



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral

***Desarrollo de tecnologías basadas en la remoción
de fósforo para recuperación de lagunas pampeanas
eutrofizadas***

***Tesista
Elisio Santiago***

***Director
Dr. Andrinolo Darío***

***Codirector
Dr. Bressa Sergio Patricio***

Año

2017

Agradecimientos

Agradezco profundamente a cada uno y cada una de las personas que de alguna manera u otra hicieron posible este trabajo. Amigas y amigos que ofrecieron solidaria y amistosamente esfuerzo y tiempo para colaborar. Solo espero haber podido retribuir la dedicación que tuvieron conmigo. La amistad y los recuerdos compartidos también serán reflejo de ello.

A la Educación Pública que me formó, al apoyo del CONICET y la CIC que me permitieron trabajar y formarme como científico.

A Marita, a Flor, a Darío, a Leo, a Paqui, a “los tóxicos”, mi hermano, y mi familia.

A Barby, Kari, Ita, Dani E., Male... Y muy especial a Ale, que fue quien me acompaña y apoya en esta etapa de mi vida.

Agradezco también a los muchos compañeros y compañeras que construyen día a día con una mirada crítica al propio quehacer cotidiano, que participan y ponen mucho esfuerzo para sostener, revalorizar y recrear la institucionalidad pública.

Por una ciencia creativa y transformadora de la misma ciencia... para los problemas regionales y necesidades comunes.

Índice

<i>Presentación</i>	Pág. 09
Metodología analítica y estadística	Pág. 13
 <i>Capítulo 1</i>	
<i>Eutrofización de lagunas pampeanas: estrategias de recuperación</i>	Pág. 17
1. Lagunas Pampeanas	Pág. 18
1.1. Ecología de lagos poco profundos	Pág. 20
1.1.1. Lagunas claras y turbias	Pág. 23
2. Eutrofización	Pág. 25
2.1. Nutrientes y biomasa	Pág. 26
2.1.1. Distribución de fósforo ambiental	Pág. 29
2.1.2. Carga interna	Pág. 30
2.2. Eutrofización de lagunas Pampeanas	Pág. 31
2.2.1. Otros factores	Pág. 35
2.2.2. Presente y pasado de las lagunas pampeanas	Pág. 37
3. Cianobacterias y eutrofización	Pág. 38
3.1. El fósforo como nutriente limitante de los florecimientos cianobacterianos	Pág. 40
3.2. Alcalinidad y pH	Pág. 41
4. ¿Restaurar, remediar, mitigar o rehabilitar?	Pág. 41
5. Metodologías existentes de recuperación de lagos eutrofizados	Pág. 45
6. Lineamientos conceptuales para recuperación	

de lagunas pampeanas eutrofizadas	Pág. 50
6.1. Sistema Hídrico Renal para recuperación	
de lagunas pampeanas	Pág. 52
6.1.1. Dimensionamiento del SHR	Pág. 57
6.1.2. Unidades de proceso para implementación	
de FeCl ₃ en un SHR	Pág. 58
<i>Capítulo 2</i>	
<i>Remoción de fósforo con FeCl₃</i>	Pág. 61
Parte 1	Pág. 61
Remoción de fósforo en aguas sintéticas	Pág. 61
1.1. Naturaleza de los precipitados	Pág. 62
1.2. Mecanismos de remoción	Pág. 64
1.3. Materiales y métodos	Pág. 68
1.4. Resultados y discusión	Pág. 69
1.4.1. Efecto del pH y la relación Fe/P	Pág. 69
1.4.1.1. Relaciones Fe/P bajas	Pág. 69
1.4.1.2. Relaciones Fe/P altas	Pág. 71
1.4.1.3. Dinámica de la transicionalidad	Pág. 74
1.4.2. Efecto del fósforo inicial	Pág. 76
1.4.3. Efecto del pH inicial	Pág. 78
1.4.4. Efecto del método de separación de precipitados	Pág. 83
1.4.5. Forma gaussiana en sistemas complejos y simples	Pág. 85
1.5 Conclusiones	Pág. 87
Parte 2	Pág. 90
1. Remoción de fósforo en aguas naturales	Pág. 90
1.1. Materiales y métodos	Pág. 94
1.1.1. Ensayos exploratorios	Pág. 94
1.1.1.1. Transición entre muestras sintéticas a compleja	Pág. 94
1.1.1.2. Efecto del material en suspensión	Pág. 95
1.1.2. Determinación de dosis mínima	Pág. 95
1.1.3. Efecto de la DQO soluble	Pág. 95
1.1.4. Efecto del Tiempo	Pág. 95

