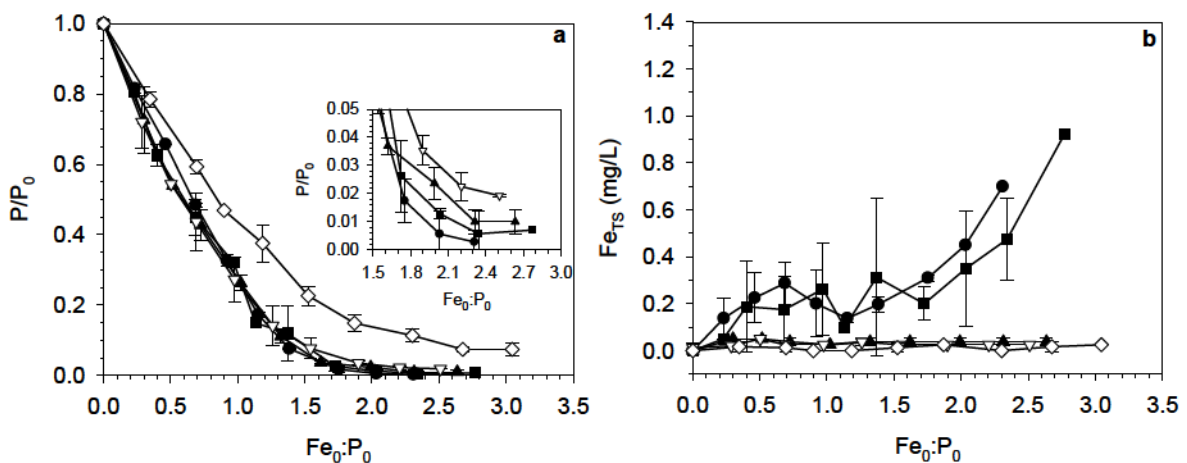


Figura 3.3. Efecto de la relación molar inicial $Fe_0:P_0$ sobre: a) la precipitación de ortofosfato y b) concentración de Fe total soluble (Fe_{TS}) a pH constante en presencia de biomasa (2400 ± 100 mg SST/L). Valores de pH: (●) 5.0, (■) 6.0, (▲) 7.0, (▽) 8.0, (◇) 9.0.

Las reacciones de hidrólisis de Fe(III) y la precipitación de FePO₄ compiten una con la otra, de manera que solo una fracción del Fe(III) agregado es realmente usada para formar FePO₄(s). Para evaluar la eficiencia de Fe(III) para precipitar fósforo, las fracciones de Fe(III) que formaron FePO₄(s) y Fe(OH)₃(s) fueron calculadas a partir de los balances de masa de Fe y P como sigue:

$$Fe_0 = Fe_{TS} + FePO_4(s) + Fe(OH)_3(s) \quad (3.3)$$

$$P_0 = P + FePO_4(s) \quad (3.4)$$

donde el Fe_{TS} y P son las concentraciones de Fe(III) total soluble y ortofosfato respectivamente. Combinando las ecuaciones (3.3) y (3.4), se obtuvieron las siguientes expresiones:

$$\frac{FePO_4}{Fe_0} = \frac{P_0 - P}{Fe_0} \quad (3.5)$$

$$\frac{Fe(OH)_3}{Fe_0} = \frac{Fe_0 - Fe_{TS} - P_0 + P}{Fe_0} \quad (3.6)$$

Las ecuaciones (3.5) y (3.6) fueron usadas para calcular las fracciones de Fe(III) formando FePO₄(s) y Fe(OH)₃(s) respectivamente. La Figura 3.4 muestra que la fracción de Fe(III) precipitado como FePO₄(s) disminuyó desde 80-90% a 35-40%, a medida que se incrementaba la relación molar inicial Fe:P. Este comportamiento se observó para valores de pH comprendidos entre 5,0 y 8,0; no obstante, a un valor de pH = 9,0, el Fe(III) presentó eficiencias relativamente más bajas para formar FePO₄(s), debido a la formación de grandes cantidades de Fe(OH)₃(s).

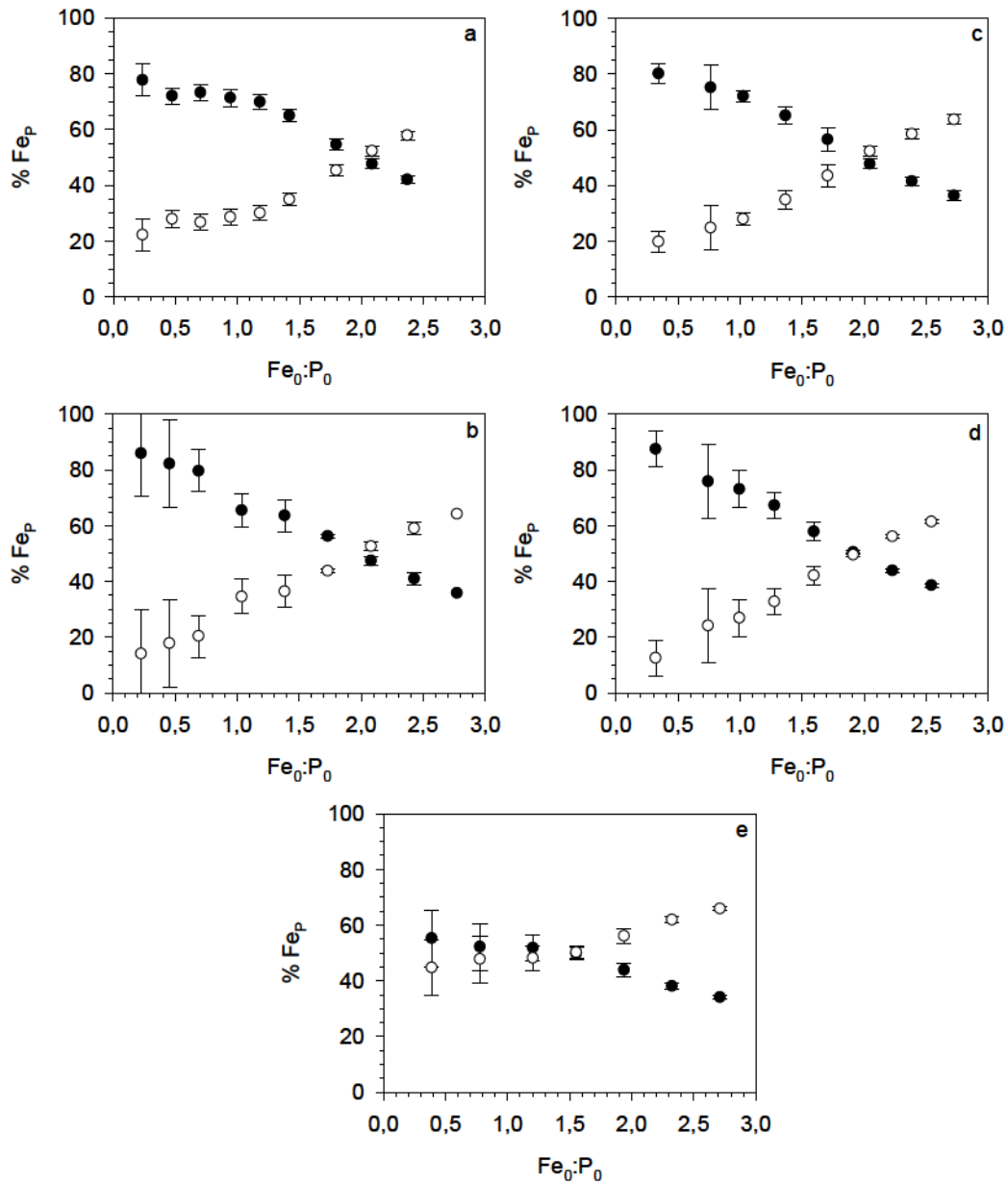
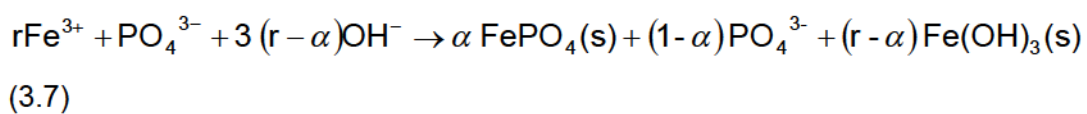


Figura 3.4. Fracción de Fe(III) precipitado (Fe_p %) como $FePO_4$ (●) o $Fe(OH)_3$ (○) en función de la relación molar inicial Fe:P ($Fe_0:P_0$) para diferentes valores de pH: a) 5,0, b) 6,0, c) 7,0, d) 8,0 y e) 9,0.

La estequiometría global de la precipitación de fosfato férrico usando cloruro férrico puede ser representada por la siguiente expresión simplificada:



donde r es la relación molar inicial de Fe:P ($Fe_0:P_0$) y α es la fracción total de fósforo precipitado como $FePO_4(s)$. Teniendo en cuenta los balances de masa para el Fe y el P (Ec. (3.3) y (3.4)) surgen las siguientes restricciones entre los coeficientes r y α : si $0 \leq r \leq 1$, entonces $\alpha \leq r$; para $r > 1$, $\alpha \leq 1$. Si $\alpha = 0$, todo el fósforo estaría disuelto en forma de PO_4^{3-} y no es formado el $FePO_4(s)$. Por el contrario, $\alpha = r \leq 1$ representa la condición óptima en la cual todo el ión férrico es precipitado como $FePO_4(s)$. En todos los casos, el exceso de Fe(III), representado por el coeficiente $(r - \alpha)$ precipita como $Fe(OH)_3(s)$; otras especies hidrolizadas no fueron consideradas. En la Ec. (3.7) se asume que el $FePO_4(s)$ y el $Fe(OH)_3(s)$ fueron completamente insolubles, de esta forma la concentración de Fe(III) total soluble fue también despreciable. Se debe señalar, que esta última suposición es acorde a los muy bajos valores de la concentración de Fe(III) total soluble (< 0.02 mM) observados experimentalmente bajo las diferentes condiciones estudiadas.

A partir de la Ec. (3.7), la relación molar Fe:P del precipitado, $(Fe:P)_p$, puede ser calculada de la siguiente manera:

$$(Fe:P)_p = \frac{r}{\alpha} \quad (3.8)$$

La Figura 3.5 muestra la relación molar Fe:P del precipitado $(Fe:P)_p$, calculada por la Ec. (3.2) a partir de los datos experimentales, en función de la relación molar inicial ($r = Fe_0:P_0$) para los diferentes valores de pH estudiados. La línea punteada representa la relación $(Fe:P)_p$ asumiendo la condición óptima ($\alpha = r \leq 1$). La Figura 3.5 muestra que para todos los valores de pH estudiados, la relación experimental $(Fe:P)_p$ fue mayor que la relación $(Fe:P)_p$ calculada por la Ec. (3.8) que asume la condición óptima. Este resultado indica que la co-precipitación de $FePO_4(s)$ y $Fe(OH)_3(s)$ puede ocurrir aún a valores de pH tan bajos como 5.0.

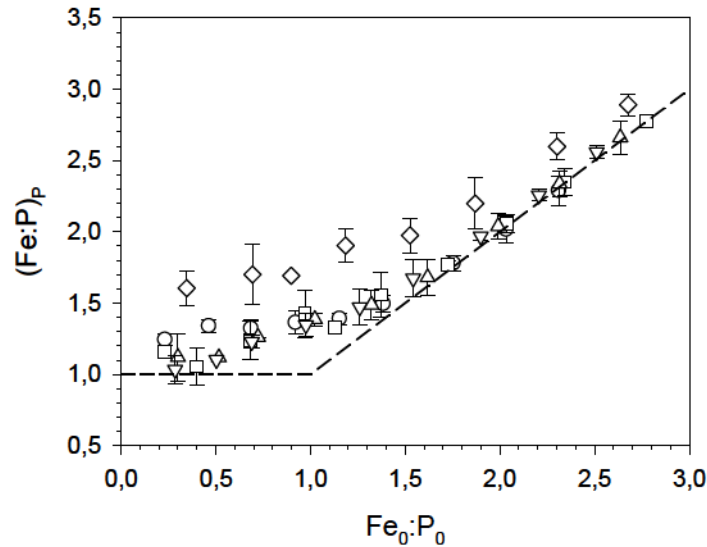


Figura 3.5. Relación molar entre Fe precipitado y P precipitado $(Fe:P)_p$ en función de la relación molar inicial Fe:P para diferentes condiciones de pH: (○) 5,0, (□) 6,0, (△) 7,0 (▽) 8,0, (◇) 9,0. (-----) Relación molar Fe:P del precipitado $(Fe:P)_p$ (Ec. (3.8)) asumiendo la condición óptima ($\alpha = r \leq 1$).

3.9 Conclusiones del Capítulo

En este capítulo se analizó el efecto de la presencia de lodos activados, pH, alcalinidad y relación molar inicial Fe:P ($Fe_0:P_0$) sobre la precipitación de ortofosfato usando cloruro férrico en sistemas batch.

La presencia de biomasa no afectó el proceso de precipitación de ortofosfato; aunque la adición de cloruro férrico causó una caída del pH a valores menores que 3, no compatibles con la actividad metabólica normal de los lodos activados.

Cuando se agregó 1g/L de $NaHCO_3$ (12 mM) al efluente a ser tratado se logró una remoción de ortofosfato mayor que $97 \pm 2\%$ y niveles de pH mayores que 6,2 (compatibles con la actividad microbiana) usando una relación molar inicial Fe:P= 1,9. Los ensayos de precipitación a pH constante (5,0-9,0) mostraron que si bien la remoción de ortofosfato es favorecida a bajos pH, alcanzándose mayores eficiencias a valores comprendidos entre 5,0 y 6,0, esta condición incrementó la solubilidad del Fe(III) pudiendo violar la normativa ambiental de descarga respecto a dicho parámetro. Además, para todos los valores de pH estudiados ocurrió la co-precipitación de

$\text{FePO}_4(\text{s})$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$. Esta formación de hidróxido férrico, favorecida a valores relativamente altos de pH, debería ser evitada ya que implica un consumo excesivo de coagulante y una mayor generación de barros químicos, incrementando de esta manera los costos de tratamiento.

Relaciones molares Fe:P comprendidas entre 1,5 y 2,0 y condiciones de pH cercanas a la neutralidad permitieron lograr muy buena remoción de ortofosfato, con eficiencia aceptable del cloruro férrico como agente precipitante de fósforo y generando muy bajas concentraciones de Fe(III) soluble, lo cual permitiría cumplir con normativas ambientales de descarga.

CAPITULO 4

REMOCIÓN DE FÓSFORO MEDIANTE CLORURO FÉRRICO EN SISTEMAS BATCH BAJO CONDICIONES DE PH CONSTANTE. PRECIPITACIÓN DE ORTOFOSFATO Y SEDIMENTACIÓN DE PRECIPITADOS CONTENIENDO FE-P

4.1 Consideraciones generales

El proceso de remoción química de P mediante sales de Fe(III) consiste en general de los siguientes mecanismos: precipitación de fosfato férrico, hidróxido férrico y complejos oxihidroxifosfato de hierro, adsorción de fosfato sobre hidróxido férrico, así como fenómenos de coagulación y floculación.

La adición de sales de Fe al agua para la remoción de fosfato, da lugar a la formación de complejos intermediarios con carga positiva que promueven los procesos de coagulación (Takács y col., 2006). Los flóculos químicos formados son separados del agua de desecho tratada mediante un clarificador. Se ha propuesto también que el proceso de remoción de fosfato ocurre a través del intercambio aniónico entre iones hidróxido y fosfato (Rabinowitz y Marais, 1980).

El objetivo de la remoción química es convertir todas las formas de fósforo soluble y coloidal en agregados o partículas de fácil separación por filtración o sedimentación (Takács y col., 2006).

La mayoría de los trabajos buscan determinar cómo afectan los factores físico-químicos sobre el proceso de precipitación de ortofosfato, sin considerar las propiedades de sedimentación de los flóculos químicos formados.

Cuando las sales metálicas se aplican en la etapa de tratamiento primario (pre-precipitación de fósforo), el material orgánico disuelto y particulado presente en el agua de desecho afecta negativamente la eficiencia de remoción de fósforo soluble (Szabó y col., 2008). Podría esperarse que en sistemas con precipitación simultánea, la presencia de bacterias, productos metabólicos y polímeros extracelulares, ocasione un efecto similar sobre la precipitación de ortofosfato.

En el capítulo previo del presente trabajo de tesis se encontró que la biomasa de barros activados no afecta el proceso de precipitación de ortofosfato, no obstante la presencia de biomasa puede favorecer la separación de los precipitados o complejos conteniendo Fe-P, como ha sido propuesto en algunos trabajos (He y col., 1996).

Sobre la base de esta hipótesis, se estudió el efecto de la biomasa y tiempo de sedimentación sobre el proceso global de remoción química de fósforo, considerando la precipitación de ortofosfato y la separación de los complejos químicos formados, bajo diferentes condiciones de pH en sistema batch. Para ello se aplicaron las condiciones operativas óptimas determinadas en el capítulo previo: rango de dosis Fe:P > 1,5:1 y un nivel de alcalinidad de 1 g/L NaHCO₃. Los ensayos fueron realizados a pH constante con el propósito de evitar posible efectos inducidos por cambios de pH (causados por las reacciones de hidrólisis de Fe(III)) sobre los procesos en estudio.

4.2 Objetivos del capítulo

El objetivo general del presente capítulo fue determinar las condiciones operativas más apropiadas para la remoción química de fósforo mediante cloruro férrico utilizando sistemas batch.

Los objetivos específicos fueron:

- Estudiar el efecto de la presencia de biomasa y tiempo de sedimentación sobre la precipitación de ortofosfato bajo diferentes condiciones de pH, a pH constante.
- Estudiar el efecto del pH, presencia de biomasa y tiempo de sedimentación sobre las propiedades de sedimentación de los complejos químicos formados durante la etapa de precipitación de ortofosfato.
- Determinar las condiciones óptimas de remoción química de P respecto a condiciones de pH y tiempo de sedimentación.

4.3 Reactor de lodos activados

La biomasa de lodos activados se obtuvo de un reactor aerobio continuo descrito en el Capítulo 2 Sección 2.1. Las condiciones operativas y el agua residual utilizada fueron también descritos en dicha Sección.

4.4 Ensayos de remoción de fósforo. Precipitación de ortofosfato y sedimentación de los compuestos Fe-P formados

Se estudió la remoción de ortofosfato utilizando cloruro férrico en solución buffer fosfato (BF) y en un sistema modelo de licor mixto de lodos activados (LMLA) con concentración de biomasa de 3,0 gSST/L. La solución buffer fosfato 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 de licor mixto fue obtenido lavando los lodos provenientes del biorreactor y resuspendiéndolos en la solución buffer descrita. El lavado se realizó para eliminar productos metabólicos y restos celulares que podrían provenir de la planta e interferir en el proceso de remoción de fósforo.

Se realizaron ensayos tipo batch a temperatura ambiente y diferentes condiciones de pH (5,0-8,0). Para ello se utilizaron recipientes de vidrio de 500 mL y un volumen de 300 mL de la solución BF o sistema modelo de LMLA. La concentración de ortofosfato inicial estuvo comprendida entre 36 y 47 mg/L. A los recipientes de vidrio conteniendo 300 mL de la solución BF o del sistema modelo de LMLA, se agregaron 11,2 mL de una solución stock de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20 g/L, 0,074M) y se ajustaba inmediatamente el pH (5,0-8,0). Las relaciones molares iniciales $\text{Fe}_0:\text{P}_0$ estuvieron comprendidas entre 1,7:1 y 2,3:1. Las mezclas fueron sometidas a agitación (50-60 rpm) durante 30 min, durante todo este período el pH de la mezcla se mantuvo constante por adición de HCl o NaOH a partir de soluciones stock (1 M). Posteriormente se detuvo la agitación y se estableció un período de sedimentación entre 0,16 y 18 h. Después de esto, se tomaban muestras del sobrenadante para determinar el valor de pH y las concentraciones de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, P total (PT), Fe total soluble (Fe_{TS}) y Fe total (Fe_{T}). Todos los ensayos se realizaron por duplicado.

4.5 Análisis químico

El sobrenadante resultante fue centrifugado (13.000 rpm, 10 min) y filtrado con membranas de 0,45 μm (HA, Millipore) determinándose finalmente las concentraciones de ortofosfato y Fe total soluble para todas las condiciones ensayadas (Cap. 2, Sección 2.2).

Para determinar la concentración de fósforo total se tomaron 25 mL del sobrenadante, y se aplicó la metodología descrita en el Cap. 2 Sección 2.2. Fe total se cuantificó utilizando el sobrenadante sin ningún tratamiento previo (Cap. 2, Sección 2.2).

En el sistema modelo LMLA, la biomasa se cuantificó como sólidos suspendidos totales (SST).

4.6 Resultados y discusión

4.6.1 Efecto del pH, presencia de biomasa y tiempo de sedimentación sobre la precipitación de ortofosfato

La Figura 4.1 presenta el cociente entre la concentración de ortofosfato a tiempo t (P) y la concentración de ortofosfato inicial (P_0) en función del tiempo de sedimentación, para los ensayos realizados en sistema modelo LMLA ($3,0 \pm 0,3$ gSST/L) y BF a diferentes condiciones de pH (5,0-8,0). En ambos sistemas, la precipitación de ortofosfato fue superior al 98% para valores de pH comprendidos entre 5,0 y 7,0. La eficiencia disminuyó hasta 90-94% para un valor de pH= 8,0. Estos resultados se corresponden con los informados por otros autores, con máxima eficiencia de precipitación de fosfato a valores de pH comprendidos entre 5,0 y 7,0 (Szabó y col., 2008).

Para los sistemas estudiados (BF y LMLA) la concentración de ortofosfato, expresada en relación al valor inicial, no varió de manera significativamente a medida que se aumentaba el tiempo de sedimentación desde 2 hasta 18 h (Fig. 4.1). De esta

manera, se descarta la ocurrencia de fenómenos de adsorción/desorción de ortofosfato sobre los flóculos químicos o mixtos (agregados microbianos + precipitados químicos) formados para tiempos de sedimentación prolongados.

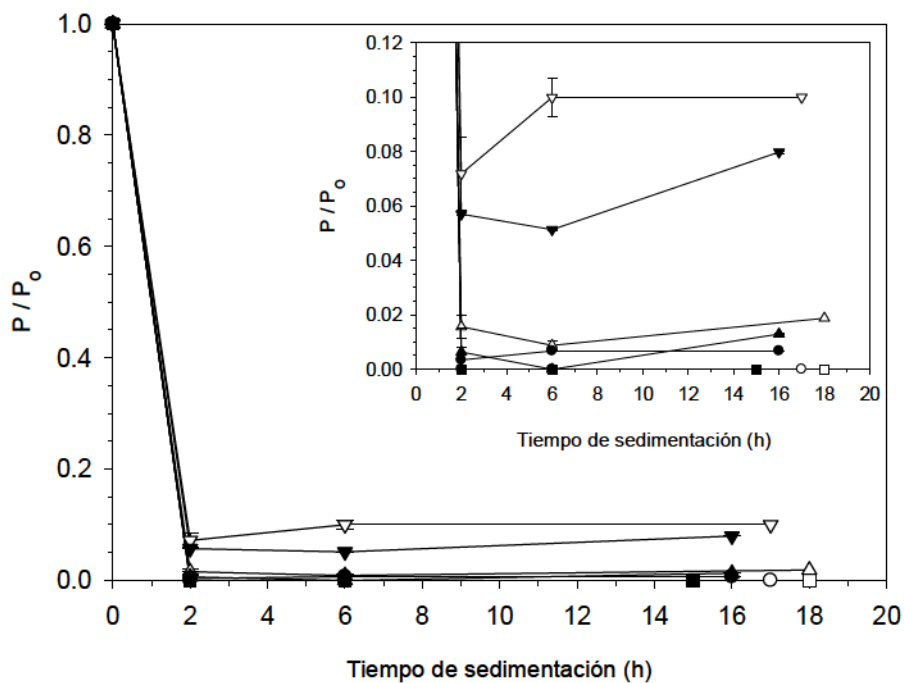


Figura 4.1. Cociente entre la concentración de ortofosfato (P) y ortofosfato inicial (P₀) en función del tiempo de sedimentación (h) para diferentes condiciones de pH. Solución BF: (○) pH= 5,0, (□) pH= 6,0, (△) pH= 7,0, (▽) pH= 8,0. Sistema modelo LMLA (3,0 ± 0,3 gSST/L): (●) pH= 5,0, (■) pH= 6,0, (▲) pH= 7,0, (▼) pH= 8,0. Relación molar Fe₀:P₀ 1,7-2,3:1. Desvío estándar indicado por barras.

La presencia de biomasa no afectó de manera significativa la precipitación de ortofosfato para condiciones de pH entre 5,0 y 6,0 (Fig. 4.1). Debe destacarse que en este rango de pH, las concentraciones registradas de ortofosfato residual estuvieron cercanas al límite de detección del método colorimétrico utilizado (0,1 mg/L). A pH= 7,0 y 8,0, la presencia de biomasa mejoró significativamente ($p < 0,05$) la precipitación de ortofosfato (Fig. 4.1). A dichos valores de pH se observó macroscópicamente la formación de flóculos de tamaño relativamente mayor, compuestos por precipitados químicos y agregados microbianos. Debe considerarse que bajo condiciones cercanas a la neutralidad (pH= 6,5-8,5) tiene lugar el proceso de floculación por barrido

conducente a la formación de grandes flóculos de hidróxido férrico. Durante la sedimentación de dichos flóculos, las partículas coloidales suspendidas en la columna de agua son removidas por acción de barrido (Metcalf y Eddy, 2003; Rattanakawin, 2005). En el presente trabajo, la presencia de biomasa favoreció el proceso de coagulación/floculación por formación de flóculos de gran tamaño, facilitando probablemente la retención de iones fosfato (mediante procesos de adsorción y/o intercambio iónico) así como coloides conteniendo Fe-P. Este proceso puede explicar la mejoría en la remoción de ortofosfato causada por la presencia de biomasa de barros activados a elevadas condiciones de pH.

Como se ha indicado previamente, la remoción de fósforo implica procesos de precipitación, coagulación/floculación y una etapa de separación de los flóculos formados del agua de desecho tratada por filtración o sedimentación (Sección 4.1). Por esta razón, se evaluó el proceso de separación sólido-líquido considerando el tiempo de sedimentación, la presencia de biomasa y el pH.

4.6.2 Efecto del pH, presencia de biomasa y tiempo de sedimentación sobre la remoción de precipitados conteniendo Fe-P mediante sedimentación

En el sistema buffer fosfato, el PT (muestras no filtradas), expresado en relación al valor inicial, disminuyó a medida que se incrementaba el tiempo de sedimentación hasta 6 h para las diferentes condiciones de pH estudiadas. En el licor mixto de lodos activados, el P total disminuyó progresivamente hasta el final de los ensayos (Fig. 4. 2).

En condiciones de pH comprendidas entre 5,0 y 6,0, la eficiencia de remoción de PT fue superior al 95 % para 2 h de sedimentación, tanto en ausencia (sistema BF) como en presencia de biomasa (sistema LMLA). Incrementando el tiempo de sedimentación, se logró una ligera mejora en la eficiencia del proceso. A valores de pH 7,0 y 8,0, la remoción de P total fue significativamente inferior (Fig. 4.2).

La biomasa mejoró ligeramente la remoción de PT a bajos valores de pH (5,0-6,0). A pH 5,0, la remoción se incrementó desde 97% (sistema BF) hasta 99% (sistema LMLA) para 2 h de sedimentación. No obstante, favoreció notoriamente este proceso a pH superiores. A pH= 7,0, en licor mixto, se logró una remoción de P total

cercana al 90 % luego de 2 h de sedimentación; en sistema buffer fosfato, la remoción fue tan sólo 55 % aproximadamente (Fig. 4.2). De esta manera, la presencia de biomasa permitió reducir el tiempo de sedimentación necesario para alcanzar una determinada eficiencia del proceso.

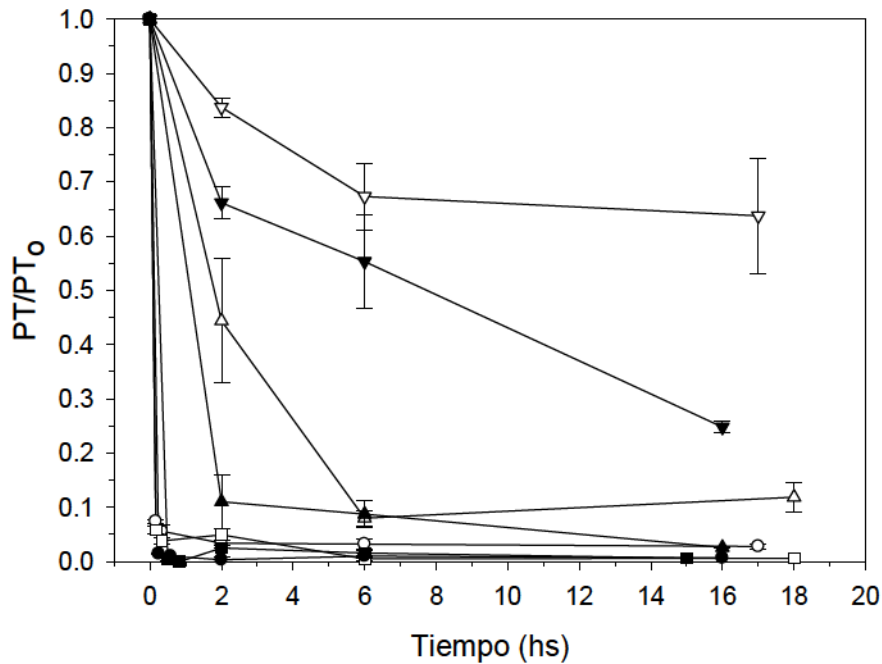


Figura 4. 2. Cociente entre fósforo total (PT) y fósforo total inicial (PT₀) en función del tiempo de sedimentación (h) para diferentes condiciones de pH. Solución BF: (○) pH= 5,0, (□) pH= 6,0, (△) pH= 7,0, (▽) pH= 8,0. Sistema modelo LMLA (3,0 ± 0,3 gSST/L): (●) pH= 5,0, (■) pH= 6,0, (▲) pH= 7,0, (▼) pH= 8,0. Relación Fe₀:P₀= 1,7-2,3:1. Desvío estándar indicado por barras.

A fin de analizar el efecto de la presencia de biomasa sobre el proceso de remoción de P, se determinó la concentración de P particulado (P_p) para los diferentes ensayos. Considerando que el fósforo total soluble (PT medido en solución) fue equivalente a la concentración registrada de ortofosfato, se determinó la concentración de P_p a partir de la diferencia entre PT (muestra sin filtrar) y ortofosfato. De manera similar, la concentración de Fe particulado (Fe_p) correspondió a la diferencia entre Fe total y Fe total soluble.

La Figura 4.3 presenta la concentración de P particulado y Fe particulado en función del tiempo de sedimentación para los diferentes ensayos realizados en sistemas BF y LMLA. La mayor parte del P total correspondió a la fracción particulada para los diferentes ensayos realizados (pH=5,0-8,0), debido a la alta eficiencia de precipitación de ortofosfato (típicamente > 85%) como fue observado en la Figura 4.1.

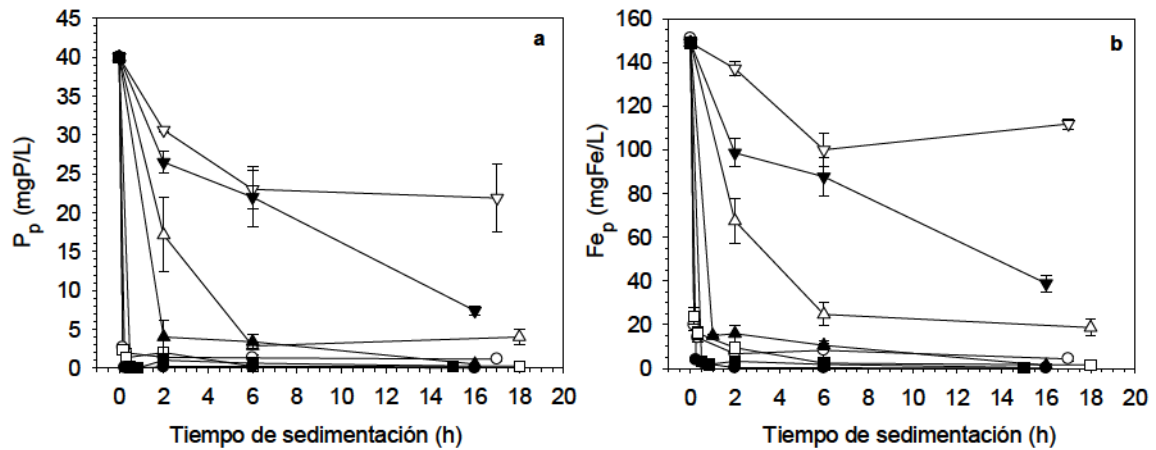


Figura 4.3. Fósforo y hierro particulado en función del tiempo de sedimentación (h). a) Fósforo particulado (P_p) b) Hierro particulado (Fe_p). Solución BF: (\circ) pH= 5,0, (\square) pH= 6,0, (Δ) pH= 7,0, (∇) pH= 8,0. Sistema modelo de LMLA ($3,0 \pm 0,3$ gSST/L): (\bullet) pH= 5,0, (\blacksquare) pH= 6,0, (\blacktriangle) pH= 7,0, (\blacktriangledown) pH= 8,0. Relación $Fe_0:P_0= 1,7-2,3:1$. Desvío estándar indicado por barras.

Como se ha indicado, los precipitados Fe-P forman agregados o flóculos, mediante procesos de coagulación/floculación, que son removidos del sistema por sedimentación.

De manera similar a lo observado para P total, la eficiencia de remoción de P particulado fue mayor para condiciones de pH comprendidas entre 5,0 y 6,0, tanto en ausencia como presencia de biomasa (Fig. 4.3). Para poder explicar estos resultados deben analizarse los posibles mecanismos de remoción de fosfato así como los factores que afectan al proceso. Smith y col. (2008) postularon que el fosfato es incorporado a la estructura de coloides de hidróxido férrico mediante mecanismos de co-deposición de fosfato férrico, co-precipitación de fosfato en la estructura de

oxihidróxidos de Fe (OHF) en formación y adsorción de fosfato sobre OHF preformado. Debe considerarse que el tamaño y composición de los coloides formados así como los mecanismos de desestabilización que intervienen en el proceso de coagulación dependen de la concentración de coagulante, presencia de iones complejantes y pH (El Samrani y col., 2004). Para condiciones 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) lo cual favorecería la adsorción de fosfato. En tales condiciones, puede postularse que la desestabilización de coloides por neutralización de carga constituye el principal mecanismo de coagulación, conduciendo a la formación de flóculos o agregados conteniendo Fe-P susceptibles de ser removidos por sedimentación. Este último fenómeno podría explicar la excelente eficiencia de remoción de ortofosfato y complejos Fe-P bajo condiciones de pH comprendidas entre 5,0 y 6,0 (Fig. 4.1 y 4.3). 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 agregados conteniendo Fe-P observada a valores de pH superiores a 7,0 (Fig. 4.1 y 4.3).

La presencia de biomasa mejoró la remoción de partículas conteniendo Fe-P. En el sistema BF, para pH 5,0 y tiempo de sedimentación de 2 hs, las concentraciones de P_p y Fe_p fueron 1,4 y 6,6 mg/L respectivamente; en el sistema LMLA, dichas concentraciones fueron aproximadamente 10 veces inferiores. Similares resultados fueron observados a pH superiores (Fig. 4.3 a y b).

El efecto de la presencia de biomasa debe evaluarse teniendo en cuenta 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 de tesis, en el sistema LMLA 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. Hay vasta información que indica que la presencia de biomasa favorece la separación de partículas coloidales conteniendo Fe o Fe-P. He y col. (1996) sugieren que la mayoría de las partículas que contienen Fe-P son atrapadas por fibrillas biológicas, u otros componentes orgánicos extracelulares, y

otras se adhieren directamente a la superficie de las células. Ha sido demostrado que la precipitación de OHF es facilitada por la presencia de bacterias (Warren y Ferris, 1998); probablemente la mayoría de las especies catiónicas de Fe son fuertemente unidas a grupos con carga negativa presente en los biopolímeros (Deneux-Mustin et al., 2001). De esta manera, la información bibliográfica sustenta los resultados informados en el presente trabajo de tesis.

En el presente trabajo, para condiciones de pH entre 7,0 y 8,0, la eficiencia de remoción de P particulado y en consecuencia de P total disminuyó notoriamente (Figs. 4.2 y 4.3). Cabe destacar que a medida que aumenta el pH, se favorecen las reacciones de hidrólisis de Fe (Thistleton y col., 2002). Para condiciones de pH alcalino (7,0-10,0) 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 con aniones fosfato o células bacterianas es poco probable que ocurra bajo condiciones de alcalinidad. Aún cuando las interacciones electrostáticas no favorecen el proceso de desestabilización de coloides, pueden tener lugar otras fuerzas como hidrofobicidad, interacciones ácido-base e interacciones estéricas, que favorecen los fenómenos de agregación (Appenzeller y col., 2002).

En el presente trabajo de Tesis, estos factores pudieron desempeñar un rol importante en la retención de fosfatos y coloides Fe-P en los flóculos, durante el proceso de floculación por barrido, bajo condiciones de pH 7,0 y 8,0. En sistemas LMLA, el proceso de floculación por barrido habría conducido a la formación de flóculos mixtos de gran tamaño (integrados por precipitados químicos y agregados microbianos) bajo condiciones de $\text{pH} \geq 7,0$. Esto facilitaría la separación conjunta de la biomasa y los precipitados conteniendo Fe-P por sedimentación gravitacional.

4.6.3. Relación molar Fe:P de los precipitados Fe-P

En sistema BF, el P particulado correspondió al P combinado con Fe, es decir, precipitados conteniendo Fe-P. En el sistema LMLA, el P particulado incluiría estrictamente precipitados Fe-P, así como formas de P orgánico aportado por la biomasa.

A fin de caracterizar el material particulado de los sistemas BF y LMLA, se determinó una relación Fe:P (M/M) global para cada sistema, a partir de los resultados obtenidos a diferentes condiciones de pH (5,0-8,0) y tiempos de sedimentación (2-18 h). En la Figura 4.4 se presenta la concentración de Fe_p en función de P_p , determinándose por análisis de regresión lineal (Sigma Plot 10,0) una relación Fe:P (M/M) de 2,43 para el sistema BF ($r^2=0,973$) y 2,13 para el LMLA ($r^2=0,987$). La menor relación Fe:P determinada para este último sistema puede deberse, en términos generales, a una mayor eficiencia del proceso de precipitación de ortofosfato o a la presencia de P orgánico en los flóculos mixtos aportado por la biomasa microbiana. Independientemente de las diferencias en la relación Fe:P del material particulado entre ambos sistemas, la eficiencia global del proceso de remoción de PT, dependió principalmente del tiempo de sedimentación y de las propiedades de sedimentación del material floculado determinadas por el pH y presencia de biomasa durante el tratamiento químico.

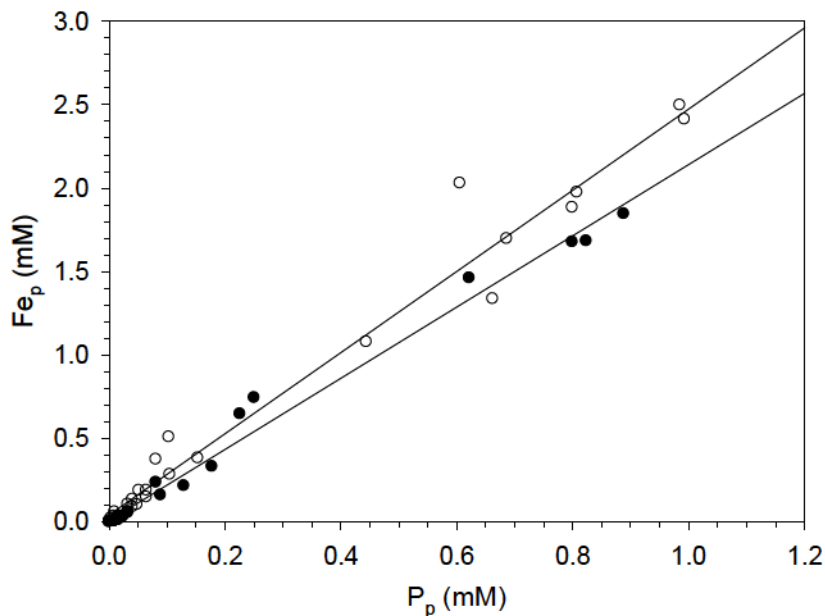


Figura 4.4. Hierro particulado (Fe_p , mM) en función del fósforo particulado (P_p , mM) del sobrenadante luego de diferentes tiempos de sedimentación (2-18h) y condiciones de pH 5,0-8,0. (○) Solución BF; (●) Sistema modelo LMLA ($3,0 \pm 0,3$ gSST/L). Relación $Fe_0:P_0= 1,7-2,3:1$. (—) Regresión lineal.

4.6.4. 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_P :

$$\frac{dFe_P}{dt} = -k [H^+]^n Fe_P^2 = -k_1 Fe_P^2 \quad (4.1)$$

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

Integrando y ordenando la Ec. (4.1), se obtuvo la siguiente expresión:

$$\frac{1}{Fe_P} = \frac{1}{Fe_{P_0}} + k_1 t \quad (4.2)$$

Fe_{P_0} = concentración de Fe_P al inicio del período de sedimentación ($t=0$).

La Ec. (4.2) permite estimar la concentración de Fe_P en función del tiempo de sedimentación para los sistemas BF y LMLA bajo las diferentes condiciones de pH. Esta ecuación se ajustó satisfactoriamente los datos experimentales por regresión no lineal usando Sigma Plot 10.0 (Fig. 4.5).

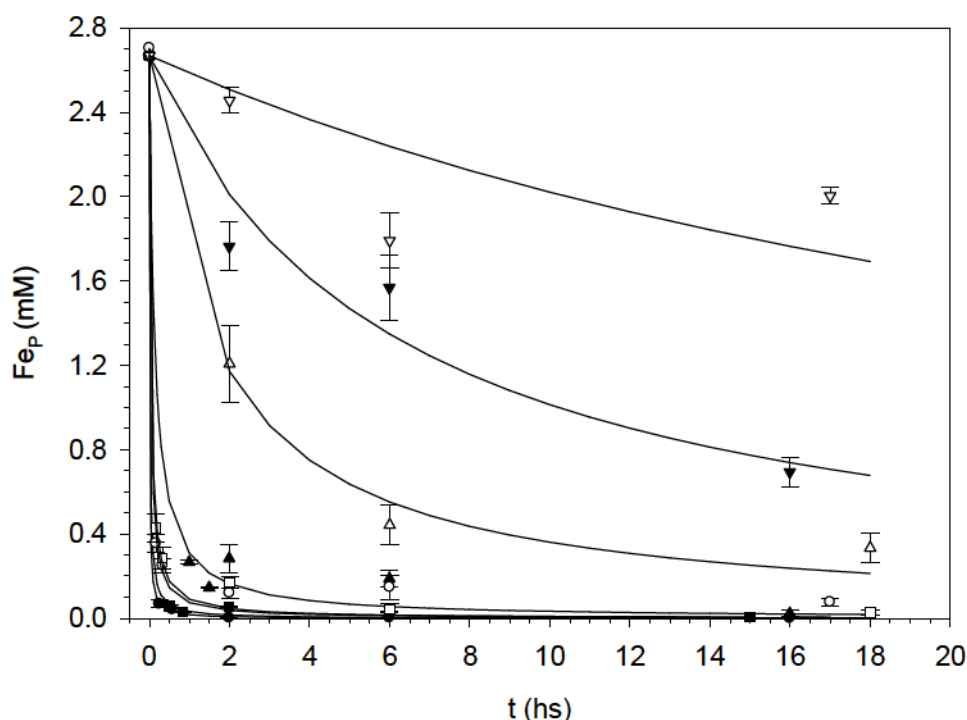


Figura 4.5. Sedimentación de hierro particulado (Fe_p , mM) en función del tiempo para diferentes condiciones de pH. Sistema BF: (\circ) pH= 5,0, (\square) pH= 6,0, (Δ) pH= 7,0, (∇) pH= 8,0. Sistema LMLA ($3,0 \pm 0,3$ gSST/L): (\bullet) pH= 5,0, (\blacksquare) pH= 6,0, (\blacktriangle) pH= 7,0, (\blacktriangledown) pH= 8,0. Relación $Fe_0:P_0$ 1,7-2,3:1. Desviación estándar indicada por barras. (—) Curva estimada mediante Ec. (4.2).

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

$$k_1 = k [H^+]^n \quad (4.3)$$

Los coeficientes k y n de Ec. (4.3) fueron determinados a partir de un gráfico log-log de k_1 vs. $[H^+]$ (Fig. 4.6). Para el sistema BF resultaron los siguientes valores: $k = 4698,9 \text{ L}^{n+1} \text{ mmolFe}_p^{-1} \text{ mmolH}^+^{-n} \text{ h}^{-1}$ (DS= 1105,1) y $n = 1,077$ (DS= 0,235). Para el sistema LMLA resultó: $k = 11220,1 \text{ L}^{n+1} \text{ mmolFe}_p^{-1} \text{ mmolH}^+^{-n} \text{ h}^{-1}$ (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_p 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_p 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 LMLA (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%.