1.2. Resultados y discusión	Pág. 96
1.2.1. Ensayos exploratorios	Pág. 96
1.2.1.1. Transición entre muestras sintéticas a complejas	Pág. 96
1.2.1.2. Efecto del particulado	Pág. 98
1.2.1.3. Conclusiones parciales de ensayos exploratorios	Pág. 101
1.2.2. Efecto del pH en la dosis mínima	Pág. 101
1.2.3. Efecto de la DQO soluble	Pág. 104
1.2.4. Efecto del tiempo	Pág. 109
1.2.5. Conclusiones	Pág. 111

Capítulo 3

Desarrollo tecnológico de un Sistema hídrico renal SHR para recuperación de lagunas.....

Pág. 115

1. Construcción y prueba de SHR en la Laguna del Zoológico de La Plata	Pág. 115
1.1. Desarrollo tecnológico	Pág. 115
1.2. Coagulación/floculación	Pág. 118
1.3. Variables tecnológicas de CF	Pág. 119
1.4. Sistemas de remoción de flóculos	Pág. 123
1.5. Sedimentación	Pág. 124
1.6. Filtración	Pág. 125
2. Metodología	Pág. 127
2.1. Elección de floculante	Pág. 127
2.2. Determinación de dosis de floculante polimérico	Pág. 128
2.3. Caracterización del SHR	Pág. 129
2.4. Ensayos cortos de funcionamiento del SHR	Pág. 130
3. Resultados y discusión	Pág. 131
3.1. Selección de floculante y determinación de dosis	Pág. 131
3.1.1. Efecto de la escala	Pág. 133
3.1.2. Determinación de dosis de floculante aniónico	Pág. 134
3.2. Construcción del SHR. Especificaciones técnicas y dimensiones	Pág. 137

3.2.1. Alimentación.....	Pág. 138
3.2.2. Dosificación y mezcla.....	Pág. 139
3.2.3. Remoción de lodos.....	Pág. 143
3.2.3.1. Sedimentación.....	Pág. 143
3.2.3.2. Filtración.....	Pág. 144
3.2.3.3. Humedal de corrección y control.....	Pág. 146
3.2.4. Ensayos cortos de funcionamiento continuo.....	Pág. 147
3.2.4.1. Influencia de la dosis de FeCl ₃	Pág. 154
3.2.4.2. Decantador.....	Pág. 155
3.2.4.3. Filtros.....	Pág. 158
3.2.4.4. Distribución de lodos en el sistema.....	Pág. 160
3.2.4.5. pH, conductividad y cloruros.....	Pág. 160
4. Conclusiones.....	Pág. 162

Capítulo 4

<i>Mejoramiento de etapas de remoción de lodos</i>	Pág. 165
1. Sedimentación de partículas floculentas.....	Pág. 165
1.1. Alternativas tecnológicas de sedimentación.....	Pág. 167
1.2. Sedimentadores de contacto.....	Pág. 168
1.3. Sedimentadores laminares.....	Pág. 169
2. Filtros.....	Pág. 170
3. Metodología.....	Pág. 171
3.1. Diseño de un sedimentador laminar.....	Pág. 171
3.2. Mejoramiento de sistema de filtrado.....	Pág. 172
4. Resultados.....	Pág. 173
4.1. Módulos simples.....	Pág. 173
4.1.1. Alternativa A).....	Pág. 174
4.1.2. Alternativa B).....	Pág. 178
4.1.3. Diseño óptimo.....	Pág. 182
4.2. Módulos mixtos.....	Pág. 183
4.2.1. Distribución de flujos en las secciones.....	Pág. 184
4.2.2. Determinación de ángulo óptimo de inclinación.....	Pág. 184
4.3. Selección de alternativa.....	Pág. 186

4.3.1. Eficiencia en separación.....	Pág. 186
4.3.2. Análisis de costo.....	Pág. 187
4.3.3. Mejoramiento de alimentación.....	Pág. 188
4.3.4. Ensayo corto de prueba de decantador laminar.....	Pág. 189
5. Optimización de filtros.....	Pág. 190
6. Conclusiones.....	Pág. 192