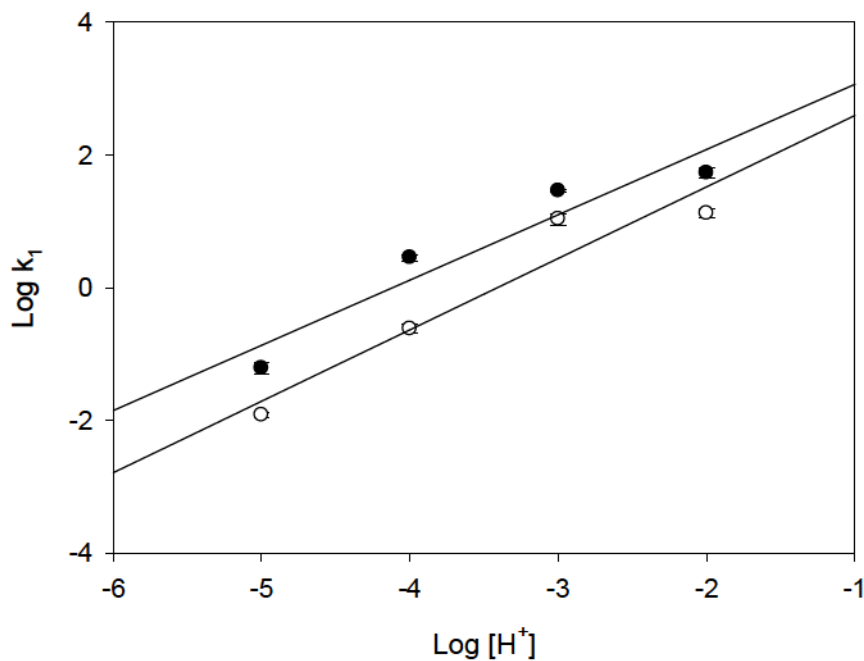


Figura 4.6. Efecto de la concentración de protones ($[H^+]$, mMH^+) sobre el coeficiente de decaimiento de segundo orden del hierro particulado (k_1 , $(mMFe_p/L)^{-1} h^{-1}$). (○): Sistema BF. (●): Sistema LMLA ($3,0 \pm 0,3$ gSST/L). Barras indican la desviación estándar. (—) Curva estimada mediante Ec. (4.3).

4.7 Conclusiones del Capítulo

La precipitación de ortofosfato fue más eficiente a valores de pH entre 5,0 y 7,0 que a pH mayores.

Para los sistemas BF (buffer fosfato) y LMLA (licor mixto de lodos activados), la concentración de ortofosfato, expresado en relación al valor inicial, no varió de manera significativa a medida que se aumentó el tiempo de sedimentación de 2-8 hs.

La presencia de biomasa mejoró la remoción de P, por sedimentación de los complejos químicos formados durante la precipitación de ortofosfato.

La presencia de biomasa favorece la separación de partículas coloidales conteniendo Fe o Fe-P. A valores de pH relativamente bajos (5,0-6,0), las especies catiónicas de Fe (productos de hidrólisis de Fe y complejos oxihidroxifosfato de Fe) son fuertemente unidas a grupos con carga negativa presentes en los biopolímeros. A $\text{pH} \geq 7$, el proceso de floculación por barrido habría conducido a la formación de flóculos mixtos de gran tamaño (integrados por precipitados químicos y agregados microbianos) facilitando la separación conjunta de la biomasa y los precipitados conteniendo Fe-P por sedimentación gravitacional.

La condición óptima para la remoción de fósforo, comprende un rango de pH 5,0-6,0 y con tiempos de sedimentación de 2 h.

CAPITULO 5

PRECIPITACIÓN SIMULTANEA DE FOSFORO EN UN REACTOR DE LODOS ACTIVADOS. MONITOREO MEDIANTE PARAMETROS FISICO-QUIMICOS

5.1 Consideraciones generales

En la precipitación simultánea de fósforo, el coagulante se aplica en la etapa de tratamiento secundario de efluentes y se utiliza el sedimentador secundario para separar el fósforo precipitado. En dichos sistemas, el exceso de coagulante puede ser perjudicial para el tratamiento biológico de efluentes (Clark y Stephenson, 1998). El efecto de las sales metálicas sobre el desempeño del proceso de lodos activados y la calidad de efluente final comúnmente se ha evaluado mediante parámetros físico-químicos, como la demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5), demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico disuelto (COD), amonio (NH_4) nitrógeno total, sólidos suspendidos (SS) y turbidez, entre otros. La mayoría de los trabajos científicos sostiene que el empleo de coagulantes metálicos en dichos sistemas mejora la remoción de SS y DBO y además previene y controla el bulking filamentoso (Lind, 1998; Clark y Stephenson, 1998). Otros autores informaron resultados opuestos (Eikelboom y col., 1998; Clark y col., 2000). Más recientemente, Li (2005) informó que el cloruro férrico mejora la remoción de DQO, mientras que el grado de remoción de SS y turbidez depende de la dosis de Fe(III) aplicada.

La mayoría de los estudios sobre precipitación simultánea fueron realizados en sistemas de lodos activados sometidos a carga de P entre 3,0 y 15 mg/L (Yeoman y col. 1998; Clark y col., 2000; Takás y col., 2006). Comúnmente, se recomiendan dosis de Fe:P (relación molar) superiores a 1,5:1,0 (Thistleton y col., 2002; Szabó y col., 2008). Resulta interesante abordar el estudio del efecto de las sales metálicas sobre sistemas sometidos a cargas más altas de P total, como son los efluentes de la industria láctea con concentraciones comprendidas entre 14 y 293 mgP/L (Danalewich y col., 1998).

5.2 Objetivos del presente capítulo

El objetivo general fue determinar las condiciones operativas más apropiadas para la remoción química de fósforo mediante cloruro férrico en una planta de lodos activados a escala laboratorio.

Los objetivos específicos fueron:

- Estudiar la factibilidad de remoción de P en sistemas modelo de aguas residuales de la industria láctea por precipitación simultánea en una planta de lodos activados utilizando cloruro férrico.
- Evaluar el efecto de diferentes rangos de dosis Fe:P (relación molar): alta= 1,9-2,3:1, media= 1,5-1,9:1 y baja= 1,0-1,4:1 sobre la remoción de P y sobre el desempeño de la planta mediante parámetros físico-químicos.
- Determinar los parámetros físico-químicos claves para controlar la planta de lodos activados.

5.3 Reactor de lodos activados y condiciones operativas

Se utilizó el reactor de lodos activados y el medio de cultivo descritos en el Cap. 2 Sección 2.2. La biomasa del sistema de lodos activados se cuantificó como sólidos suspendidos volátiles (SSV).

La planta se operó inicialmente sin adición de FeCl_3 (etapa sin tratamiento: 0-90 días) con carga orgánica o relación alimento/microorganismo (A/M) relativamente alta (0,65-0,75 kgDQO/(KgSSV/día)) a fin de favorecer el desarrollo de microorganismos filamentosos. Luego, se comenzó a dosificar FeCl_3 en forma continua mediante una bomba peristáltica, durante aproximadamente 200 días. Para ello se empleó una solución stock de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (2,02 g de Fe/L). En este período con tratamiento químico se establecieron 3 etapas de funcionamiento de la planta con diferentes dosis de Fe (III) expresadas en base a la relación molar Fe:P. Una primera etapa con relación Fe:P alta= 1,9-2,3:1 (91-156 días) a fin de evaluar el efecto de una

carga shock de Fe (III) sobre el bulking filamentoso y sobre la remoción de fósforo. Una segunda etapa con relación Fe:P baja= 1,0-1,4:1 (157-177 días) en la que se pretendió evaluar si luego de un período con dosificación suficiente de Fe(III) es factible operar la planta con dosis sensiblemente inferiores a las recomendadas en la bibliografía, manteniendo una remoción aceptable de P. De esta manera, se podría determinar en qué medida los procesos de adsorción de fosfato sobre el hidróxido férrico y el intercambio aniónico entre iones hidróxido y fosfato, compensan la adición insuficiente de Fe(III). Cabe destacar que en la etapa previa (alta relación Fe:P) la elevada carga de Fe y el tiempo de residencia celular prolongado, favorecerían la acumulación de hidróxido férrico. Finalmente, se estableció una última etapa con relación Fe:P= 1,5-1,9:1 (178-196 días) a fin de determinar condiciones de dosificación óptima de Fe(III).

5.4 Análisis químico

La planta de lodos activados fue monitoreada en forma periódica (1-2 veces por semana). En cada muestra se analizaron los siguientes parámetros físico-químicos: pH, sólidos suspendidos totales (SST) sólidos suspendidos fijos (SSF) y SSV en el reactor aireado de LA. En el efluente final se determinó DQO, SST, P- PO_4^{3-} , P total, N- NH_3 , Fe total (Fe_T) y Fe total soluble (Fe_{TS}). Las técnicas y metodologías utilizadas para la determinación de dichos parámetros se describieron en el Cap .2 Sección 2.2.

El P particulado ($P_p > 0,45 \mu\text{m}$) se determinó a partir de la diferencia entre las concentraciones de P total y P soluble. De igual forma, el Fe particulado ($\text{Fe}_p > 0,45 \mu\text{m}$) correspondió a la diferencia entre Fe total y Fe total soluble del efluente final (Cap. 4, Sección 4.6.2).

Se evaluaron las propiedades de sedimentación de los lodos mediante el índice volumétrico de lodo diluido (IVLD) descrito en el Cap. 2 Sección 2.2.

5.5 Resultados y discusión

5.5.1 Remoción de ortofosfato y fósforo total

La planta de lodos activados (escala laboratorio) fue operada bajo las siguientes condiciones: temperatura= 17-21 °C, concentración de oxígeno disuelto en el tanque de aireación= 2-4 mg/L y θ_H = 29 horas. El θ_C estipulado en el diseño experimental fue 21 días, sin embargo, durante la etapa sin tratamiento químico, el θ_C fue frecuentemente menor debido a la pérdida de sólidos del sedimentador secundario por incidencia de bulking filamentoso. Este fenómeno se caracterizó por el desarrollo excesivo de microorganismos filamentosos dispuestos sobre la superficie de los flóculos, formando puentes entre los mismos a modo de red. Este problema fue muy severo en el período 70-82 días, resultando un θ_C que fue estimado en 10 días.

La planta de lodos activados se alimentó con un afluente rico en P total (45,5 mg/L) típico de efluentes lácteos. El sistema de tratamiento no fue diseñado para la remoción biológica incrementada de nutrientes. Por estos motivos, el efluente final presentó concentraciones de P soluble y P total relativamente altas (> 30 mg/L) durante la etapa sin tratamiento químico (Fig. 5.1a).

El P total incluye tres componentes principales: ortofosfato, fosfatos inorgánicos condensados y fósforo orgánico, los cuales pueden encontrarse tanto como especies solubles como formas particuladas (Jenkins, 1971). Durante el período sin tratamiento, el P presente en el efluente final estaba principalmente en la forma de P soluble (como ortofosfato) el cual representó 74-100% del P total, siendo > 90% para el 85% de las muestras analizadas. La fracción restante de P total fue particulada y de origen orgánico.

Posteriormente, se comenzó a dosificar FeCl_3 al tanque de aireación de la planta, en forma continua, con el propósito de remover las elevadas concentraciones de P proveniente principalmente del afluente y en menor grado del decaimiento y lisis de la biomasa microbiana.

La etapa con alta relación $\text{Fe:P}=1,9-2,3:1$ (91-156 días) estuvo acorde a las dosis Fe:P óptimas (1,5-2,0:1) obtenidas mediante ensayos de precipitación de ortofosfato en sistema batch, presentados en el Cap. 3.

La alta dosis Fe:P aplicada, logró una rápida remoción de ortofosfato. Luego de 5 días de adición de Fe(III) se lograron remociones de ortofosfato superiores al 98%, resultando concentraciones residuales en el efluente final, inferiores a 1,0 mg P/L para

el 90% de las muestras analizadas. La remoción de P total fue en promedio 90%, resultando concentraciones residuales comprendidas entre 1,7 y 9,4 mg/L (Fig. 5.1a).

Durante la etapa con relación Fe:P baja= 1,0-1,4:1 (157-177 días) se observó un rápido incremento en la concentraciones de P soluble y en consecuencia de P total, hasta valores cercanos a 6,5 y 8,1 mg/L, respectivamente (Fig. 5.1a). Los valores relativamente altos de P soluble indicaron una dosis de Fe(III) insuficiente. Estos resultados permitieron inferir que los procesos de adsorción de fosfato sobre hidróxido férrico e intercambio aniónico entre iones hidróxido y fosfato, no tuvieron lugar o no presentaron un efecto significativo que hubiese permitido compensar la baja dosis de coagulante aplicada.

Debido a que dosis Fe:P= 1,9-2,3:1 fueron excesivas y dosis Fe:P= 1,0-1,4:1 resultaron insuficientes, se ensayaron dosis Fe:P= 1,5-1,9:1. Estas dosis mejoraron la remoción de P soluble y P total, resultando mayor a 96 y 94% respectivamente y logrando una disminución significativa de las concentraciones de P del efluente final, con un valor promedio de $1,2 \pm 0,2$ mg/L para el P soluble y $2,3 \pm 0,4$ mg/L para el P total (Fig. 5.1a).

Las diferentes dosis de Fe(III) aplicadas (Fe:P=1,0-2,3:1) permitieron cumplir con las normas vigentes de descarga de P total a colectora cloacal y suelos (≤ 10 mg P/L, Res. 336/ 2003, PBA) no así a conducto pluvial o cuerpo de agua superficial (≤ 1 mg P/L).

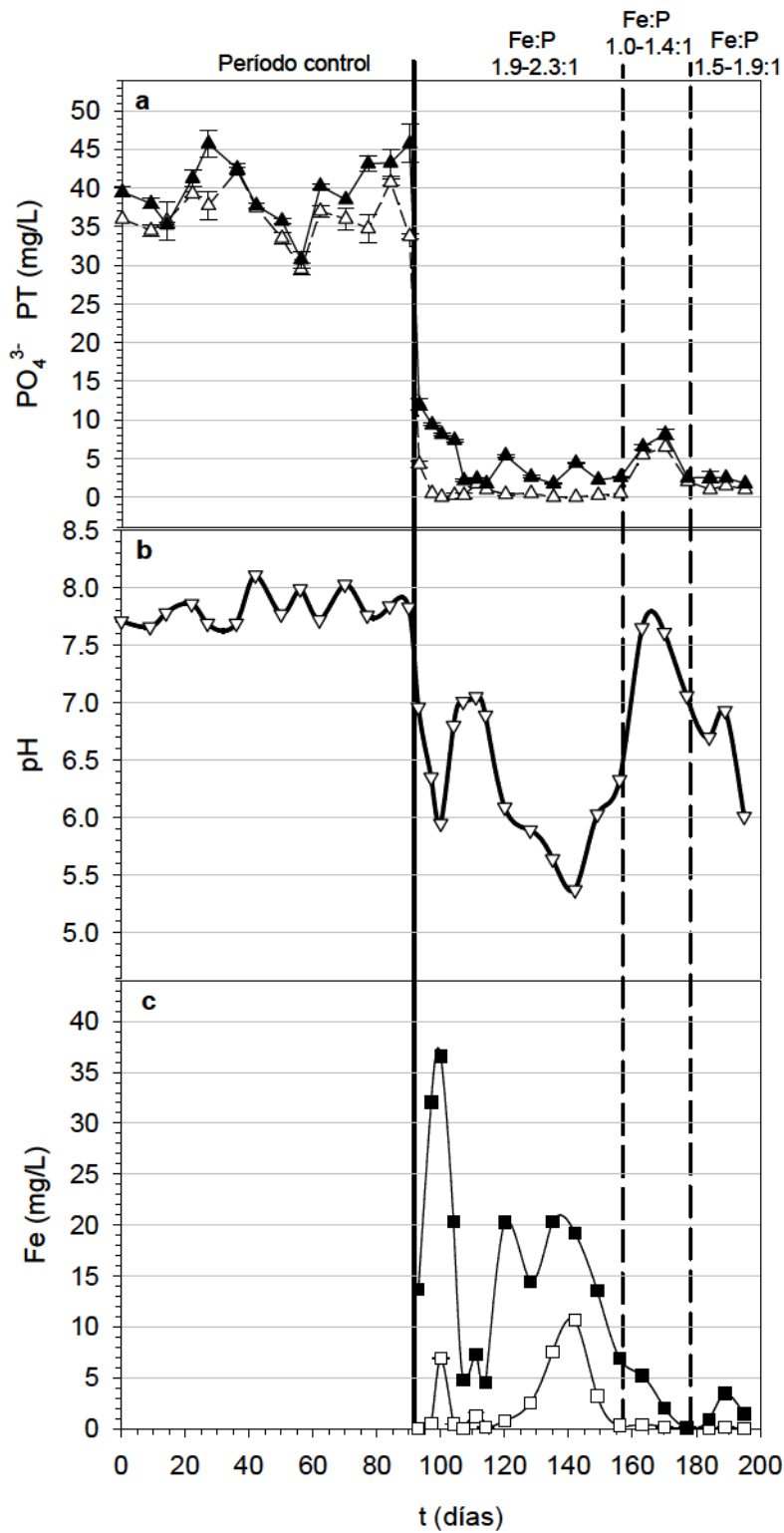


Figura 5.1. Variación de ortofosfato (PO_4^{3-}), fósforo total (PT), Fe total soluble (Fe_{TS}) y Fe particulado (Fe_{p}) del efluente final y pH del tanque de aireación en función del tiempo de operación de la planta de lodos activados. a) (Δ) PO_4^{3-} (mg/L); (\blacktriangle) PT (mg/L). (∇) pH. c) (\square) Fe_{TS} (mg/L); (\blacksquare) Fe_{p} (mg/L).

5.5.2 Remoción de P particulado

A partir de la diferencia entre las concentraciones de P total y P soluble, se determinó P particulado ($P_p > 0,45 \mu\text{m}$). Durante el período sin tratamiento, la concentración de P_p del efluente final fue de $35 \pm 3,5 \text{ mg/L}$ y estuvo representado, básicamente, por P orgánico. Durante la etapa con alta relación Fe:P se registraron inicialmente concentraciones de P_p entre 7,1 y 8,9 mg/L (95-104 días). Posteriormente, durante el tiempo restante de dicha etapa, se determinaron concentraciones más bajas comprendidas entre 0,6 y 5,0 mg/L ($2,3 \pm 1,5 \text{ mg/L}$). Durante la etapa con baja relación Fe:P, los niveles de P particulado se redujeron significativamente, resultando $1,1 \pm 0,6 \text{ mg/L}$. Finalmente, durante la etapa de optimización de la dosis Fe:P, la concentración de P_p fue similar al período previo ($1,1 \pm 0,4 \text{ mg/L}$).

5.5.3 Cambios de pH

Durante la etapa sin tratamiento con cloruro férrico, el pH del tanque de aireación varió entre 7,7 y 8,1, valores típicos de sistemas de tratamiento biológico de efluentes (Fig. 5.1b). La adición de FeCl_3 produjo una rápida disminución del pH del tanque de aireación debido a las reacciones de hidrólisis del Fe(III). Durante la etapa con alta relación Fe:P, el pH varió entre 5,4 y 7,1, valores compatibles con la actividad metabólica microbiana. Posteriormente, durante la etapa con baja relación Fe:P, el pH se incrementó rápidamente, variando entre 7,1 y 7,7. Finalmente, en el período de optimización de la dosis de Fe(III) el pH varió entre 6,0 y 7,0 (Fig. 5.1b).

Cabe destacar que el proceso de remoción de P, durante prácticamente todo el período de operación de la planta, tuvo lugar bajo condiciones de pH adecuadas (pH= 5,0-7,0, Szabó y col., 2008).

5.5.4 Fe total, Fe total soluble y Fe particulado en el efluente final

La concentración de Fe total soluble dependió de la dosis de Fe(III) pues el exceso de Fe consume la alcalinidad del sistema, acidificando el medio del tanque de

aireación y favoreciendo la solubilidad del metal. Durante la etapa con alta dosis de Fe:P (1,9-2,3:1) se observaron con frecuencia niveles relativamente elevados de Fe total soluble (2,5-10,7 mg/L) para condiciones de pH inferiores a 6,0 y concentraciones de Fe total soluble inferiores a 0,6 mg/L, cuando los valores de pH fueron mayores a 6,0 (Fig. 5.1b, c). La concentración de Fe_p varió entre 5 y 37 mg/L. Durante las etapas restantes (Fe:P= 1,0-1,4:1 y 1,5-1,9:1) los valores de pH fueron superiores a 6,1 y la concentración de Fe total soluble fue inferior a 0,2 mg/L. A diferencia de lo observado para el Fe total soluble, la concentración de Fe particulado resultó independiente del pH del tanque de aireación (Fig. 5.1b, c). La reducción observada en los niveles de Fe del efluente final, al disminuir la dosis Fe:P desde 1,9-2,3:1 hasta 1,0-1,4:1 y luego a 1,5-1,9:1, conjuntamente con la mejoría en términos de remoción de P total descrita previamente (Sección 5.5.1) permitió inferir que la planta estuvo sometida a condiciones de sobrecarga de coagulante durante un período prolongado. De esta manera, la dosis óptima de Fe(III) que logró concentraciones relativamente bajas de P total y Fe resultó ser Fe:P= 1,5-1,9:1.

5.5.5 Relación Fe:P del material particulado del efluente final

Las elevadas concentraciones de Fe particulado se correspondieron con los niveles más altos de P particulado en el efluente final. Como se ha indicado, esto ocurrió con frecuencia durante la etapa de alta relación Fe:P (91-156 días).

A través del análisis de regresión lineal (software Sigma Plot 10.0) se determinó una relación molar Fe:P del material particulado de 2,07. Este valor es similar al informado en la bibliografía, entre 1,66 y 3,0 (De Haas y col., 2000b). Esta observación permite postular un proceso de precipitación de P y Fe dando lugar a la formación de precipitados constituidos no solamente por componentes puros (fosfato férrico e hidróxido férrico) sino también, probablemente, por complejos de hidroxifosfatos de Fe(III).

5.5.6 Propiedades de sedimentación. Control del bulking filamentoso

En la Figura 5.2 se presenta la concentración de SST del tanque de aireación y el índice volumétrico de lodo diluido (IVLD) en función del tiempo de operación de la

planta de lodos activados. En la etapa sin tratamiento, durante el período de 0-65 días, la concentración de SST del tanque de aireación varió entre 2,5 y 4,2 g/L. Esta considerable variación se debió probablemente a malas propiedades de sedimentación (IVLD >150 mL/g) y pérdida frecuente de lodos a través del efluente secundario. En dicho período se observó un desarrollo abundante de microorganismos filamentosos dispuestos sobre la superficie de los flóculos. A partir del día 70, el IVLD aumentó progresivamente hasta valores cercanos a 550 mL/g, indicando pésimas condiciones de sedimentación, lo cual ocasionó una fuerte pérdida de lodos a través del efluente final y en consecuencia una fuerte disminución de la concentración de SST hasta valores cercanos a 1,5 g/L. Cabe destacar, que este fenómeno ocurrió durante el período con condiciones severas de bulking filamentoso (70-82 días). Se observó una notable mejoría de las propiedades de sedimentación luego de 4-5 días de dosificación de Fe(III) (etapa con alta relación Fe:P= 1,9-2,3:1) resultando valores de IVLD inferiores a 150 mL/g. Posteriormente, bajo la misma dosis Fe:P, se alcanzaron valores comprendidos entre 59 y 64 mL/g, luego de aproximadamente 8-9 días de aplicación del coagulante (Fig. 5.2).

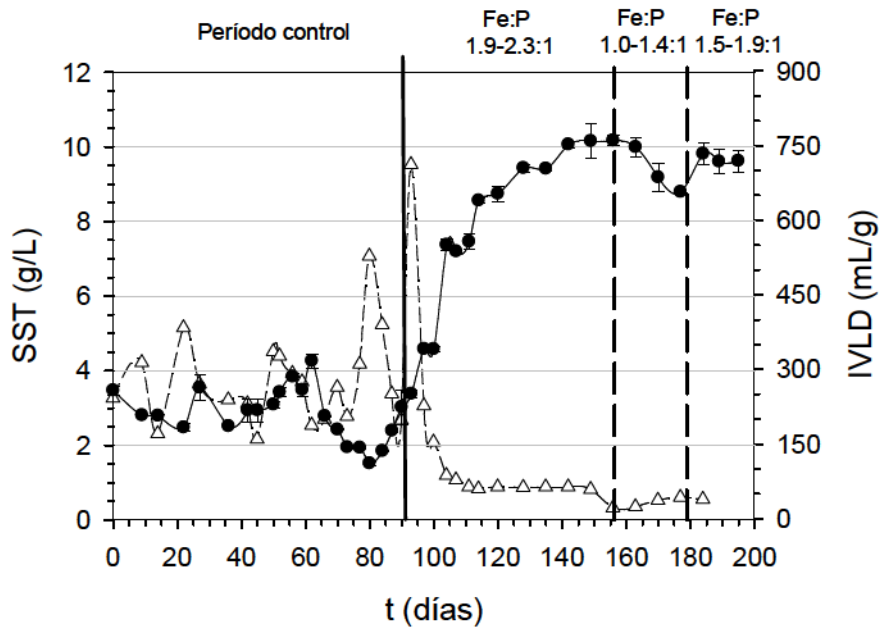


Figura 5.2. Concentración de sólidos suspendidos totales (SST) del tanque de aireación e índice volumétrico de lodo diluido (IVLD) en función del tiempo de operación de la planta de lodos activados. (●) SST (g/L); (Δ) IVLD (mL/g).

La mejoría de las propiedades de sedimentación coincidió con una reducción notable de los microorganismos filamentosos. De esta forma, la adición de Fe(III) permitió controlar el bulking filamentoso de manera efectiva.

A partir de la dosificación de FeCl₃ se produjo un aumento progresivo de la concentración de SST del tanque de aireación, hasta alcanzar valores aproximadamente constantes (10,0-10,1 g/L) entre 140-155 días (etapa con alta relación Fe:P, Fig. 5.2). Estas concentraciones fueron 2-6 veces superiores a las determinadas en el período sin coagulante. La concentración de SST del tanque de aireación, varió significativamente frente a cambios en la dosis de Fe(III). No obstante, la modificación de la dosis no alteró las propiedades adecuadas de sedimentación de los lodos, registrándose valores de IVLD < 50 mL/g (Fig. 5.2).

5.5.7 Sólidos suspendidos volátiles y sólidos suspendidos fijos del tanque de aireación de la planta de lodos activados

Los sólidos suspendidos volátiles (SSV) del tanque de aireación, presentaron un comportamiento similar a los SST. En el período sin tratamiento, la concentración de SSV fue $2,4 \pm 0,4$ g/L. La adición continua de Fe(III) produjo un incremento gradual de la concentración de SSV hasta alcanzar aproximadamente $5,2 \pm 0,1$ g/L luego de 65 días, es decir $3,1 \theta_c$ con Fe(III) (etapa con alta relación Fe:P, Fig. 5.3). El incremento del contenido de SSV fue causado por la notable mejoría en las propiedades de sedimentación de los lodos y en consecuencia la disminución significativa de pérdida de biomasa microbiana del sistema. No obstante, no puede descartarse un efecto estimulante del Fe sobre el crecimiento de los microorganismos. A partir de la diferencia entre la concentración de SST y SSV, se determinó el contenido de sólidos suspendidos fijos (SSF) de los lodos. El incremento de la concentración de SSF fue evidente luego de $0,5 \theta_c$ con Fe(III) (Fig. 5.3). Si bien la concentración de SSV aumentó aproximadamente 100%, la relación SSV/SST disminuyó progresivamente desde 80% (período sin tratamiento) hasta un valor promedio de 52% (θ_c con Fe(III)= 1,4-3,1). Cabe destacar, que el cambio más profundo en las características de los flóculos en lo que respecta a proporción de sólidos fijos y volátiles, ocurrió durante aproximadamente los primeros 21 días de dosificación del coagulante ($1 \theta_c$ con alta relación Fe:P, Fig. 5.3).

Durante las etapas siguientes (baja y óptima relación Fe:P) la concentración de SSV se redujo 15-20% y representó, aproximadamente, 45% de los SST (Fig. 5.3).

Los resultados indican que gran parte del coagulante se incorporó a los flóculos microbianos, generando un aumento significativo de la fracción inorgánica de los mismos. Debe destacarse que la adición de Fe(III) al tanque de aireación de la planta de lodos activados, obedeció, en primera instancia, a la necesidad de remover las elevadas concentraciones de P presentes en el agua de desecho. Como se explicó previamente, tuvo lugar un proceso de precipitación de P y Fe que dió lugar a la formación de precipitados constituidos por componentes puros (fosfato férrico e hidróxido férrico) así como complejos de hidroxifosfatos de Fe(III). En este contexto, se sugiere que la notable mejoría en las propiedades de sedimentación de los lodos, se debió no solo al exitoso control del bulking filamentoso, sino también, a un incremento en la densidad de los flóculos microbianos por la incorporación de Fe(III) y precipitados o partículas con Fe-P.

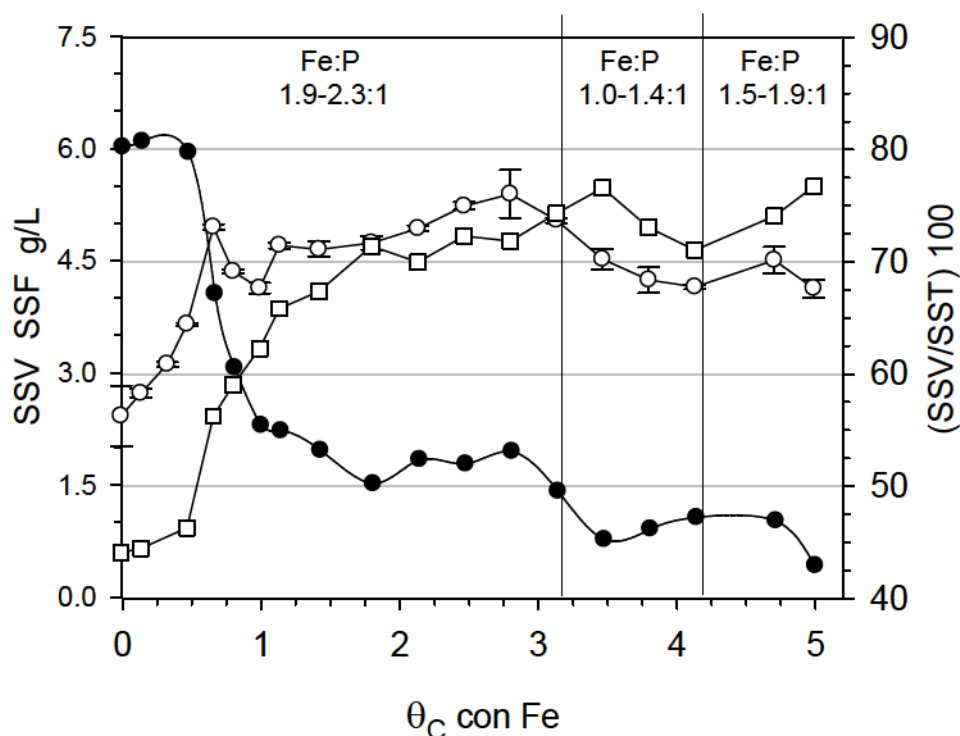


Figura 5.3. Concentración de sólidos suspendidos volátiles (SSV), sólidos suspendidos fijos (SSF) y porcentaje de SSV respecto de la concentración de

sólidos suspendidos totales (SST) del tanque de aireación, en función del tiempo de residencia celular con Fe(III). (○) SSV (g/L); (□) SSF (g/L); (●) (SSV/SST) 100.

5.5.8 Caracterización del efluente final: Remoción de DQO y SST

Durante la etapa sin tratamiento se registraron con frecuencia, no sólo valores altos de P soluble, sino también niveles elevados de DQO y SST en el efluente final, indicando un desempeño pobre del proceso (Fig. 5.4). Los valores de DQO superaron reiteradamente el límite de descarga máximo permitido por la legislación ambiental vigente de la Provincia de Buenos Aires a cuerpos de aguas superficiales (≤ 250 mg/L, Res. 336/2003 PBA). Particularmente durante el período de bulking filamentoso severo, los niveles se incrementaron hasta valores entre 600 y 1400 mg/L. En ausencia de Fe(III) la curva correspondiente a la concentración de SST del efluente final fue similar a la observada para DQO, debido a que la pérdida de biomasa del sedimentador secundario causaba un incremento de DQO. La fracción soluble de DQO varió entre 40 y 60 mg/L, por lo tanto, los SST constituyeron el principal aporte de DQO del efluente final.

La adición del coagulante afectó de manera diferente ambos parámetros, DQO y SST (Fig. 5.4). La concentración de DQO varió entre 80 y 210 mg/L, independientemente de la dosis de Fe(III) aplicada. Estos valores permitirían cumplir con el límite de descarga máximo permitido por la legislación ambiental de la Provincia de Buenos Aires. La concentración de SST del efluente final dependió de la dosis Fe:P aplicada y en términos generales se correspondió con los cambios observados en los niveles de P particulado y Fe particulado del efluente final. Durante la etapa con alta relación Fe:P, se registraron inicialmente concentraciones de SST que variaron entre 200 y 720 mg/L (95-104 días, Fig. 5.4). Estos valores se correspondieron con los niveles relativamente altos de P particulado y Fe particulado del efluente final. Se requirieron aproximadamente 15-17 días (< 1 tiempo de residencia celular) para reducir la concentración de SST del efluente final hasta 90-100 mg/L (107-115 días). La disminución observada en la concentración de SST durante dicho período, se correspondió con la reducción de los niveles de P particulado y Fe particulado. Posteriormente, la concentración de SST se incrementó hasta valores entre 130 y 240

mg/L (120-156 días). Durante las etapas con baja y óptima dosis Fe:P, se registraron valores significativamente inferiores (detalle ampliado en la Fig. 5.4).

Para las diferentes dosis de Fe(III) aplicadas, los SST que escapaban del sedimentador secundario no aportaban cantidades importantes de DQO. Los SST del efluente final serían, básicamente, de naturaleza inorgánica por el aporte de sólidos fijos del coagulante o los complejos químicos formados de Fe-P.

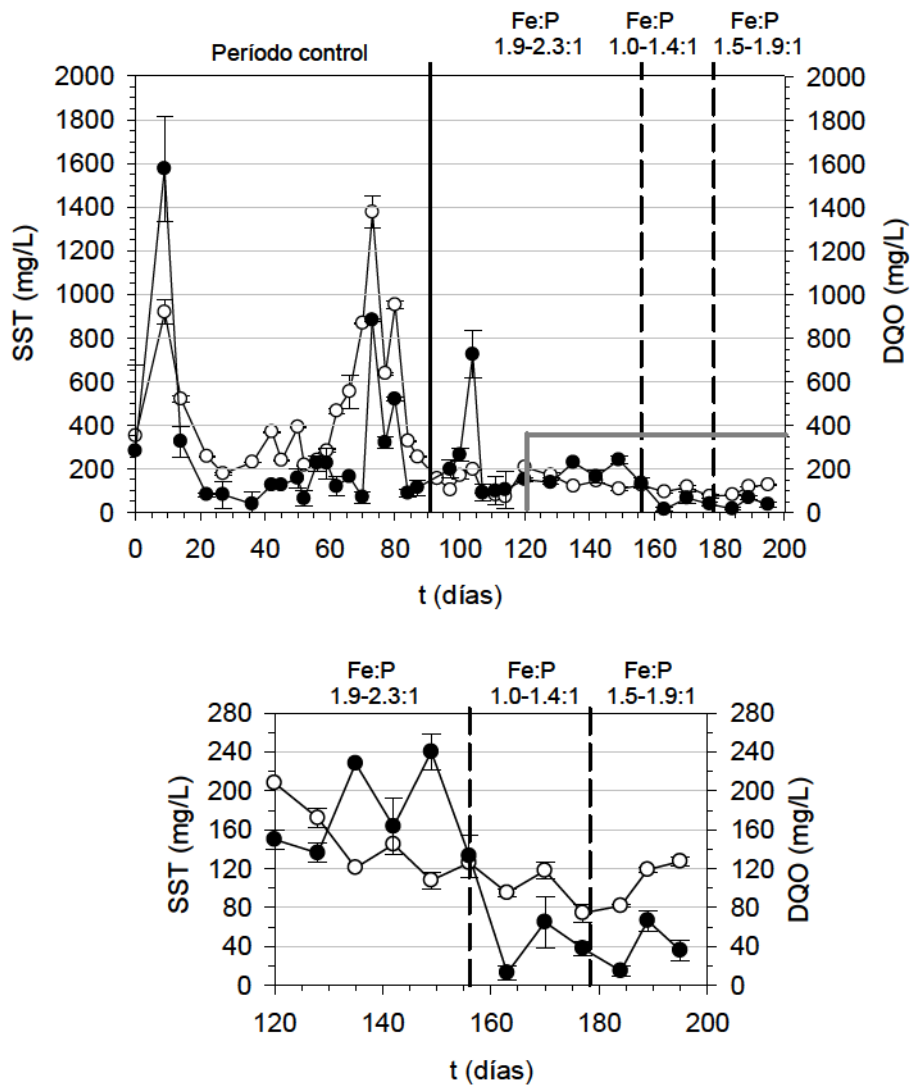


Figura 5.4. Sólidos suspendidos totales (SST) y demanda química de oxígeno (DQO) del efluente final durante el curso de operación de la planta de lodos activados. (●) SST (mg/L); (○) DQO (mg/L).

5.5.9 Efecto de la carga coagulante sobre la floculación y sedimentación de partículas con Fe-P

Los resultados encontrados en las secciones previas permiten inferir que la aplicación de una dosis inicial elevada de Fe(III) (Fe:P= 1,9-2,3:1) actuó como carga shock, produciendo una rápida mejoría del desempeño de la planta, en términos de remoción de DQO y P soluble.

Las partículas coloidales formadas en primera instancia se agregarían por mecanismos de coagulación y floculación (Tackas et al., 2006) facilitando la formación de partículas de mayor tamaño y densidad, susceptibles de ser removidas por sedimentación gravitacional. En el presente trabajo, la eficiencia de separación de las partículas con Fe-P formadas, dependió de la dosis y evolución de la carga coagulante en el sistema. La aplicación de una dosis alta de Fe(III) (Fe:P= 1,9-2,3:1) generó inicialmente un efluente final de calidad mediocre (91-104 días) pues si bien se lograron concentraciones aceptables de DQO, las concentraciones de P particulado, Fe particulado y SST variaron considerablemente, alcanzando valores inaceptables. Durante este período, la concentración de SSF del tanque de aireación no se incrementó significativamente. Un estado de agregación incipiente de las partículas coloidales con Fe-P y una incorporación pobre a la biomasa, podría explicar el bajo desempeño de la planta durante la etapa inicial de aplicación del coagulante. Se requirieron aproximadamente 15-17 días con agregado de Fe(III) ($0,75 \theta_c$) para mejorar la calidad del efluente final. En dicho período, el contenido de SSF se incrementó desde 20% (etapa sin Fe(III)) hasta aproximadamente 40%. Estos resultados sugieren que, en el sistema de lodos activados utilizado, los complejos de hidroxifosfato férrico se incorporaban progresivamente a la matriz orgánica de los flóculos microbianos a medida que se iban formando, modificando su estructura e incrementando su densidad. Estos cambios habrían implicado una mejoría en las propiedades de separación de las partículas con Fe-P y en consecuencia una reducción significativa de los niveles de P particulado, Fe particulado y SST presentes en el efluente final, entre los 107 y 115 días (Fe:P= 1,9-2,3:1).

El desempeño de la planta decayó posteriormente (120-150 días, etapa con dosis alta de Fe:P= 1,9-2,3:1). La relación Fe:P se mantuvo dentro del rango de valores informados en la literatura (1,5-3,0). No obstante, la concentración elevada de

P total del afluente de la planta, requirió la aplicación de una alta dosis de Fe(III) que en promedio, fue de 535 mg/día (141 mg Fe/(L día)). La elevada carga de Fe(III) aplicada durante un período prolongado y el tiempo de residencia celular relativamente alto utilizado (21 días) generaron un enriquecimiento progresivo de los lodos con Fe(III). Esta situación habría favorecido la reducción de Fe(III) a Fe(II) en forma significativa, dando lugar a la formación de depósitos de FeS que se observaron con frecuencia sobre las paredes del sedimentador. La reducción de Fe(III) a Fe(II) puede ocurrir por la actividad microbiana o por sulfuros. En el presente trabajo, la reducción de sulfatos (como fuente de amonio en el agua de desecho) hasta sulfuro, pudo tener lugar bajo condiciones anaeróbicas en el sedimentador. Nielsen y Keiding (1998) informaron que la reducción de Fe(III) a FeS, condujo al debilitamiento de la estructura de los flóculos y desintegración de los mismos. Las condiciones operativas del presente trabajo pudieron favorecer la reducción de Fe(III) hasta FeS, ocasionando la desintegración de flóculos y el deterioro de la calidad del efluente final. No puede descartarse que la dosis de Fe(III) aplicada haya ocasionado cambios en la estructura de los flóculos. Estudios previos han demostrado que la adición de Fe(III) provoca cambios en la morfología y tamaño de los flóculos. La aplicación de dosis de Fe(III) adecuadas incrementan la retención de materia particulada y coloidal dentro de los flóculos, no obstante, una sobredosis de Fe(III) resultaría en una producción sustancial de flóculos pequeños, los cuales aportan SST y turbidez al efluente (Li, 2005). En el presente trabajo, la aplicación de una dosis relativamente alta (Fe:P= 1,9-2,3:1) durante un extenso período (3,0 θ_c) habría favorecido la formación de flóculos químicos dispersos, de tamaño pequeño, mediante mecanismos deficientes de coagulación/floculación de partículas coloidales y/o desintegración de flóculos (por formación de FeS). Estas condiciones explicarían el deterioro observado en la calidad del efluente final entre 120-150 días.

La dosis óptima de Fe(III) considerando la totalidad de los parámetros físico-químicos analizados, resultó ser Fe:P= 1,5-1,9:1, pues produjo un efluente final de buena calidad, dada por las concentraciones relativamente bajas de P total y Fe total y niveles aceptables de DQO y SST.

5.5.10 Identificación de los parámetros químicos claves para el monitoreo del sistema de lodos activados operado con precipitación simultánea de fósforo

La concentración de Fe_{TS} del efluente final del reactor de lodos activados dependió de la dosis de $Fe(III)$ pues el exceso de Fe consume la alcalinidad del sistema, acidificando el medio del tanque de aireación y favoreciendo la solubilidad del metal. Las concentraciones de P_{part} , Fe_{part} , SST y DQO del efluente final cambiaron fuertemente durante el transcurso del tratamiento químico (Fig. 5.1 y 5.4).

Estos resultados permiten inferir que todos estos parámetros físicos-químicos no podrían controlar de manera adecuada los sistemas biológicos con precipitación simultánea de fósforo. La detección de los parámetros físico-químicos claves y los parámetros operativos del reactor y la identificación de las especies o grupos de organismos más sensibles al deterioro de la calidad ambiental del sistema, causada por el $Fe(III)$, facilitaría el control del proceso.

La adición continua de cloruro férrico produjo un marcado incremento en la concentración de los SSV y los SSF en el tanque de aireación. Debe ser señalado que el incremento de la concentración de sólidos inorgánicos fue notorio después de aproximadamente 10 días ($0,50 \theta_c$) del comienzo del tratamiento químico (Fig. 5.3). Una gran cantidad de $Fe(III)$ y de los complejos hidroxifosfato de $Fe(III)$ fue incorporado en los flóculos microbianos causando un significativo incremento de la fracción inorgánica de los lodos. El porcentaje de SSF se incrementó desde un 20% (período sin $Fe(III)$) hasta aproximadamente un 47%, luego de 30 días de aplicación continua de cloruro férrico (Fig. 5.3).

Esta situación produjo un notable deterioro de la calidad ambiental del sistema biológico entre los 120 y 150 días (Fig. 5.3). En el presente capítulo, se comprobó que la aplicación de altas dosis de $Fe(III)$, durante un período extenso, causó una acumulación de SSF en los lodos activados, los cuales, favorecieron la formación de flóculos dispersos deteriorando la calidad del efluente final. Estos resultados indicaron que el sistema pudo tolerar altas cargas de coagulante; no obstante una vez excedida la carga afectó negativamente el desempeño del reactor. Oikonomidis y col. [25] a partir de un estudio sobre el modo de acción del cloruro férrico y cloruro ferroso en un sistema de remoción de fósforo a escala de laboratorio, supusieron que la ruptura de los flóculos se desencadena una vez que el Fe alcanza una concentración umbral en los lodos. Estos autores informaron que en sistemas dosificados con $Fe(II)$, no hubo formación de flóculos cuando el contenido de SS no volátiles fue mayor que 35%. Sin lugar a dudas, la concentración de SSF en el tanque de aireación constituye un

parámetro clave para el control del proceso de precipitación simultánea de fósforo por medio de coagulantes metálicos. El desarrollo de un modelo matemático para estimar el contenido de SSF de los lodos en función del tiempo de aplicación del coagulante podría permitir un monitoreo de dicho sistema.

5.6 Conclusiones del Capítulo

La aplicación de diferentes dosis de cloruro férrico (Fe:P= 1,5-2,3:1, relación molar) al tanque de aireación de una planta de lodos activados (escala laboratorio) alimentada con alta carga de P, logró remociones de P total mayores al 90% y de P soluble entre 96 y 98%.

Una dosis de Fe:P= 1,9-2,3:1 actuó como carga shock, mejorando de manera rápida la remoción de DQO y P soluble. Las propiedades de sedimentación de los lodos se mejoraron aproximadamente en una semana, logrando un control efectivo del bulking filamentoso.

El P soluble fue adecuadamente removido por un mecanismo de precipitación química, dando lugar probablemente a complejos de hidroxifosfato de Fe(III).

Se requirió un tiempo de respuesta de al menos $0,75 \theta_c$ con Fe(III) (Fe:P= 1,9-2,3:1) para facilitar la agregación de las partículas con Fe-P y su incorporación a la biomasa. Este mecanismo mejoró significativamente el proceso de separación sólido-líquido en el sedimentador secundario, incrementando la calidad del efluente final.

El mantenimiento de una dosis elevada (Fe:P= 1,9-2,3:1) durante un período prolongado ($3 \theta_c$) produjo un marcado deterioro en la calidad de efluente final, indicando condiciones de sobrecarga de Fe(III).

La dosis inicial (Fe:P= 1,9-2,3:1) no debería aplicarse durante períodos extensos. Se propone reducir la dosis hasta Fe:P= 1,5-1,9:1 una vez alcanzado el nivel deseado de P soluble. Esta dosis resultó adecuada para obtener un efluente final de calidad aceptable en términos de remoción de SST, DQO, P y Fe.