Capítulo 5

<i>Implementación del SHR en la laguna del zoológico de La Plata</i>	Pág. 193
1. Metodología.....	Pág. 198
1.1. Monitoreo continuo.....	Pág. 198
1.2. Análisis hidrológico general y balance de fósforo.....	Pág. 199
1.2.1. Morfología.....	Pág. 199
1.2.2. Balance de nutrientes.....	Pág. 199
1.3. Aspectos ecológicos generales.....	Pág. 201
1.4. Ensayo de funcionamiento en continuo del SHR.....	Pág. 201
2. Resultados.....	Pág. 203
2.1. Parámetros morfológicos relevantes.....	Pág. 203
2.2. Balance de nutrientes.....	Pág. 204
2.2.1. Ingresos y egresos puntuales.....	Pág. 204
2.2.2. Fuentes difusas.....	Pág. 205
2.3. Clasificación de la laguna en estudio.....	Pág. 208
2.4. Funcionamiento del SHR.....	Pág. 210
2.4.1. Funcionamiento de las unidades de remoción de lodos.....	Pág. 215
2.4.1.1. Decantador.....	Pág. 215
2.4.1.2. Filtro.....	Pág. 217
2.4.1.3. Humedal.....	Pág. 218
2.4.2. Distribución de lodos en el SHR.....	Pág. 219
2.4.3. Distribución de fósforo en el SHR.....	Pág. 220
2.4.4. Efecto en la relación N/P.....	Pág. 224
2.4.5. Comparación con SHR inicial.....	Pág. 225
2.4.5.1. Decantador.....	Pág. 255

2.5. Efecto del SHR en la laguna.....	Pág. 227
2.5.1. Efectos locales.....	Pág. 228
2.5.1.1. Influencia del viento.....	Pág. 230
2.5.2. Efectos en el centro de la laguna.....	Pág. 234
2.5.2.1. Temperatura y conductividad.....	Pág. 242
2.5.3. Efecto en la concentración de Cloruros.....	Pág. 245
3. Conclusiones.....	Pág. 246

Capítulo 6

<i>Síntesis y discusión final</i>	Pág. 249
1. Sistema Hídrico Renal (SHR).....	Pág. 252
2. Mecanismos y vías de remoción de fósforo con FeCl ₃	Pág. 254
2.1. Rangos óptimos de pH y efecto de la DQO.....	Pág. 258
2.2. Importancia tecnológica.....	Pág. 259
2.3. Perspectivas en torno a los procesos y mecanismos de remoción de fósforo con FeCl ₃	Pág. 262
3. Desarrollo del Sistema Hídrico Renal (SHR).....	Pág. 262
3.1. Optimización del SHR.....	Pág. 264
3.2. Efectos producidos en la laguna.....	Pág. 265
3.3. Modificaciones y variantes tecnológicas.....	Pág. 267
3.4. Aportes tecnológicos del SHR.....	Pág. 269
3.4.1. Transición a escala.....	Pág. 271
3.5. Dificultades del sistema.....	Pág. 273
4. Perspectivas.....	Pág. 273
5. Conclusiones finales.....	Pág. 274
5. Reflexiones finales.....	Pág. 275

Anexos

Anexo 1 Sistema renal hídrico: diseño inicial.....	Pág. 277
Anexo 2 Sistema renal hídrico: modificado.....	Pág. 281
Anexo 2 Sistema renal hídrico: optimizado.....	Pág. 285

Bibliografía.....	Pág. 289
-------------------	----------

Presentación

El objetivo de la presente tesis es desarrollar e implementar un sistema tecnológico para recuperar lagunas pampeanas turbias, eutrofizadas, en estados claros, a partir de la implementación de un sistema tecnológico que use FeCl_3 para remover fósforo y turbidez. En este marco se propone profundizar sobre los procesos de remoción de fósforo soluble con FeCl_3 , en concentraciones de orden ambiental. Se propone un uso y refuncionalización de tecnologías tradicionales de tratamiento de aguas y potabilización para la elaboración de una propuesta acorde a la problemática, novedosa, económica y de fácil construcción y operación.