La concentración de SSF en el tanque de aireación constituye un parámetro clave para el control del proceso de precipitación simultánea de fósforo por medio de coagulantes metálicos.

CAPITULO 6

PRECIPITACIÓN SIMULTANEA DE FOSFORO EN REACTOR DE LODOS ACTIVADOS. MONITOREO MEDIANTE PARAMETROS BIOLOGICOS

6.1 Consideraciones generales

El efecto de las sales metálicas sobre el funcionamiento del proceso de lodos activados y calidad de efluente final es comúnmente evaluado mediante parámetros físico-químicos (Clark y col., 2000; Li, 2005), los cuales revelan condiciones instantáneas sin reflejar la evolución de la carga del coagulante y su efecto tóxico sobre el sistema biológico. Un análisis periódico de la microfauna permitiría monitorear el efecto progresivo del coagulante y así poder detectar una eventual sobrecarga sobre el sistema. Generalmente, un proceso eficiente presenta microfauna con gran número de organismos ($> 10^6/L$), compuesta principalmente por grupos de ciliados móviles de fondo y ciliados sésiles bien diversificados, donde ningún grupo de ciliados domine numéricamente sobre los otros por un factor mayor que 10 (Madoni, 1994). Debe destacarse que dichas generalidades no han sido suficientemente analizadas en sistemas con precipitación simultánea de P.

Los índices biológicos permiten analizar en forma objetiva el efecto de agentes tóxicos sobre las comunidades bióticas; estos índices intentan relacionar calidad ambiental con la estructura de una comunidad. En sistemas acuáticos naturales y artificiales son usados comúnmente tres tipos de índices: índices de diversidad, índice sapróbicos e índices bióticos. Los índices de diversidad, como el índice de Shannon-Wiener, combinan tres componentes que caracterizan la estructura de una comunidad: abundancia, riqueza de especies (u otra unidad taxonómica) y abundancia relativa. Se asume que los contaminantes alteran la comunidad reduciendo su diversidad (Cairns Jr. y Pratt., 1987). El índice de diversidad de Shannon y Wiener ha sido satisfactoriamente usado en sistemas de desagüe cloacal como un indicador de la calidad del efluente (Chomczyńska y col., 2009). Los índices sapróbicos se basan en la presencia de especies indicadoras de contaminación orgánica, siendo generalmente usado en los ríos (Madoni y col., 2007).

Los índices bióticos están basados en el concepto de organismos indicadores de contaminación considerando también la diversidad de ciertos grupos taxonómicos. El índice biótico de lodos (sludge biotic index, SBI) fue desarrollado para determinar el desempeño de sistemas de tratamiento biológico de aguas residuales (Madoni, 1994). Este índice se basa en la abundancia, en la riqueza taxonómica y en la sensibilidad diferencial de algunos grupos de la microfauna frente a algunos factores físico-químicos y condiciones operativas presentes en la planta (Nicolau y col., 2007).

Debe destacarse que los índices biológicos han sido muy poco utilizados para monitorear sistemas de lodos activados operados con precipitación simultánea de P mediante sales metálicas. Clark y col. (2000) compararon el efecto del cloruro férrico y sulfato ferroso sobre la biomasa de los lodos activados mediante un índice de diversidad de la microfauna. Similarmente, Burgess y col. (2002) compararon el efecto del sulfato de aluminio y un polielectrolito basado en aluminio sobre el desempeño y la diversidad de organismos del sistema de lodos activados. No obstante, en estos estudios no se determinaron los cambios en el desempeño del sistema durante el tratamiento químico. La aplicación de índices biológicos, que caracterizan la composición y estructura de la biota asociada a los flóculos microbianos (microfauna), permitiría monitorear el efecto progresivo del coagulante.

6.2 Objetivos del capítulo

El objetivo general del capítulo fue determinar la utilidad del análisis cualitativo y cuantitativo de la microfauna de lodos activados para monitorear sistemas operados con precipitación simultánea de P.

Los objetivos específicos fueron:

- Determinar la densidad de la microfauna y de los protozoos ciliados durante la operación del reactor biológico de lodos activados a escala laboratorio.

- Determinar la abundancia relativa de los diferentes grupos morfológico-funcionales de la microfauna: ciliados nadadores, ciliados sésiles, ciliados móviles de fondo, nematodos y rotíferos.
- Determinar los parámetros biológicos claves en el control del proceso de precipitación simultánea de P.
- Analizar el efecto del coagulante sobre la microfauna mediante la aplicación del índice de diversidad de Shannon- Wiener y el índice biótico de los lodos (SBI).
- Determinar la utilidad de los índices biológicos para monitorear el desempeño del reactor de lodos activados operado con precipitación simultánea de fósforo.
- Evaluar la utilidad de estos índices biológicos como herramienta predictiva de la performance del sistema.

6.3 Análisis de la microfauna

Las condiciones operativas del reactor fueron descritas en el Capítulo previo (Cap. 5, Sección 5.3). Se cuantificaron e identificaron los organismos de la microfauna (protozoos y metazoos) en forma periódica, utilizando un microscopio óptico con cámara fotográfica incorporada (Leica DMLB, Germany). A partir de muestras del tanque de aireación de la planta de lodos activados, se tomaron 2 sub-muestras de 25 μL con una micropipeta automática y se les realizó inmediatamente un análisis microscópico por campo claro (Nicolau y col., 2007). El recuento de la totalidad de organismos de la microfauna y de protozoos ciliados se realizó utilizando aumentos de 100-400X y se expresó como número de individuos por litro de licor mixto de lodos activados (N°/L). La abundancia de organismos de la microfauna y de protozoos ciliados se expresó como el promedio de las 2 submuestras de lodos activados analizadas.

Los organismos fueron clasificados en los siguientes grupos morfológicos-funcionales: ciliados nadadores, ciliados fijos, ciliados móviles de fondo o rastreros,

amebas tecadas, nematodos y rotíferos (Chomczyńska y col., 2009). Estos resultados se expresaron como abundancia relativa de los diferentes grupos mencionados.

Los protozoos ciliados fueron identificados a nivel genérico. Para su análisis, fueron tomadas micrografías. La identificación de los protozoos se basó en la morfología (Patterson, 1996; Protist Information Server, Japan).

La comunidad de la microfauna fue también estudiada por la aplicación del índice biótico de los lodos (SBI) y el índice de diversidad de Shannon- Wiener, basada en la abundancia de géneros de ciliados y la abundancia de los diferentes grupos morfológicos-funcionales mencionados previamente.

El SBI se basa en dos principios: i) la dominancia de los grupos claves de la microfauna cambia en relación al ambiente y las condiciones operativas de la planta, ii) el número de especies disminuye a medida que se deteriora el funcionamiento de la planta. Para determinar el SBI es necesario: a) evaluar el número de especies o unidades taxonómicas supra-específicas que forman parte de la microfauna de lodos activados, b) analizar la abundancia de cada especie y la densidad de la microfauna, c) establecer el grupo dominante clave y d) estimar el número de pequeños flagelados mediante el recuento a lo largo de la diagonal de la cámara de Fuchs- Rosenthal de 3,2 μ L (Madoni, 1994). Este método permite la definición de la calidad biológica de los lodos usando valores numéricos (0-10) y agrupando los valores de SBI dentro de 4 clases (I-IV). Clase I incluye los valores de SBI con un rango entre 8 y 10 que indica muy buena performance para la planta; la clase II corresponde al SBI entre 6 y 7 que indica buena performance, la clase III corresponde a SBI 4 y 5 que indica una performance mediocre y la clase IV incluye valores <4, indicando muy baja performance (Madoni, 1994).

El índice de Shannon-Wiener, que mide la diversidad basada en la abundancia de géneros de ciliados (H) y la abundancia de grupos morfológicos-funcionales (H*), fue calculada mediante las siguientes expresiones (Łagód y col., 2007):

$$H = - \sum_{i=1}^G W_i \log_z W_i \quad (6.1)$$

$$H^* = - \sum_{i=1}^{G^*} W_i^* \log_z W_i^* \quad (6.2)$$

donde G es el número de géneros de ciliados, G* es el número de grupos morfológicos-funcionales, z es la base del logaritmo binario, z= 2, W_i es la abundancia relativa del género i-th calculada a partir del cociente entre el número de organismos ciliados pertenecientes al género i-th y el número total de protozoos ciliados, W_i^{*} es la abundancia relativa del grupo morfológico-funcional i-th calculada como el cociente entre el número de organismos pertenecientes al grupo morfológico-funcional i-th y el número total de organismos de la microfauna.

6.4 Resultados y discusión

6.4.1 Efecto del Cloruro Férrico sobre la Microfauna

6.4.1.1 Abundancia total y abundancia de protozoos ciliados

El análisis de la microfauna de la planta de lodos activados comenzó luego de aproximadamente 2 θ_C, es decir, una vez que los lodos activados presentaron buena floculación.

Durante el período sin tratamiento (0-90 días) la microfauna presentó, típicamente, densidades comprendidas entre 1x10⁶/L y 1x10⁷/L (Fig. 6.1a). Si bien una abundancia ≥10⁶/L se correspondería con un proceso eficiente (Madoni, 1994), la planta exhibió, en términos generales, un desempeño mediocre, como se presentó en el Cap. 5 (Fig. 5.1 y 5.4). Los protozoos ciliados representaron el grupo más abundante de organismos de la microfauna (88-100%).

Entre 70-77 días se registraron densidades relativamente bajas (7,0x10⁵/L-1,0x10⁶/L, Fig. 6.1a). Cabe destacar, que durante el período con fuerte incidencia de

bulking filamentoso (70-82 días) las propiedades de sedimentación empeoraron progresivamente, ocasionando pérdida de lodos del sistema (Cap. 5, Sección 5.5.6, Fig. 5.2). Estas condiciones habrían reducido el tiempo de residencia celular hasta aproximadamente 10 días, causando probablemente la disminución del número de organismos. Estos cambios en la abundancia de la microfauna reflejaron el deterioro observado en la eficiencia de la planta (Cap. 5, Sección 5.5.8, Fig. 5.4).

Al final de la etapa sin tratamiento, se observó una recuperación gradual de la densidad de la microfauna (Fig. 6.1a) que se correspondió con la mejoría observada en la eficiencia de la planta.

En la etapa con alta relación Fe:P, la microfauna (>98% correspondiente a ciliados) presentó densidades mayores a $1,0 \times 10^6/L$ durante aproximadamente $1 \theta_c$ de exposición a Fe(III) (Fig. 6.1a). Esta situación se correspondió con la mejoría observada en las propiedades de sedimentación de los lodos (Fig. 5.2) y posteriormente, con el establecimiento de un sistema con funcionamiento estable y eficiente, dada la buena calidad del efluente final en lo que respecta a Fe total soluble, DQO y SST (Cap. 5, Fig. 5.1 y 5.4).

Posteriormente, entre 120-142 días, la microfauna presentó típicamente densidades inferiores a $1,0 \times 10^6/L$, que indicarían el establecimiento de un sistema poco eficiente. Conforme a ello, a partir del día 120 se observó un decaimiento en la eficiencia del sistema. Al final de la etapa con alta relación Fe:P, la microfauna se recuperó notoriamente alcanzando densidades relativamente altas ($2,5 \times 10^6/L - 1,3 \times 10^7/L$). Esta situación se correspondería con un proceso eficiente, no obstante, el efluente final presentó mala calidad (Fig. 5.4). La baja densidad o ausencia de ciliados, indicativo de un desempeño bajo o nulo del sistema (De Marco et al., 1991) se correspondió con el mal desempeño observado de la planta. Cabe destacar que en dicho período, los ciliados representaron 0-22% de la microfauna y el resto de los organismos correspondieron a rotíferos.

Durante la etapa con baja relación Fe:P (157-177 días) los protozoos ciliados se recuperaron hasta alcanzar finalmente una densidad cercana a $3,0 \times 10^6/L$. Durante este

período, el sistema mostró una rápida mejoría en su desempeño que se reflejó en un efluente final de buena calidad (Fig. 5.4).

Durante el período con dosis óptima Fe:P (178-196 días) la microfauna presentó densidades relativamente altas ($3,5 \times 10^6/L$ - $6,6 \times 10^6/L$). Contrariamente, la densidad de ciliados se redujo paulatinamente desde $6,4 \times 10^6/L$ hasta $1,7 \times 10^4/L$ (Fig. 6.1a). Cabe destacar, que durante dicho período, la planta presentó un desempeño aceptable.

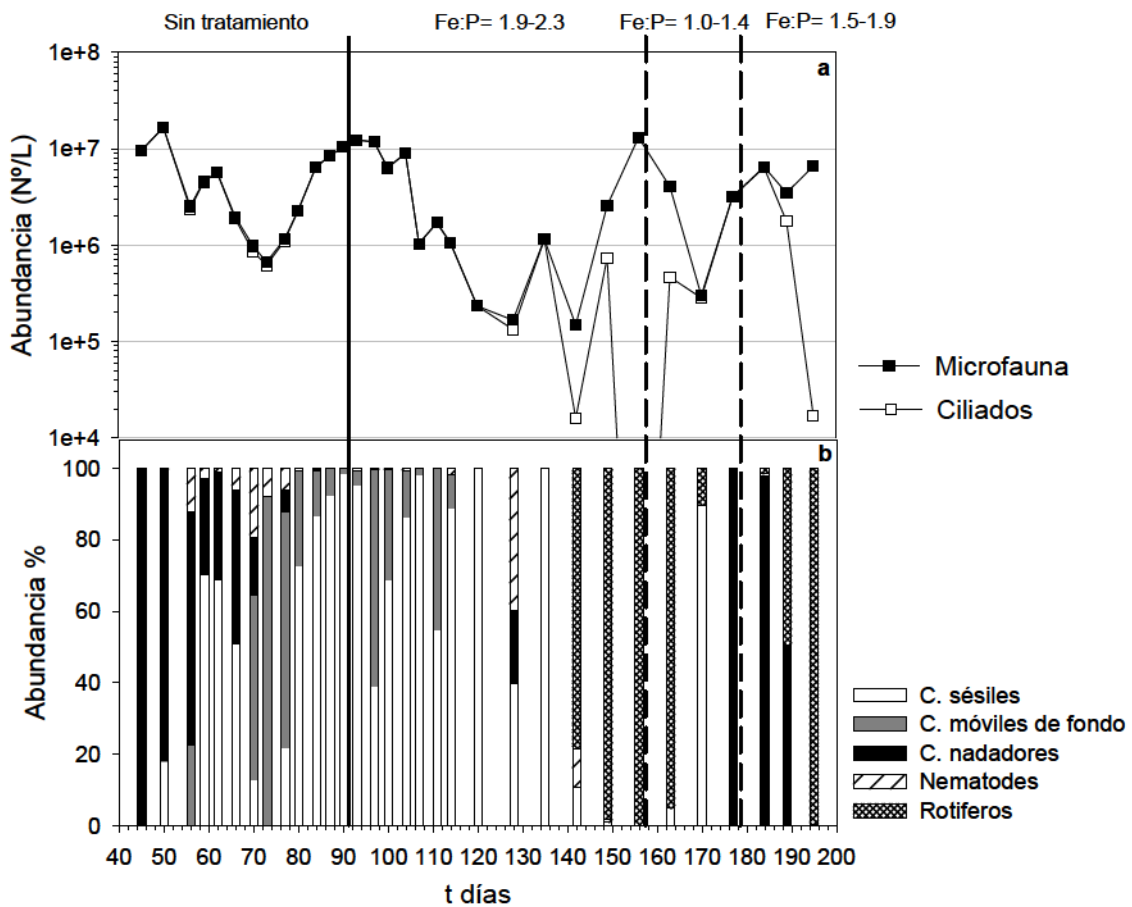


Figura 6.1. Abundancia de organismos en función del tiempo de operación de la planta de lodos activados. a) Recuento de microfauna y protozoos ciliados (Nº/L). b) Abundancia porcentual de los diferentes grupos morfológico-funcionales.

En términos generales, el análisis basado en la abundancia total de la microfauna y de protozoos ciliados permitió reflejar los cambios en el desempeño del sistema durante las diferentes etapas con tratamiento químico con Fe(III). No obstante, resulta necesario tener información complementaria acerca de la composición de la microfauna de la planta de lodos activados.

6.4.1.2 Abundancia relativa de los diferentes grupos morfológico-funcionales

Etapas sin tratamiento químico

Durante el período sin tratamiento, la planta presentó una microfauna con diversidad relativamente baja, lo cual pudo asociarse a un proceso de tratamiento de aguas de desecho poco eficiente y/o a los niveles relativamente elevados de amonio en el tanque de aireación (140-170 mg/L N-NH₃). Entre 45-50 días, la comunidad estuvo dominada por ciliados nadadores del género *Colpoda* (Fig. 6.2a, b), representando el 81-99% de la microfauna (Fig. 6.1b). Este grupo de organismos es característico de etapas tempranas de operación de la planta de lodos activados (Madoni, 1994). Los ciliados móviles de fondo del género *Oxytrichia* (Fig. 6.2c) representaron menos del 1% de la comunidad. Luego, la densidad de ciliados nadadores se redujo aproximadamente en 1 orden de magnitud, siendo reemplazados por ciliados sésiles (*Vorticella microstoma*, *Vorticella spp.*) y ciliados móviles de fondo del género *Chilodonella* (Fig. 6.2d, e).

Durante el período 70-77 días, los ciliados móviles de fondo representaron el 52-91% de la microfauna, siendo *Chilodonella sp.* el único representante de dicho grupo (Fig. 6.1b). La dominancia de ciliados móviles de fondo, así como la co-dominancia de ciliados móviles de fondo y ciliados sésiles, es indicativo de buen funcionamiento de las plantas de lodos activados con efluente final de buena calidad (Madoni, 1994; Tyagi y col., 2008). Sin embargo, en el presente trabajo, el desempeño de la planta decayó en dicho período.

Como se indicó previamente, durante el período con fuerte incidencia de bulking filamentoso (70-82 días) el efluente final presentó niveles no aceptables de DQO y SST

(Cap. 5, Fig. 5.4). Es importante destacar, que si bien la disminución de la densidad de la microfauna reflejó rápidamente el deterioro descrito en la eficiencia de la planta, la composición de la comunidad no respondió de manera inmediata a dichos cambios.

El efecto causado por la ocurrencia de bulking filamentoso severo sobre la composición de la microfauna, fue evidente luego de aproximadamente una semana de iniciado dicho fenómeno. La fuerte pérdida de lodos favoreció el crecimiento y proliferación del ciliado sésil *Opercularia sp.* (Fig. 6.2f) representando un 66 y 95% de los organismos de la comunidad, entre 80-90 días. Este organismo está frecuentemente asociado con *Vorticella microstoma*, siendo ambos, indicadores de un mal desempeño del proceso de lodos activados (Madoni, 1994).

El excesivo desarrollo de *Opercularia sp.* implicó un cambio gradual en la abundancia relativa de ciliados móviles de fondo y ciliados sésiles, con un aumento progresivo de este último grupo, entre 77-90 días. Los ciliados sésiles dominaron la comunidad entre 80-90 días, representando el 73-99% de la microfauna (Fig. 6.1b). Debe destacarse que la dominancia de ciliados sésiles (>80% de la microfauna) es indicativa de un desempeño decreciente del sistema y se asocia a condiciones transitorias, como el rápido incremento de la carga orgánica de los lodos (relación alimento/microorganismo) debido a la pérdida de lodos, así como a una carga orgánica discontinua a partir del afluente (Madoni, 1994). En el presente trabajo de tesis, la primera de estas situaciones sería la causa responsable del deterioro observado en el desempeño de la planta entre 70-82 días.

Debe destacarse que cuando los ciliados sésiles representaron un 87-99% de la microfauna (84-90 días) reflejando el evento previo de bulking filamentoso, la planta comenzó a mostrar signos evidentes de recuperación de su desempeño (Fig. 6.1). Esta situación indica, nuevamente, que la composición de la microfauna no se correspondió con la eficiencia del sistema determinada en el mismo momento de observación.

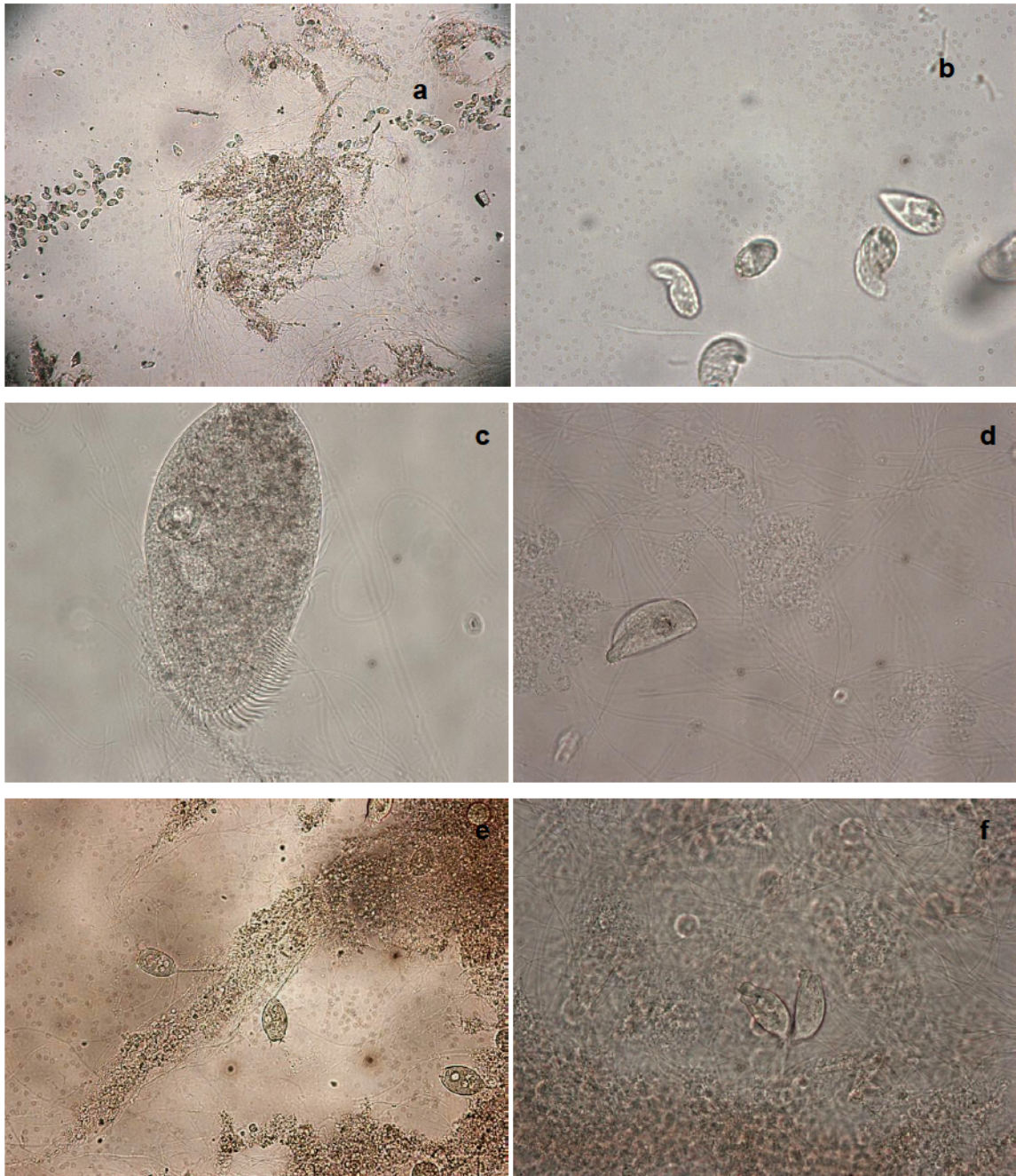


Figura 6.2. Microfotografías de organismos de la planta de lodos activados.
a) *Colpoda sp.* (100X), b) *Colpoda sp.* (630X), c) *Oxytrichia sp.* (400X),
d) *Chilodonella sp.* (400X), e) *Vorticella spp.* (200X), f) *Opercularia sp.* (400X).