Se toma como modelo de estudio la laguna Pampa del Zoológico de La Plata, con el objetivo de construir e implementar el sistema desarrollado. A partir de ensayos a escala se plantea como objetivo central profundizar sobre las variables tecnológicas, hidrológicas y ecológicas que es necesario considerar para su implementación efectiva para remediar lagunas pampeanas eutrofizadas. La construcción del sistema e implementación fue posible con la colaboración de la empresa FAISAN, S.A. y el Zoológico de La Plata que permitió el trabajo en una de sus lagunas. La colaboración con ambas instituciones se formalizó a través de la firma de convenios con la Universidad con el objetivo de avanzar en los estudios realizados en la presente tesis. La mayoría de los trabajos fueron realizados en las

instalaciones del Programa Ambiental de Extensión Universitaria (PAEU) de la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP). También se dispuso de las instalaciones y equipamientos del Laboratorio de Toxicología y del Centro de Investigaciones Medio Ambientales (CIMA) de la misma unidad académica.

La problemática de eutrofización de lagunas pampeanas se comprende en el marco de las dinámicas propias de lagos poco profundos donde los estados tróficos de las lagunas eutrofizadas, que varían entre eutróficos-hipereutróficos desencadenan estados turbios característicos de las lagunas. Así como los niveles tróficos menores, es decir, las lagunas en su estado natural o recuperado, corresponden a estados claros. Existe un común denominador en la problemática de eutrofización de los cuerpos de agua, que son los niveles excesivos de nutrientes, en particular el fósforo. Las lagunas pampeanas, en función de sus características particulares incorporan otra variable de gran importancia que es la turbidez, y que sintetiza el conjunto de factores que hacen a la problemática, tanto el contenido de nutrientes (en estado particulado), como las propiedades fóticas que no permiten al ecosistema recuperar la diversidad biótica necesaria para recuperarse en estados claros permanentes.

En este sentido, en el capítulo 1 se profundiza en los diversos antecedentes de la problemática de eutrofización en cuerpos de agua en general y en lagunas pampeanas en particular. Además se desarrollan las distintas alternativas o metodologías existentes para abordar la problemática y en base a las mismas se desarrolla una estrategia de abordaje para lagunas pampeanas en base a tecnologías basadas en la remoción de fósforo, y turbidez, usando FeCl_3 . En el capítulo 2 se profundiza en el estudio de los procesos de remoción de fósforo soluble (ortofosfato) en concentraciones ambientales con FeCl_3 , proceso de alta complejidad y ampliamente estudiado para el tratamiento de efluentes principalmente (concentraciones de fósforo superiores a las ambientales) y con diversidad de consideraciones y resultados respecto de las variables, condiciones y procesos que gobiernan la remoción, que resultó necesario profundizar y esclarecer para nuestro sistema.

En el capítulo 3 y 4 se caracteriza, prueba y optimiza el sistema tecnológico construido a escala en la laguna del Zoológico de La Plata a fin de lograr que funcione durante tiempos que adquieran sentido para el proceso de recuperación de una laguna. Es así que en el capítulo 5 se desarrolla la implementación del sistema optimizado a fin de identificar los efectos del mismo en la laguna.

En el desarrollo de la presente tesis se consideran las siguientes hipótesis:

- Existe una matriz tecnológica ampliamente probada y utilizada a partir de la cual se pueden desarrollar sistemas simples y económicos de remoción de fósforo y turbidez para recuperación de lagunas pampeanas eutrofizadas.
- Es posible la implementación de tecnologías de coagulación/floculación a partir de la refuncionalización de materiales y equipos fácilmente disponibles en el mercado.
- La remoción de fósforo soluble (ortofosfato) con FeCl_3 , a concentraciones ambientales de fósforo, tiene comportamientos que la distinguen de la remoción a concentraciones altas de fósforo en medios complejos como los efluentes.
- La implementación del SHR conduce a una reducción de fósforo total y turbidez con efectos a corto plazo en zonas localizadas en torno al vertido.