Etapas con diferentes dosis Fe:P

La aplicación de una alta relación Fe:P (1,9-2,3:1) mejoró la sedimentación de los lodos, logrando una remoción adecuada de DQO como fue descrito en el Cap. 5 (Sección 5.5.8, Fig. 5.4). Esta situación favoreció el desarrollo de *Chilodonella sp.*, que incrementó su densidad en 1 orden de magnitud y provocó una disminución de la densidad de *Opercularia sp.* entre 91-104 días. *Vorticella microstoma* presentó una densidad alta ($>7,0 \times 10^6/L$) o no fue observada.

Luego de aproximadamente una semana de iniciada la adición de Fe(III) los ciliados sésiles y ciliados móviles de fondo co-dominaron la comunidad (Fig. 6.1b). De esta manera, el análisis de la composición de la microfauna reflejó la mejoría descrita del funcionamiento de la planta. A pesar de dicha mejoría, *Opercularia sp.* mantuvo una densidad elevada ($4,4 \times 10^6/L$) aún después de $0,6 \theta_c$ de exposición a cloruro férrico. Esto se asoció a la capacidad de este ciliado sésil de sobrevivir bajo condiciones ambientales de stress, como las presentes en sistemas de lodos activados sometidos a la adición continua de coagulantes metálicos en el tanque de aireación. Durante este período, material particulado con Fe-P escapaba del sedimentador, deteriorando la calidad del efluente final. Al respecto, debe destacarse que *Opercularia sp.* puede sobrevivir en sistemas de lodos activados sometidos a condiciones ambientales severas, como falta de oxígeno, presencia de sustancias tóxicas, metales pesados, concentraciones elevadas de nitrógeno amoniacal y DBO, así como en lodos de plantas que tratan efluentes industriales que contienen sales metálicas (Madoni y col., 1996; Madoni, 1994). El súbito desarrollo de *Chilodonella sp.* puede asociarse a la notable mejoría alcanzada en las propiedades de sedimentación de los lodos, lo cual se corresponde con la información de la literatura, que indica que las altas densidades de ciliados móviles de fondo siempre se asocian a una buena sedimentación de los lodos (Madoni, 1994; Tyagi y col., 2008). Adicionalmente, debe considerarse que el incremento paulatino en la concentración de SSV (Fig. 5.3) ocasionó una reducción de la carga orgánica del sistema, bajo estas condiciones se favorecería el desarrollo de ciliados móviles de fondo (Madoni, 1994). La resistencia de *Chilodonella sp.* a las sales metálicas también debe ser considerada.

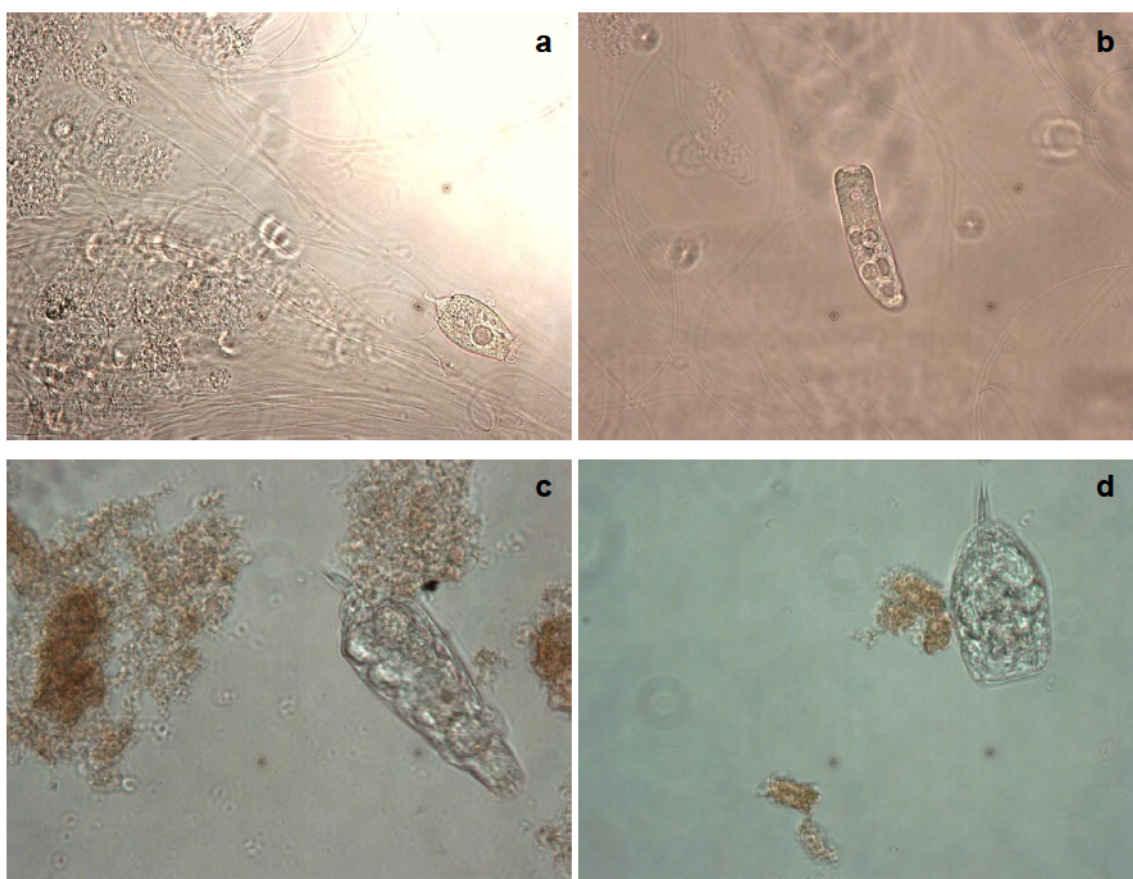
Particularmente, *Chilodonella uncinata* puede tolerar altas concentraciones de Fe soluble (>2 mg/L) (Abraham y col., 1997).

Posteriormente, la comunidad pasó a ser comúnmente dominada por ciliados sésiles (104-135 días, Fig. 6.1b) representados básicamente por *Vorticella microstoma*, *Vorticella spp.* y *Opercularia sp.*. Este grupo representó típicamente más del 80% de la microfauna, lo cual sería indicativo de un desempeño decreciente del sistema. Sin embargo, entre 107-114 días, la planta presentó un funcionamiento eficiente y estable. A partir del día 120, se observó un decaimiento en la eficiencia del sistema (Fig. 5.4) que se correspondió con la composición descrita de la microfauna.

Al final de la etapa con alta relación Fe:P (142-156 días) como se explicó previamente, la densidad de ciliados fue baja o nula. La forma móvil (telotroco) del grupo de ciliados sésiles (Fig. 6.3a, b), representó más del 97% de los ciliados de la comunidad antes de su desaparición. La proliferación de telotrocos se asoció a condiciones ambientales poco propicias para la fijación a un sustrato adecuado. Es bien conocido que cuando las condiciones ambientales se deterioran lo suficiente, el zooide pedunculado pierde su pedúnculo transformándose en la forma móvil, dispersiva. Cuando el telotroco encuentra un lugar adecuado, se fija formando nuevamente su pedúnculo y comienza a alimentarse. Las formas sésiles se alimentan de bacterias dispersas mediante mecanismos de filtración, compitiendo efectivamente con los ciliados nadadores y rotíferos. La desaparición de este grupo de organismos probablemente habría favorecido el desarrollo de rotíferos (Fig. 6.3c, d), que en ausencia de competencia incrementaron fuertemente su densidad. Al final del período con alta dosis Fe:P, los rotíferos representaron entre el 78% y 99% de la microfauna (Fig. 6.1b).

Durante la etapa con baja relación Fe:P (1,0-1,4:1) que se extendió durante $1 \theta_c$, se logró recuperar la densidad de ciliados (*Vorticella spp.*, *Vorticella microstoma*) mientras que el número de rotíferos se redujo hasta finalmente desaparecer (Fig. 6.1b). Al final de este período, *Colpoda sp.* representó el 100% de la microfauna. De esta forma, la microfauna estuvo dominada por rotíferos en primer lugar, luego por ciliados sésiles y finalmente por ciliados nadadores (Fig. 6.1b). Si bien estas condiciones se corresponderían con un sistema de bajo desempeño, el efluente final presentó buena

calidad. Durante el período con dosis óptima de Fe:P, los ciliados del género *Colpoda* sp. fueron reemplazados por rotíferos que finalmente representaron >99% de la microfauna (Fig. 6.1b). De esta manera, la composición no se correspondió con el desempeño aceptable que presentó la planta durante dicho período (Fig. 5.4).



**Figura 6.3. Microfotografías de organismos de la planta de lodos activados.
a, b) Telotrocos (400X), c, d) Rotíferos (400X).**

6.4.1.3 Aplicación de Índices biológicos

Se aplicaron índices biológicos para evaluar el desempeño del reactor durante el período con alta relación Fe:P (1,9-2,3:1). Se usaron el índice biótico de lodos (SBI) y el índice de diversidad de Shannon- Wiener basado en la abundancia de géneros de ciliados

(H) y en la abundancia de los grupos morfológicos funcionales (H*). El SBI se usó específicamente para la evaluación del desempeño del reactor [11].

Durante el período comprendido entre 45 y 66 días, el SBI presentó valores inferiores a 4, indicando un desempeño pobre del reactor (Fig. 6.4a). Estos resultados se corresponden con la composición de la microfauna, con una dominancia de ciliados nadadores entre 45 y 55 días (60-99% de la comunidad) y posteriormente con ciliados fijos representando más del 50% de los organismos de la microfauna durante el período 59-66 días (Fig. 6.1b).

Entre los 70 y 77 días, los ciliados móviles de fondo representaron el 52-91% de la microfauna y el valor de SBI fue 7 (Fig. 6.4a). Esta situación podría corresponder a un buen desempeño de la planta con lodos bien colonizados y estables; no obstante, se observó una baja eficiencia del sistema, pues durante el período 70-82 días hubo graves problemas de bulking filamentoso (Fig. 5.4). Aunque es bien sabido que el SBI no puede revelar ningún mal funcionamiento en el clarificador secundario (Madoni, 1994), en el presente estudio el SBI reflejó la aparición de bulking filamentoso después de una semana de comenzado dicho fenómeno (Fig. 6.4a). En el período 80-90 días, proliferaron los ciliados fijos representando 73-99% de la comunidad de la microfauna (Fig. 6.1b) y el valor del SBI disminuyó desde 7 hasta 2 indicando un bajo desempeño del reactor (Fig. 6.4a).

Después de aproximadamente una semana de comenzada la aplicación del Fe(III), co-dominaron la comunidad los ciliados móviles de fondo y los fijos y el valor SBI se incrementó desde 2 hasta 7 (Fig. 6.4a) El incremento observado en la calidad biológica de los lodos es atribuido al hecho de que el agregado del coagulante mejoró rápidamente la sedimentación de los lodos, causando rápidamente una mejora del desempeño del reactor con respecto principalmente a la remoción de DQO. Luego, entre 100 y 135 días, los ciliados fijos representaron más del 80% de la comunidad de la microfauna (Fig. 6.1b) y consecuentemente, el valor del SBI fue inferior a 4 (Fig. 6.4a).

Posteriormente, durante el período 140-156 días, los ciliados sésiles disminuyeron y el recuento de rotíferos representó 78-99% de la microfauna. Conforme a esta

composición de la microfauna, los valores de SBI fueron muy bajos oscilando entre 2 y 3 (Fig. 6.4a).

La Fig. 6.4b presenta el índice de diversidad de Shannon–Wiener basado en la abundancia de los géneros de ciliados (H) y la abundancia de los grupos funcionales (H^*). Estos índices exhiben curvas similares durante el período inicial, con valores relativamente altos (0,85-1,75) entre los días 55 y 80; luego, un gradual incremento en la abundancia de los ciliados fijos y una reducción de los ciliados móviles de fondo, condujo a una constante disminución de ambos índices H y H^* entre los 80 y 90 días. La disminución de la diversidad de la microfauna, durante este período, fue probablemente causado por la ocurrencia de bulking filamentoso severo entre 70 y 82 días.

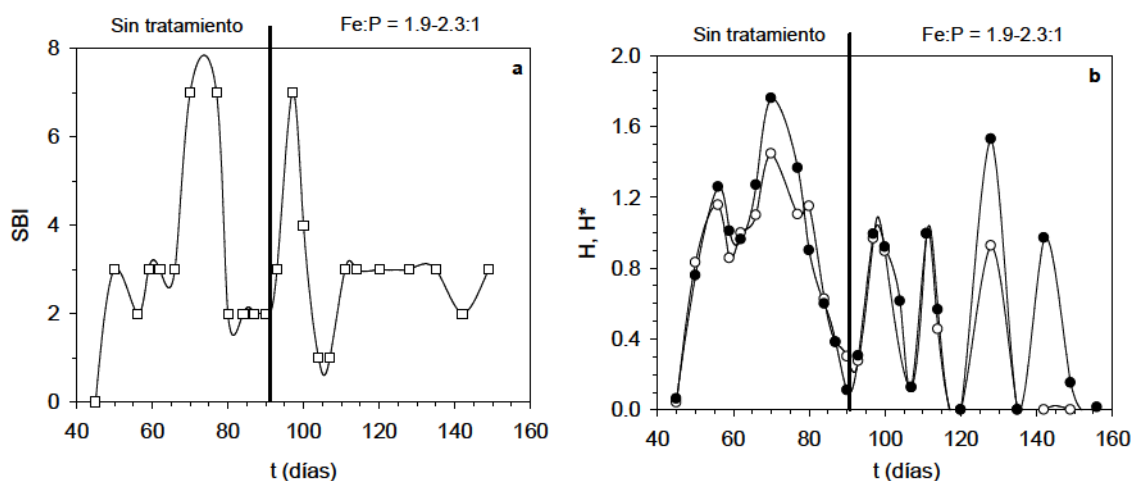


Figura 6.4. Índices biológicos en función del tiempo operativo del reactor. a) Índice de lodos activados (SBI). b) índice de diversidad de Shannon- Wiener basado en: (○) abundancia de géneros de los ciliados y (●) abundancia de los grupos morfológicos funcionales.

La adición del Fe(III) causó un repentino incremento en el índice H y H^* , alcanzando valores entre 0,9 y 1,0 durante el período 97-100 días (Fig. 6.4b). Este índice biológico reflejó un mejoramiento del desempeño del reactor, coincidiendo con los resultados previamente comentados para el SBI. Luego, los valores de H y H^* variaron

abruptamente entre 0 y 1,52 revelando una comunidad inestable. Al final del período con tratamiento químico, la estructura de la comunidad fue reducida, mostrando una diversidad cero de los ciliados y una baja diversidad de los grupos morfológicos funcionales (Fig. 6.4b). El índice de diversidad de Shannon- Wiener reveló un deterioro del desempeño del reactor causada por la adición del coagulante.

Los índices biológicos mostraron que, inicialmente, la aplicación del Fe(III) produjo un mejoramiento del desempeño del reactor. Esta situación se asoció a la incorporación del Fe(III) y de los complejos de hidroxifosfato formados en los flóculos microbianos, los cuales mejoraron rápidamente las propiedades de sedimentación de los lodos, causando una rápida disminución de DQO. Sin embargo, el porcentaje de sólidos suspendidos fijos se incrementó fuertemente desde 20% hasta 47% después de 30 días de aplicación continua del Fe(III), logrando flóculos químicos dispersos que deterioraron la calidad del efluente final. Los índices biológicos detectaron el deterioro de la calidad ambiental del sistema, causada por un progresivo enriquecimiento de los lodos con sólidos inorgánicos, luego de 10 días de comenzado el tratamiento químico, es decir mucho tiempo antes que se produzca el deterioro observado en el desempeño del reactor.

6.5 Conclusiones del Capítulo

El análisis periódico de la densidad total, densidad de ciliados y abundancia relativa de grupos morfológico-funcionales de la comunidad de la microfauna permitió monitorear el efecto tóxico progresivo del coagulante sobre el sistema biológico.

Los ciliados móviles de fondo constituyeron el grupo más sensible a cambios en la calidad ambiental del sistema operado con precipitación simultánea de P. Este grupo de organismos podría ser utilizado como indicador biológico de condiciones de sobrecarga de Fe(III) en una etapa temprana de dichos sistemas.

Los índices biológicos pueden predecir tempranamente una disminución del desempeño del reactor debido al agregado de cloruro férrico. Por lo tanto, se puede

corregir rápidamente las dosis de Fe(III) para evitar causar un deterioro del sistema por sobre-dosificación del coagulante.

Un análisis global de la microfauna, basado en la composición y abundancia de diferentes grupos de organismos y la aplicación de índices biológicos, permite determinar cuándo se debe interrumpir o disminuir la dosis de FeCl₃, por lo tanto, podría utilizarse como herramienta de control del proceso de lodos activados con precipitación simultánea de P. Se sugiere el análisis conjunto de parámetros físico-químicos y biológicos para monitorear el desempeño y la calidad del efluente final de tales sistemas.

CAPITULO 7

MODELADO MATEMATICO PARA EL CONTROL DE REACTORES DE LODOS ACTIVADOS CON PRECIPITACION SIMULTANEA DE FOSFORO

7.1 Consideraciones generales

El efecto de las sales metálicas sobre los lodos activados es comúnmente evaluado por parámetros físico-químicos, tales como DBO, DQO, carbono orgánico disuelto, NH_4 , nitrógeno total, SS y turbidez. No obstante, estos parámetros no reflejan los cambios graduales ocasionados por los coagulantes sobre la eficiencia del sistema.

Un análisis periódico de la microfauna permitiría un monitoreo del efecto tóxico progresivo de los coagulantes. En el capítulo anterior, se determinó que una disminución en la densidad de los ciliados y la desaparición de ciliados móviles de fondo constituyen una evidencia notoria de dosis altas de Fe(III). Se concluyó que los ciliados móviles de fondo podrían ser usados como indicadores biológicos de condiciones de sobredosis de Fe(III) en sistemas de lodos activados con precipitación simultánea de fósforo. En este contexto, es necesario desarrollar un modelo matemático predictivo para monitorear la performance del reactor y poder detectar tempranamente problemas operativos.

7.2 Objetivos del capítulo

El objetivo del presente capítulo fue desarrollar un modelo matemático, basado en los parámetros físico-químicos, operativos y biológicos claves, para controlar el sistema de los lodos activados con precipitación simultánea de fósforo usando cloruro férrico. Para ello, se utilizaron los resultados experimentales presentados en los capítulos 5 y 6, correspondientes a la aplicación de una elevada dosis de Fe:P (relación molar)= 1,9–2,3:1 en el tanque de aireación del reactor de lodos activados a escala de laboratorio.

El objetivo específico fue desarrollar y validar un modelo matemático relacionando parámetros físico-químicos y operativos claves con la abundancia de organismos pertenecientes a grupos morfológicos funcionales de la microfauna más sensible a la dosis diaria de Fe(III).

7.3 Reactor de lodos activados y condición operativa

El reactor (Fig. 7.1) descrito en el Capítulo 2 fue operado en modo continuo con un caudal de alimentación $Q_f = 0,13$ L/h. El tiempo de residencia hidráulica fue 29 hs; la edad de los lodos fue de 21 días. El reactor fue alimentado con un efluente modelo de industria láctea, que fue preparado dos veces por semana, descrito en el Cap. 2 Sección 2.2. El pH fue ajustado a 7,0.

El reactor fue operado a $T = 17-21^\circ\text{C}$ durante más de 5 meses. Inicialmente, el sistema fue operado sin la adición de FeCl_3 (periodo control= 0-90 días). Luego, se adicionó de manera continua cloruro férrico hexahidratado, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,02 g Fe/L, 36,17 mM) al tanque de aireación para conseguir una dosis alta Fe:P= 1,9-2,3:1 (91-156 días) (Cap. 5, sección 5.3).

7.4 Análisis estadístico

Se realizaron regresiones no lineales usando el software Sigma Plot 10.0 (Jandel Scientific, Chicago, IL, USA).

7.5 Resultados y discusión

7.5.1 Modelado Matemático

7.5.1.1 Estimación de la concentración de sólidos suspendidos fijos del sistema

La remoción de fósforo implica la incorporación de fosfato en los SST y posterior separación de los mismos (Metcalf y Eddy, 2003). Considerando que el mecanismo de eliminación de ortofosfato mediante cloruro férrico implica la formación

de precipitados de hidroxifosfato férrico, como se explicó previamente en el Capítulo 5, la concentración de sólidos suspendidos fijos totales (SSF_T) se puede expresar de la siguiente manera:

$$SSF_T = SSF_o + SSF_{Fe-P} \quad (7.1)$$

donde SSF_o corresponde a los sólidos suspendidos fijos iniciales (valor promedio del período inicial sin Fe(III), g/L) y SSF_{Fe-P} corresponde a los sólidos suspendidos fijos aportados por los precipitados de hidroxifosfato férrico, es decir las partículas (flóculos) de hidroxifosfato férrico (g/L).

La concentración de SSF_{Fe-P} puede estimarse a partir del aporte de los iones Fe^{3+} , fosfato (PO_4^{3-}) e hidróxido (OH^{1-}), utilizando la relación estequiométrica Fe:PO₄:OH del precipitado de hidroxifosfato férrico que se forma. Dicha relación fue calculada a partir de la relación molar Fe:P= 2,07:1 determinada en el Capítulo 5 (Sección 5.5.5) y aplicando la fórmula generalizada para hidroxifosfato férrico $Fe_r PO_4 (OH)_{3r-3}$ (Luedecke y col., 1989). La relación estequiométrica molar obtenida fue $Fe_{2,07} PO_4 (OH)_{3,21}$, que expresada en base a la masa corresponde a $Fe (PO_4)_{0,821} (OH)_{0,472}$; por lo tanto la concentración de SSF_{Fe-P} se puede expresar de la siguiente forma:

$$SSF_{Fe-P} = Fe_P + 0.821 Fe_P + 0.472 Fe_P \quad (7.2)$$

donde Fe_P corresponde a Fe particulado (g/L). El término $0,821 Fe_P$ (g/L) corresponde a la masa provista por el ión fosfato de las partículas de hidroxifosfato férrico. El término $0,472 Fe_P$ (g/L) corresponde a la masa provista por el ión hidróxido.

Reordenando la Ec. (7.2) resulta:

$$SSF_{Fe-P} = 2.29 Fe_P \quad (7.3)$$

Combinado la Ec. (7.3) con la Ec. (7.1) resulta la siguiente:

$$SSF_T = SSF_o + 2.29 Fe_P \quad (7.4)$$

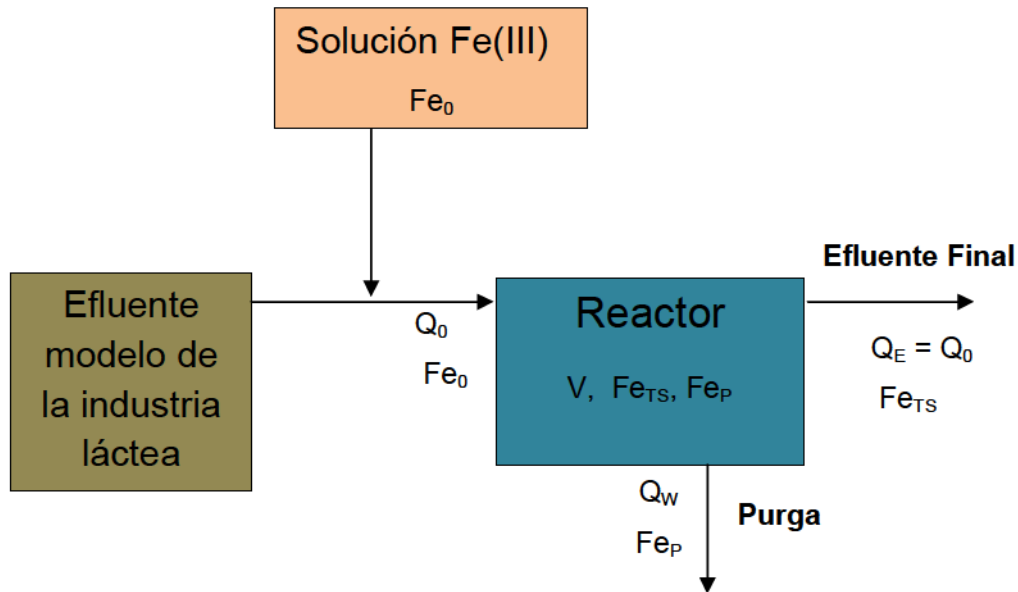
Para el reactor continuo de lodos activados (Esquema 7.1) se plantearon los siguientes balances de materia respecto a las concentraciones de Fe total soluble (Fe_{TS}) y Fe particulado (Fe_P):

$$V \frac{dFe_{TS}}{dt} = Q_o Fe_o - k_1 Fe_{TS} V - Q_E Fe_{TS} \quad (7.5)$$

$$V \frac{dFe_P}{dt} = k' Fe_{TS} V - Q_W Fe_P \quad (7.6)$$

donde V es el volumen total del sistema (L); Fe_{TS} es la concentración de Fe total soluble (g/L); Q_o es el caudal influente del reactor (L/día), que corresponde a la suma del caudal de alimentación del agua residual y el caudal de suministro de Fe(III); Fe_o es la concentración de Fe del caudal influente Q_o (g/L); k_1 es una constante de precipitación de Fe como complejos coloidales de hidroxifosfato férrico ($día^{-1}$); Q_E es el caudal del efluente secundario o efluente final del sistema (L/día), que es coincidente al caudal influente del reactor ya que el mismo opera en forma continua con volumen constante; Fe_P es la concentración de Fe particulado ($> 1,5 \mu m$) del sistema (g/L); k' es una constante de agregación global de Fe ($día^{-1}$); Q_W es el caudal de purga de los lodos (L/día).

El término $Q_o Fe_o$ (g/día) de la Ec. (7.5) corresponde a la cantidad de ión férrico (soluble) que ingresa diariamente al reactor; el término $K_1 Fe_{TS} V$ (g/día) de la Ec. (7.5) corresponde a la velocidad de formación de precipitados de Fe (llamados genéricamente complejo coloidal de hidroxifosfato férrico). El término $Q_E Fe_{TS}$ (g/día) de la Ec. (7.5) corresponde a la cantidad de Fe total soluble que escapa diariamente del sistema a través del efluente final. El término $k' Fe_{TS} V$ (g/día) de la Ec. (7.6) corresponde a la velocidad de agregación de Fe que incluye la precipitación de Fe para formar complejos coloidales de hidroxifosfato férrico y su agregación en partículas de mayor tamaño mediante procesos de coagulación/floculación. Los flóculos químicos que se forman son retenidos por las membranas de fibra de vidrio estándar ($1,5 \mu m$) utilizadas para la determinación de sólidos suspendidos. Esta fracción se acumula en el sistema por sedimentación en el clarificador. El término $Q_W Fe_P$ (g/día) de la Ec. (7.6) corresponde a la cantidad de Fe particulado removido del sistema mediante la purga diaria de lodos. A fin de simplificar el análisis se despreció el Fe particulado que escapa del sistema a través del efluente final.



Esquema 7.1. Reactor aerobio continuo de lodos activados

En condiciones de estado estacionario, la Ec. (7.5) da lugar a la siguiente expresión:

$$Q_o Fe_o = k_1 Fe_{TS(E)} V + Q_E Fe_{TS(E)} \quad (7.7)$$

donde $Fe_{TS(E)}$ corresponde a la concentración de Fe total soluble en estado estacionario (g/L).

Reordenando la Ec. (7.7) y considerando que $Q_E = Q_o$ puede estimarse la constante k_1 mediante la siguiente expresión:

$$k_1 = \frac{Q_o (Fe_o - Fe_{TS(E)})}{Fe_{TS(E)} V} \quad (7.8)$$

Debe destacarse que durante el período con alta relación Fe:P, la concentración de Fe total soluble varió considerablemente entre 0,02 y 10,65 mg/L en relación a los cambios de pH del efluente final, registrándose las más altas concentraciones para valores de pH inferiores a 6,5-6,6 y niveles cercanos a cero para valores de pH superiores (Fig. 5.1). A partir de los datos experimentales de Fe_{TS} se calculó un valor promedio (2,65 mg/L) que fue utilizado para estimar el valor de la constante k_1 mediante la Ec. (7.8) resultando $58,27 \text{ día}^{-1}$.

Reordenando la Ec. (7.8), la concentración de Fe total soluble en estado estacionario se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$Fe_{TS(E)} = \frac{Q_o Fe_o}{k_1 V + Q_o} \quad (7.9)$$

Considerando que se alcanzaba relativamente rápido un estado cuasi-estacionario respecto a la concentración de Fe total soluble, se combinó la Ec. (7.6) con la Ec. (7.9) y se integró, entre $t=0$ (estado inicial sin adición de Fe(III)) y t (tiempo de exposición a Fe(III)), obteniéndose la siguiente expresión:

$$Fe_P = \frac{k' Q_o Fe_o V}{Q_w (K_1 V + Q_o)} \left(1 - e^{-2.3 Q_w t / V} \right) \quad (7.10)$$

Combinando la Ec. (7.10) con la Ec. (7.4) resulta:

$$SSF_T = SSF_o + 2.29 \frac{k' Q_o Fe_o V}{Q_w (K_1 V + Q_o)} \left(1 - e^{-2.3 Q_w t / V} \right) \quad (7.11)$$

Debe destacarse que la concentración de SSF_T del sistema se incrementó de manera evidente después de $0,5 \theta_c$ de adición continua de Fe(III) (Fig. 5.3 y 7.1). Esto fue debido a que inicialmente los complejos coloidales Fe-P escapaban en gran medida del sistema a través del efluente final, como se indicó previamente en el Cap. 5 (Sección 5.5.9), requiriéndose un tiempo de respuesta de 15-17 días para facilitar la agregación de las partículas coloidales y su incorporación a la biomasa. Teniendo en cuenta estos resultados, la Ec. (7.11) fue modificada como sigue:

$$SSF_T = SSF_o + 2.29 \frac{k' Q_o Fe_o V}{Q_w (K_1 V + Q_o)} \left(1 - e^{-2.3 \frac{Q_o}{w} (t-L)/V} \right) \quad (7.12)$$

donde L corresponde a la fase de latencia o demora en la respuesta del sistema. El valor de k_1 correspondió al previamente estimado mediante la Ec. (7.8).

La Ec. (7.12) permitió estimar la concentración de sólidos suspendidos fijos totales en función del tiempo de aplicación de Fe(III), considerando el caudal de purga de los lodos y la cantidad de Fe que ingresa al reactor. Esta ecuación fue ajustada satisfactoriamente a los datos experimentales por regresión no lineal (SIGMA PLOT 10.0) durante el período de tratamiento con altas dosis de coagulante (Fe:P= 1,9-2,3:1). Se determinaron los parámetros: $k' = 31,260 \text{ día}^{-1}$ (D.S= $1,392 \text{ día}^{-1}$) y $L = 7,090 \text{ día}$ (D.S= $0,814 \text{ día}$) (Fig. 7.1). Cada punto experimental correspondió al promedio de medidas realizadas por duplicado.

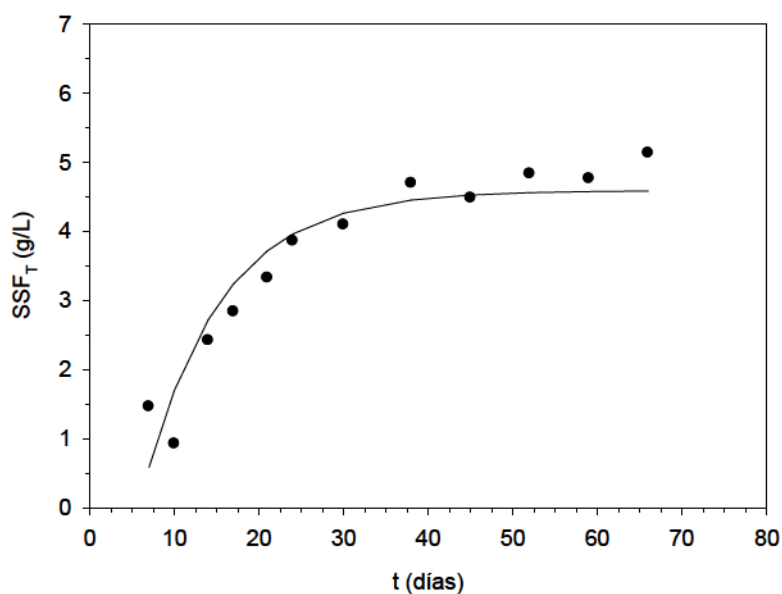


Fig. 7.1. Concentración de sólidos suspendidos fijos totales del tanque de aireación (SSF_T, g/L) en función del tiempo de operación del reactor con alta relación molar Fe:P: 1.9-2.3:1. (●) Datos experimentales. (—) Curva estimada mediante la Ec. (7.12).

Puede observarse que el parámetro k_1 (58,27 día⁻¹) resultó significativamente mayor al parámetro k' (31,260 día⁻¹), debido a que el primero corresponde a una constante de precipitación de Fe(III) que conduce a la formación de hidroxifosfato férrico mientras que el último parámetro es un coeficiente cinético de agregación de Fe que abarca la reacción de precipitación de Fe(III) así como los procesos más lentos de coagulación/floculación.

7.5.1.2 Estimación de la abundancia de ciliados bioindicadores de la calidad ambiental del sistema

Se propuso la siguiente ecuación para vincular el decaimiento de los organismos pertenecientes a los grupos morfológico-funcionales asociados a los flóculos microbianos (ciliados móviles de fondo y ciliados sésiles) con el incremento progresivo del contenido de sólidos inorgánicos del sistema:

$$V \frac{dCil_{Floc}}{dt} = k_2 V Cil_{Floc} - Q_W Cil_{Floc} - k_3 V SSF_T Cil_{Floc} \quad (7.13)$$

donde V es el volumen del sistema (L); Cil_{Floc} es el número de protozoos ciliados asociados a los flóculos microbianos (N_o/L); k_2 es el coeficiente de crecimiento de los ciliados en el flóculo (día⁻¹); k_3 es un coeficiente de decaimiento ($L/(gSSF_T \text{ día})$). El término $k_2 V Cil_{Floc}$ ($N_o/día$) corresponde a la tasa de crecimiento promedio de los ciliados asociados a los flóculos microbianos. El término $Q_W Cil_{Floc}$ ($N_o/día$) corresponde a la cantidad de dichos organismos que son removidos del sistema mediante la purga diaria de los lodos. El último término, $k_3 V SSF_T Cil_{Floc}$ ($N_o/día$) corresponde a la tasa de decaimiento de los ciliados asociados a los flóculos microbianos debido a la presencia/efecto tóxico de los sólidos suspendidos fijos.

Considerando que los sólidos suspendidos fijos totales variaron en función del tiempo de exposición a Fe(III) se combinó la Ec. (7.13) con la Ec. (7.12) y se integró, entre $t=0$ (etapa inicial sin adición de Fe) y t (tiempo de exposición a Fe(III)), obteniéndose la siguiente expresión:

$$\text{LogCil}_{\text{Floc}} = \text{LogCil}_{\text{Floc}_o} + k_2 t - \frac{Q}{W} t/V$$

$$-k_3 \left[\frac{SSF_o t + \frac{2.29 V k' Q_o Fe_o}{Q_w (k_1 V + Q_o)}}{t + \frac{V e^{2.3 \frac{Q}{W} L/V}}{2.3 \frac{Q}{W}} \left(e^{-2.3 \frac{Q}{W} t/V} - 1 \right)} \right] \quad (7.14)$$

donde $\text{Cil}_{\text{Floc}_o}$ corresponde al número inicial de ciliados asociados a los flóculos microbianos (N_o/L) determinados previamente a la adición de Fe(III).

La Ec. (7.14) permite estimar la abundancia de ciliados asociados a la flóculos microbianos en función del tiempo de exposición a Fe(III) considerando el caudal de purga de los lodos y la cantidad de Fe que ingresa al sistema. Esta ecuación fue ajustada satisfactoriamente a los datos experimentales por regresión no lineal (Fig. 7.2), determinándose los siguiente parámetros: $k_2 = 0,0145 \text{ día}^{-1}$ (D.S= $0,0096 \text{ día}^{-1}$), $k_3 = 0,0064 \text{ L/(gSSF}_T \text{ día)}$ (D.S= $0,0035 \text{ L/(gSSF}_T \text{ día)}$). Cada dato experimental correspondió al promedio de medidas realizadas por duplicado.

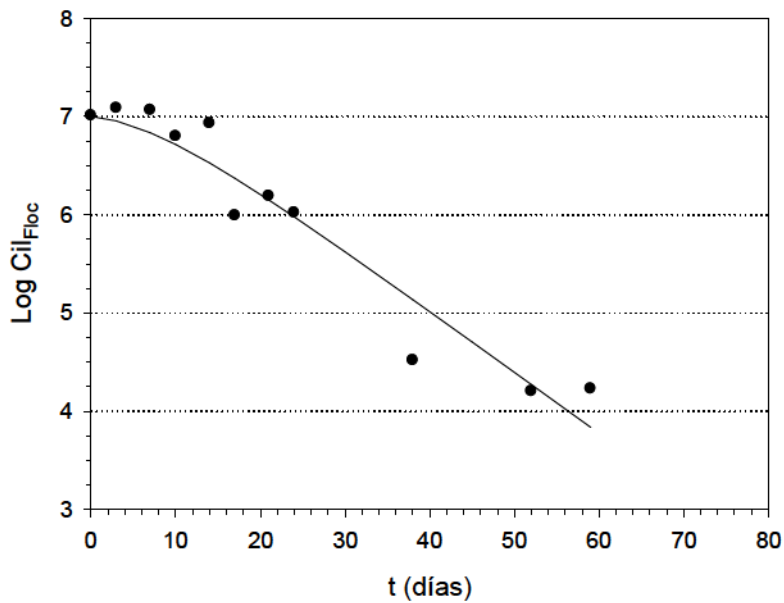


Fig. 7.2. Abundancia de protozoos ciliados asociados a los flóculos microbianos en función del tiempo de operación del reactor con alta relación molar Fe:P: 1.9-2.3:1. (●) Datos experimentales. (—) Curva estimada mediante la Ec. (7.14).

Para las condiciones iniciales, $Q_0 = 3.43$ L/día y $Fe_0 = 0.173$ g/L, correspondiente a la relación $Fe:P = 1.9-2.3:1$, se estimó una disminución de un orden de magnitud en la abundancia de ciliados asociados a los flóculos microbianos luego de 24 días de adición continua de cloruro férrico (Fig. 7.2). En esta situación es recomendable reducir la dosis de $Fe(III)$, pues el mantenimiento de la dosis inicial durante tiempos de tratamiento largos (del orden de 60 días) causó un deterioro evidente en el funcionamiento del sistema.

7.5.1.3 Verificación del modelo matemático

El modelo matemático fue verificado a través de un estudio experimental realizado a escala de laboratorio bajo condiciones operativas adecuadas. El reactor fue alimentado con un modelo de efluente de industria láctea (previamente descrito) a temperatura = $17-21^\circ C$ y un caudal de alimentación del agua residual de $0,06$ L/h. El tiempo de residencia hidráulica fue de 63 hs; la edad de los lodos fue de 21 días. El reactor se operó con un período de control sin adición de $FeCl_3$; luego se agregaba en forma continua el $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ($0,75$ g Fe/L , $13,43$ mM) al tanque de aireación para lograr una relación molar de $Fe:P = 1,5-1,9:1$. Las condiciones operativas fueron: $Q_0 = 1,71$ L/día, $Q_{Fe} = 0,27$ L/día, $Q_F = 1,44$ L/día, $Fe_0 = 0,119$ g/L, $Q_E = 1,71$ L/día, $Q_W = 0,18$ L/día.

El sistema exhibió un buen desempeño a través del período de tratamiento químico, resultando una remoción de P soluble y P total mayor que 98% y 96% respectivamente. La concentración de Fe_{part} en el efluente final varió entre $1,25$ y $5,0$ mg/L y la concentración correspondiente al P_{part} varió entre $0,25$ y $1,75$ mg/L. La concentración de los sólidos suspendidos fijos del reactor se incrementó gradualmente hasta valores mayores que $2,3$ g/L, luego de 40 días de aplicación de $Fe(III)$. La Ec. (7.12) fue ajustada satisfactoriamente a los datos experimentales por medio de una regresión no lineal durante el período del tratamiento químico. Cada punto experimental correspondió al promedio de medidas realizadas por duplicado. Fueron determinados los siguientes parámetros: $k' = 53,870$ día⁻¹ ($SD = 2,418$ día⁻¹) y $L = 3,107$ día ($SD = 0,645$ día) (Fig. 7.3). El valor de k_1 estimado por la Ec. (7.8) fue = $71,59$ día⁻¹. Para las condiciones operativas aplicadas, pudo estimarse un incremento en la concentración de los SSF_T desde aproximadamente $0,30$ g/L (período de control) a $2,15$ g/L después de 40 días de aplicación del cloruro férrico (Fig. 7.3).

Debe destacarse que este valor estuvo por debajo de la concentración umbral de SSF que el sistema puede tolerar sin resultar afectado negativamente el desempeño del reactor. De este modo, las dosis de Fe(III) aplicadas no cambiaron la calidad del sistema biológico y de acuerdo a esta situación la densidad de los organismos de la microfauna asociados a los flóculos de lodos activados permaneció relativamente constante (Fig. 7.4).

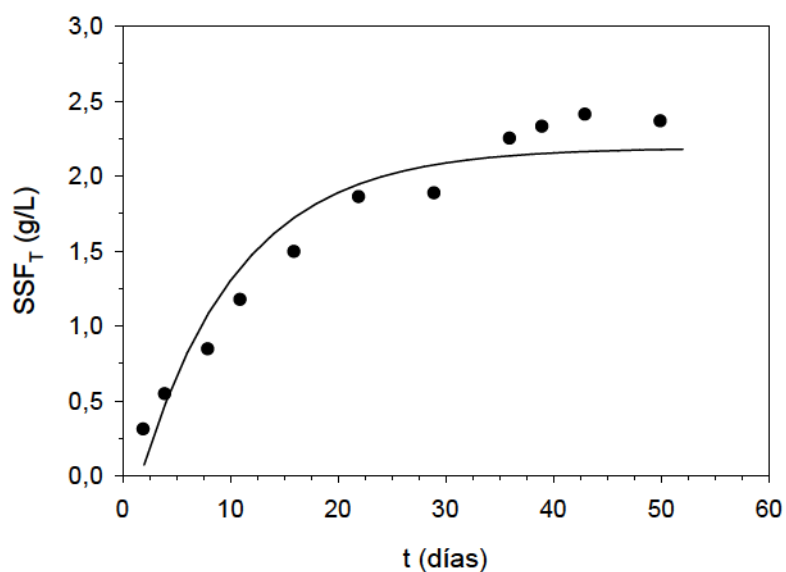


Fig. 7.3. Concentración de sólidos suspendidos fijos totales del tanque de aireación (SSF_T, g/L) en función del tiempo de operación del reactor con una relación molar Fe:P óptima 1,5-1,9:1. (●) Datos experimentales. (—) Curva estimada mediante la Ec. (7.12).

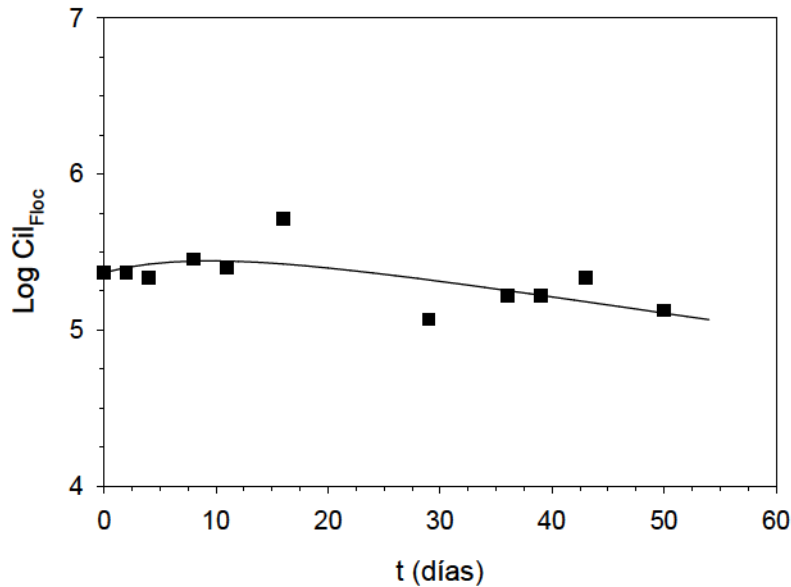


Fig. 7.4 Protozoos ciliados asociados a los flóculos microbianos en función del tiempo de operación del reactor con una relación molar Fe:P óptima 1,5-1,9:1. (■) Datos experimentales. (—) Curva estimada mediante la Ec. (7.14).

Los protozoos ciliados asociados con los flóculos microbianos disminuyeron levemente después de aproximadamente 30 días de tratamiento químico. La Ec. (7.14) fue ajustada satisfactoriamente a los datos experimentales por regresión no lineal, resultando los siguientes parámetros: $k_2 = 0,803 \text{ día}^{-1}$ (D.S= $0,438 \text{ día}^{-1}$), $k_3 = 0,350 \text{ L}/(\text{g SSF}_T \text{ día})$ (D.S= $0,202 \text{ L}/(\text{gSSF}_T \text{ día})$). Cada punto experimental correspondió al promedio de medidas realizadas por duplicado. Aplicando la Ec. (7.14) se pudo estimar una disminución de protozoos ciliados asociados a los flóculos microbianos de apenas 0,15 unidades logarítmicas, luego de 40 días de adición continua de Fe(III) (Fig. 7.4).

7.6 Conclusiones del Capítulo

El modelo matemático que se ha desarrollado permitió determinar la concentración de sólidos suspendidos fijos del reactor de lodos activados en función del tiempo de aplicación de Fe(III), considerando el caudal de purga de los lodos y la cantidad de cloruro férrico que ingresa al sistema. Pudo determinarse que una vez que

se alcanza una concentración umbral de sólidos inorgánicos, el reactor sufre un deterioro significativo en su eficiencia.

A su vez, dicho modelo permitió vincular el decaimiento de los protozoos ciliados asociados a los flóculos microbianos con el incremento progresivo del contenido de sólidos inorgánicos del sistema. Se estimó que la disminución de un orden de magnitud en la abundancia de dicho grupo de organismos es indicativa de una sobrecarga del coagulante metálico.

El modelo matemático propuesto permitió detectar de manera rápida y objetiva condiciones de aplicación excesiva de cloruro férrico en reactores de lodos activados operados con precipitación simultánea de fósforo. Esto permite ajustar tempranamente la dosis de Fe(III) a fin de evitar un deterioro del funcionamiento del sistema que puede ser causado por sobre-dosificación del agente coagulante.

CAPITULO 8

CONCLUSIONES FINALES

En el presente trabajo de tesis se analizó el efecto de diferentes factores operativos y físico-químicos sobre el proceso de remoción de ortofosfato usando cloruro férrico como agente coagulante en sistemas de tratamiento biológico de efluentes por lodos activados.

En sistemas batch se analizó el efecto de la presencia de lodos activados, pH, alcalinidad y relación molar inicial Fe:P sobre la precipitación de ortofosfato usando dicho coagulante. Se determinó que la presencia de biomasa no afectó el proceso de precipitación de ortofosfato; no obstante, la adición del coagulante causó un descenso del pH hasta valores inferiores a 3,0, no compatibles con la actividad metabólica normal de los lodos activados. Se encontró que una relación molar inicial Fe:P= 1,9 logró una remoción de ortofosfato mayor que $97 \pm 2\%$, lográndose mantener los niveles de pH mayores que 6,2, compatibles con la actividad microbiana, si se adiciona 1g/L de NaHCO_3 (12 mM) al efluente que va a ser tratado con el coagulante.

En sistemas batch se determinó mediante balances de materia la ocurrencia de co-precipitación de $\text{FePO}_4(\text{s})$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ para el rango de pH estudiado (5,0-9,0). Se encontró que a bajos valores de pH, comprendidos entre 5,0 y 6,0, se logran las máximas eficiencias de remoción de ortofosfato por precipitación química con cloruro férrico. Sin embargo, bajo estas condiciones se incrementó la solubilidad del Fe(III) afectando la calidad del efluente tratado. Condiciones de pH relativamente altas favorecieron la formación de hidróxido férrico, situación que debe ser evitada ya que implica un consumo excesivo de coagulante y una mayor generación de barros químicos incrementando los costos de tratamiento.

Se determinó que relaciones molares Fe:P comprendidas entre 1,5 y 2,0 y condiciones de pH cercanas a la neutralidad resultaron óptimas para lograr adecuada remoción de ortofosfato, con eficiencia aceptable del cloruro férrico como agente

precipitante de fósforo y generando muy bajas concentraciones de Fe(III) soluble, lo cual permitiría cumplir con las normativas ambientales de descarga.

En sistemas batch también se analizó el proceso global de remoción de fósforo, incluyendo la precipitación de ortofosfato y la sedimentación posterior de los complejos químicos formados, resultando las siguientes condiciones óptimas: pH comprendido entre 5,0 y 6,0 y un tiempo de sedimentación de 2 hs. Sin embargo, considerando la elevada solubilidad del Fe(III) bajo condiciones de pH relativamente bajas es conveniente ajustar el mismo a valores cercanos a la neutralidad.

La presencia de biomasa mejoró la remoción de P debido a que favoreció la sedimentación de partículas coloidales conteniendo Fe o Fe-P, formadas durante la precipitación de ortofosfato.

A valores de pH relativamente bajos (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 grupos con carga negativa de los polímeros de la biomasa. Este fenómeno dio lugar a la formación de flóculos de mayor tamaño con mejores propiedades de sedimentación respecto al sistema sin biomasa. A $\text{pH} \geq 7$, los coloides conteniendo Fe o Fe-P presentan carga superficial negativa, de manera que la desestabilización por neutralización de carga con aniones fosfato o células bacterianas no resulta favorecida resultando menor eficiencia de remoción de ortofosfato y complejos Fe-P. A pH alcalino, se propone que el proceso de floculación por barrido habría conducido a la formación de flóculos mixtos de gran tamaño (integrados por precipitados químicos y agregados microbianos) facilitando la separación conjunta de la biomasa y los precipitados conteniendo Fe-P por sedimentación gravitacional.

Se propuso una ecuación que permitió estimar la concentración de Fe particulado en función del tiempo de sedimentación bajo las diferentes condiciones de pH. Se determinó que en presencia de biomasa, la velocidad de sedimentación de Fe particulado 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. La ecuación propuesta permitió determinar que a $\text{pH} = 6.0$ 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%. 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.

En ensayos realizados en sistemas continuos de lodos activados a escala laboratorio se encontró que una relación molar Fe:P= 1,9-2,3:1 aplicada en el tanque de aireación actuó como carga shock, logrando una rápida remoción de ortofosfato (96–98%) así como un control efectivo del bulking filamentoso. Sin embargo, se requirió un tiempo de respuesta de al menos 0,75 tiempos de residencia celular (θ_c) para facilitar la agregación de las partículas con Fe-P y su incorporación a la biomasa, mejorando el proceso de separación sólido-líquido en el sedimentador secundario. La remoción de P total alcanzada fue mayor al 90%. Se observó que el mantenimiento de dichas dosis durante un período prolongado ($3 \theta_c$) produjo un marcado deterioro en la calidad del efluente final, indicando condiciones de sobrecarga de Fe(III). Se concluyó que una vez alcanzado el nivel deseado de fósforo soluble se debería reducir la dosis hasta Fe:P= 1,5-1,9:1, ya que las mismas resultaron apropiadas para obtener un efluente final de calidad aceptable en términos de remoción de SST, DQO, P soluble, P total y Fe.

Se determinó que la concentración de sólidos suspendidos fijos del tanque de aireación constituye un parámetro clave para el control del proceso de precipitación simultánea de fósforo por medio de coagulantes metálicos.

La aplicación de agentes coagulantes a plantas de lodos activados debe considerar no solamente los parámetros físico-químicos sino también el efecto tóxico sobre la comunidad microbiana. El análisis periódico de la densidad total, densidad de ciliados y abundancia relativa de grupos morfológico-funcionales de la comunidad de la microfauna permitió monitorear el efecto tóxico progresivo del coagulante sobre el sistema biológico del reactor de lodos activados a escala laboratorio. Los ciliados móviles de fondo constituyeron el grupo más sensible a cambios en la calidad ambiental del sistema, el cual estuvo determinado por el enriquecimiento de los lodos con sólidos inertes aportados por el coagulante y sus productos de precipitación química. Este grupo de organismos podría ser utilizado como indicador biológico de condiciones de sobrecarga de Fe(III) en una

etapa temprana de sistemas de lodos activados con precipitación simultánea de P mediante cloruro férrico.

La aplicación de índices biológicos (índice de diversidad de Shannon- Wiener e índice biótico de los lodos) permitieron predecir tempranamente una disminución del desempeño del reactor debido al agregado de cloruro férrico. El carácter predictivo de estos índices permitiría corregir rápidamente las dosis de Fe(III) a fin de evitar un deterioro del sistema por sobre-dosificación del coagulante.

El monitoreo periódico de la densidad de ciliados móviles de fondo y la aplicación de índices biológicos constituyen herramientas adecuadas para el control del proceso de lodos activados operado con precipitación simultánea de fósforo mediante cloruro férrico. Un análisis basado en parámetros biológicos conjuntamente con la determinación de los parámetros físico-químicos de rutina permitiría monitorear de manera adecuada y confiable el desempeño y la calidad del efluente final de tales sistemas.

Finalmente se propuso un modelo matemático que permitió determinar la concentración de sólidos suspendidos fijos del reactor de lodos activados en función del tiempo de aplicación de Fe(III), considerando el caudal de purga de los lodos y la cantidad de cloruro férrico que ingresa al sistema. Pudo determinarse que una vez que se alcanza una concentración umbral de sólidos inorgánicos, el reactor sufre un deterioro significativo en su eficiencia. A su vez, dicho modelo permitió vincular el decaimiento de los protozoos ciliados asociados a los flóculos microbianos con el incremento progresivo del contenido de sólidos inorgánicos del sistema. Se estimó que la disminución de un orden de magnitud en la abundancia de dicho grupo de organismos es indicativa de una sobrecarga del coagulante metálico.

El modelo matemático propuesto constituye un método complementario al uso de los índices biológicos. La aplicación simultánea de ambas herramientas de monitoreo podría asegurar un control satisfactorio de la remoción química de fósforo en la etapa de tratamiento secundario de efluentes. Este enfoque podría evitar situaciones indeseables causadas por dosificación excesiva de coagulantes.

BIBLIOGRAFÍA

Amuda O.S., Amoo I.A. (2007) Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.* 141, 778-783.

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.

Botkin D.B., Keller E.A. (2000) Environmental science: Earth as a living planet. Third Edition. John Wiley & Sons, INC. N.Y.

Buchan L. (1984). Microbiological Aspects, in Theory, Design and Operation of Nutrient Removal Activated Sludge Processes, H.N.S. Wiechers et al., eds., Chapter Nine. Water Research Commission, Pretoria, South Africa.

Buckman H.O., Brady N.C. (1972) The Nature and Properties of Soils, 7th edn. Macmillan, New York.

Burgess J.E., Mayhew M.E., Stephenson T., Clark T.A. (2002) Assessment of microbial populations in activated sludge using an organism diversity index. *J. Chart. Inst. Water E.* 16, 40–45.

Cairns Jr. J., Pratt J.R. (1987) Ecotoxicological effect indices: a rapidly evolving system. *Water Sci. Technol.* 19, 1–12.

Chomczyńska M., Montusiewicz A., Malicki J., Łagód G. (2009). Application of saprobes for bioindication of wastewater quality. *Environ. Eng. Sci.* 26, 289-295.

Clark T., Stephenson T. (1998). Effects of chemical addition on aerobic biological treatment of municipal wastewater. *Environ. Technol.* 19, 579-590.

Clark T., Stephenson T. (1999) Development of a jar testing protocol for chemical phosphorus removal in activated sludge using statistical experimental design. *Water res.* 33, 1730-1734.

Clark T., Burgess J.E., Stephenson T., Arnold-Smith A.K. (2000) The Influence of iron-based co-precipitants on activated sludge biomass. *Process Saf. Environ. Prot.* 78, 405-410.

Resolution 336/2003, Autoridad del agua, Provincia de Buenos Aires, Argentina, 2003.

Conzonno V.H. (2009) Limnología Química. 1^{era} edición. Editorial de La Universidad Nacional de La Plata.

Cooper P.F., Day M., Thomas V. (1994) Process options for phosphorus and nitrogen removal from wastewater. *J. Inst. Water Environ. Manage* 8, 84-92.

CSD (1997) Comprehensive Assessment of the Freshwater Resources of the World. Report of the Secretary-General. United Nations Economics and Social Council.

Curds C.R., Cockburn A. (1970) Protozoa in biological sewage treatment processes I. A survey of the protozoa fauna of British percolating filters and activated sludge plants. *Water Res.* 4, 225-236.

Danalewich J.R., Papagiannis T.G., Belyea R.L., Tumbleson M.E., Raskin L. (1998) Characterization of dairy waste streams current treatment practices, and potential for biological nutrient removal. *Wat. Res.* 32, 3555-3568.

Deneux-Mustin S., Lartiges B.S., Villemin G., Thomas F., Yvon J., Bersillon J.L., Snidaro D. (2001) Ferric chloride and lime conditioning of activated sludges: An electron microscopic study on resin-embedded samples. *Water Res.* 35, 3018-3024.

De Haas D.W., Wentzel M.C., Ekama G.A. (2000) The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess phosphate removal. Part 1: Literature review. *Water SA* 26, 439-452.

Eikelboom D.H., Grovenstein J. (1998) Control of bulking in a full scale plant by addition of talc (PE 8418). *Water Sci. Tech.* 37, 297-301.

El Samrani A.G., Lartiges B.S., Montargès-Pelletier E., Kazpard V., Barrès O., Ghanbaja J. (2004) Clarification of municipal sewage with ferric chloride: the nature of coagulant species. *Water Res.* 38, 756–768.

Feely, R.A., Massoth, G.J., Baker, E.T., Cowen, J.P., Lamb, M.F. y Kroglund, K.A. (1990) The effect of hydrothermal process on midwater phosphorus distributions in the Northeast Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.* 96, 305-318.

Follmi K.B. (1996) The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth-Sci. Rev.* 40, 55-124.

Forsberg, C., Ryding, S.O. (1980). Eutrophication parameters and trophic state indices in 30 Swedish waste receiving lakes. *Archiv fur Hydrobiologie* 89, 189-207.

Froelich P.N., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R. y Devries, T. (1982) The marine phosphorus cycle. *Amer. J. Sci.* 282, 474-511.

Frossard E., Brossard M., Hedley M.J., Metherell A. (1995) Reactions controlling the cycling of P in soils. In *Scope 54, Phosphorus in the global environment. Transfers, cycles and management* (ed. Tiessen, H.), Wiley J. and Sons Ltd., Chichester, pp. 107-137.

Gillberg L., Nilsson D., Akesson M. (1996) The influence of pH when precipitating orthophosphate with aluminum and iron salts. In: *Chemical Water and Wastewater Treatment IV, Proceeding of the 7th Gothenburg Symposium, 1996*. Hahn H.H., Hoffmann E., Odegaard H. (Eds.). Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 95-105.

Giorgi A. (2000) Costo de la contaminación del río Luján. *CIENCIA – UNLU* 2, 42 – 47.

Greenberg A.E., Levin G., Kauffman W.J. (1955) The effect of phosphorus removal on the activated sludge process. *Sewage Ind. Wastes* 27, 227.

Grobbelaar J.U., House W.A (1995) Phosphorus as a limiting resource in inland waters; interactions with nitrogen. In SCOPE 54, Phosphorus in the global environment. Transfers, cycles and management (ed. Tiessen, H.), Wiley, J. and Sons Ltd., Chichester, 255-273.

Güde H. (1979) Grazing by protozoa as selection factor for activated sludge bacteria. *Microb. Ecol.* 5, 225-237.

Hamdani A., Mountadar M., Assobhei O. (2005) Comparative study of the efficacy of three coagulants in treating dairy factory waste water. *Int. J. Dairy Technol.* 58, 83-88.

He Q.H., Leppard G.G., Paige C.R., Snodgrass W.J. (1996) Transmission electron microscopy of a phosphate effect on the colloid structure of iron hydroxide. *Water Res.* 30, 1345-1352.

Henze M., Harremoës P., Jansen J.C., Arvin E. (2002). Wastewater treatment (3rd Ed.) Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York.

Horne A.J., Goldman C.R. (1994). Limnology. McGraw-Hill, Inc., New York.

Howarth R.W., Jensen H.S., Marino R., Postman H. (1995). Transport to and processing of P in near-shore and oceanic waters. In SCOPE 54, Phosphorus in the global environment. Transfers, cycles and management (ed. Tiessen, H.), Wiley, J. and Sons Ltd., Chichester, 323-345.

Hu Z.R., Wentzel M.C., Ekama G.A. (2003) Modelling biological nutrient removal activated sludge systems—a review. *Water Res.* 37, 3430–3444.

Jenkins D., Richard M. G., Daigger G. T. (1993) Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming. 2nd Edition. Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Michigan.

Klimowicz H. (1970) Microfauna of activated sludge. Part I. Assemblage of microfauna in laboratory models of activated sludge. *Acta Hydrobiol.* 12, 357-376.

Kolkwitz R., Marsson M. (1909) Ökologie der tierischen Saprobien. Beiträge zur Lehre von der biologische Gewässerbeurteilung. *Int. Rev. Hydrobiol.* 2, 126-152.

Łagod G., Malicki J., Chomczyńska M., Montusiewicz A. (2007) Interpretation of the results of wastewater quality biomonitoring using saprobes. *Environ. Eng. Sci.* 24, 873–879.

Li J. (2005) Effects of Fe(III) on floc characteristics of activated sludge. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80, 313–319.

Lind C.B. (1998) Phosphorus inactivation in wastewater treatment: biological and chemical strategies. *Water Eng. Manag.* 145, 18-21.

Liu W.T., Linning K.D., Nakamura K., Mino T., Matsuo T., Fomey L.J. (2000) Microbial community changes in biological phosphate- removal systems on altering sludge phosphorus content. *Microbiology –UK* 146, 1099-1107.

Luedecke C., Hermanowicz S.H., Jenkins D. (1989) Precipitation of ferric phosphate in activated sludge: a chemical model and its verification. *Water Sci. Technol.* 21, 325–337.

Madoni P. (1986) Protozoa in waste treatment systems. In perspectives in microbial ecology (Edited by Megusar F. and Gantar M.), pp. 86-90. Slovene Society of Microbiologists, Ljubljana.

Madoni P. (1994) A sludge biotic index (SBI) for the evaluation of the biological performance of activated sludge plants based on the microfauna analysis. *Water Res.* 28, 67-75.

Madoni P., Davoli D., Gibin G. (2000) Survey of filamentous microorganisms from bulking and foaming activated-sludge plants in Italy. *Water Res.* 34, 1767-1772.

Madoni P., Braghiroli S. (2007) Changes in the ciliate assemblage along a fluvial system related to physical, chemical and geomorphological characteristics. *Eur. J. Protistol.* 43, 67–75.

Meers E., Rousseau D.P.L., Lesage E., Demeersseman E., Tack F.M.G., (2006) Physicochemical P removal from the liquid fraction of pig manure as an intermediary step in manure processing. *Water Air Soil Pollut.* 169, 317–330.

Metcalf, Eddy (2003) *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*, fourth ed., McGraw-Hill, New York.

Meybeck M. (1993) C, N, P and S in rivers: from sources to global inputs. In *Interactions of C, N, P and S Biochemical Cycles and Global Change* (eds. Wollast R., Mackenzie F.T. and Chou L.), NATO ASI Series, 14, Springer, Berlin, pp. 163-193.

Mino T., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (1998) Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process. *Water Res.* 32, 3193-3207.

Morse G.K., Brett S.W., Guy J.A., Lester J.N. (1998) Review: phosphorus removal and recovery technologies. *Sci. Total Environ.* 212, 69-81.

Nicolau A., Mota M., Lima N. (2007). Microfauna as indicator of copper, zinc, and cycloheximide in activated sludge processes. *Environ. Eng. Sci.* 24, 434-445.

Orozco Barrenetxea C., Pérez Serrano A., González Delgado Ma. N., Rodríguez Vidal F.J. y Alfayate Blanco J.M. (2002) *Contaminación ambiental. Una visión desde la química*. Ed Thomson Paraninfo S.A., Madrid, España.

Patterson D.J. (1996). *Free-Living Freshwater Protozoa: A Colour Guide*, Manson Publishing Ltd., London.

Pérez B. (2002) Caracterización ambiental del recurso hídrico receptor y área de influencia como base de futuras obras de saneamiento en el área central del golfo San Jorge, Argentina. Parte 1. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental* 61, 47-52.

Prat N., Muñoz. I. Gonzalez G., Millet X. (1986). Comparación crítica de dos índices de calidad de aguas: ISQUA y BIL. *Tecnología del agua.* 31, 33-49.

Rabinowitz B., Marais GvR (1980). Chemical and biological phosphorus removal in the activated sludge process. Research Report No. W32, Univ. of Cape Town, Dept. of Civil Eng., March 1980.

Ratsak C.H., Kooi B.W., van Verseveld H.W. (1994) Biomass reduction and mineralization increase due to the ciliate *Tetrahymena pyriformis* grazing on the bacterium *Pseudomonas fluorescens*. *Water Sci. Technol.* 29, 119-128.

Ratsak C.H., Maarsen K.A., Kooijman A.L.M. (1996) Effects of protozoa on carbon mineralization in activated sludges. *Water Res.* 30, 1-12.

Recht H.L., Ghassemi M. (1971) Phosphate Precipitation with Ferrous Iron. U.S. Environmental Protection Agency. Washington, DC. U.S.

Rodríguez A., Avena M., Rodríguez M.I., Cossavella A., Oroná C., Del olmo S., Larrosa N., Bazán R., Corral M. (2002) Estimación de aportes de nutrientes de fósforo a los embalses San Roque y Los Molinos en Córdoba, Argentina, e implicancias en su gestión. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental* 60, 45-51.

Stephens H.M., Neethling J.B., Benisch M., Gu A.Z., Stensel H.D. (2004) Comprehensive analysis of full-scale enhanced biological phosphorus removal facilities. In: Water Environment Federation 77th Annual Conference and Exhibition, New Orleans, LA, USA.

Szabó A., Tackács I., Murthy S., Daigger, G.T., Licskó I., Smith S. (2008). Significance of design and operational variables in chemical phosphorus removal. *Water Res.* 42, 407-416.

Takács I., Murthy S., Smith S., Mc Grath M. (2006). Chemical phosphorus removal to extremely low levels: experience of two plants in the Washington, DC area. *Water Sci. Technol.* 53, 21-28.

Tchobanoglous G., Burton F.I. (1991) *Wastewater Engineering*, 3rd edn. McGraw-Hill, Inc., New York.

Thistleton J., Berry T.-A., Pearce P.S., Parsons A. (2002) Mechanisms of chemical phosphorus removal II. Iron (III) salts. *Process. Saf. Environ...: T.I. Chem. Eng. Part B* 80, 265–269.

Wang Y., Han T., Xu Z., Bao G., Zhu T. (2005) Optimization of phosphorus removal from secondary effluent using simplex method in Tianjin, China. *J. Hazard. Mater.* 121, 183-186.

Wanner J. (1994) Activated sludge bulking and foaming control. Technomic Publishing Company, Inc., USA.

Warren L.A., Ferris F.G. (1998). Continuum between sorption and precipitation of Fe(III) on microbial surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2331–2337.

Wentzel M.C. (1990) “Phosphorous removal from sewage in activated sludge systems”. Seminar of Association of Water Treatment Personnel. Western Cape Group.

Wiechers H.N.S. (1987) Guidelines for chemical phosphate removal from municipal waste waters, Water Research Commission, Pretoria.

Winkler M.A. (1999) Tratamiento biológico de aguas de desecho. Limusa S.A., Grupo Noriega Editores, México D.F.

Woodiwiss F.S. (1964) The biological system of stream classification used by the Trent river board. *Chem. industry* 14, 443-447.

Yeoman S., Stephenson T., Lester J.N., Perry R. (1988) The removal of phosphorus during wastewater treatment: a review. *Environ. Pollut.* 49, 183–233.