Como conclusión, se logra concretar las etapas de desarrollo tecnológico desde la revisión profunda y crítica del marco conceptual de remoción de fósforo con FeCl_3 aportando un enfoque conceptual novedoso en base a una propuesta experimental y resultados que lo sustentan. Se logra construir e implementar un sistema de recuperación de lagunas pampeanas en base a criterios de factibilidad constructiva (económica y sociotécnica), sustentando su optimización sobre la práctica en base a una propuesta inicial diversificada que garantiza un funcionamiento global adecuado, y permite avanzar en su optimización en base a las dificultades prácticas observadas. El sistema optimizado resulta efectivo para producir un efluente limpio, que impacta en la reducción de niveles de fósforo y

turbidez en el agua de la laguna, removiéndolos del ecosistema, y permitiendo su gestión, disposición final y alternativamente su aprovechamiento.

Metodología analítica y estadística

Se trabaja con muestras sintéticas y naturales (laguna del Zoológico de La Plata y laguna Los Patos del municipio de Ensenada). Todos los parámetros fisicoquímicos se determinan siguiendo la metodología del “Standard Methods for the examination of water and wastewater”. Los parámetros determinados son: conductividad, pH, cloruros, fósforo total y soluble (P_{tot} y P_{sol}), turbidez, DQO, sólidos suspendidos (SS), sólidos sedimentables (volumen de lodos (V_{lod})) nitrógeno total kjeldhal (N_{tot} kj), Fe total. Los parámetros Oxígeno Disuelto (OD), Conductividad, pH y Temperatura se obtienen in-situ utilizando una sonda multiparamétrica de calidad ambiental SPER CIENTIFIC. Para la determinación de Fe total se utiliza un Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca Varian modelo Spectra AA-300, y un Absorción Atómica, marca SHIMADZU, modelo AA-7000.

En la tabla que sigue está el código del método de las técnicas, las referencias que se utilizarán para la cita correspondiente.

Parámetro	Unidades	Método
T agua	°C	SM 2550
Conduct.	mS	SM 2510
pH	U pH	SM 4500-H+ B
OD	mgO ₂ /L	SM 2515
DQO	mgO ₂ /L	SM 5220 B
Ptot y P _{sol}	µg/L	SM 4500-P
N _{tot} kj	mg/L	SM 4500-N _{org}
Cloruros	mg/L	SM 4500-Cl-B
Fe	µg/L	SM 3111
SS	mg/L	SM 2540-D
Sólidos Sedimentables (Vlod)	ml/L	SM 2540-F
Turbidez	NTU	SM 2130-B

Las comparaciones estadísticas de las medias de una variable entre dos o más condiciones se efectúan como se explica a continuación. La diferencia de medias entre dos condiciones es analizada mediante un test de t de Student. Si las varianzas difieren entre los grupos comparados, se efectúa una corrección de Welch previo a efectuarse el test. La diferencia de medias entre más de dos variables se evalúa mediante un Análisis de la Varianza (ANOVA), seguido por un test de comparaciones múltiples de Tukey.

En caso de no reunirse los supuestos para los test paramétricos anteriormente mencionados (normalidad y/o homocedasticidad), se procede a efectuar transformaciones logarítmicas o inversas. Si aún transformados, los datos no reunieron los supuestos antes mencionados, se procede a efectuar un test no paramétricos como se explica a continuación: cuando se comparan dos condiciones se utilizó el test de Mann-Whitney, en tanto que cuando se comparan

más de dos condiciones se utiliza un test de Kruskal-Wallis seguido por comparaciones múltiples de Dunns.

Las diferencias son consideradas estadísticamente significativas con un $p < 0,05$. Los análisis estadísticos son efectuados utilizando el Programa GraphPad Prism, ver. 5.0 (GraphPad Software, San Diego, CA, USA).

Capítulo 1

Eutrofización de lagunas pampeanas: estrategias de recuperación

De toda el agua que existe en el planeta, sólo el 2,5 a 2,75 % es agua dulce. El mayor porcentaje se encuentra en glaciares, hielo y nieve (1,75-2 %), un 0,7-0,8 % en aguas subterráneas dulces, y en la humedad del suelo. Solo menos de 0,01 % es agua superficial encontrada en humedales (lagos, pantanos, ríos, arroyos, y costas de baja profundidad) (Ramsar, 1971). Los humedales son ecosistemas de alta productividad y un componente fundamental de los ciclos regionales y globales de agua (Ramsar, 1971; MEA, 2005; ten Brink, et al. 2013). A pesar de proporcionar diversos importantes beneficios vitales para la sociedad, por su destrucción se calcula que la extensión mundial de los humedales disminuyó entre un 64 y un 71% en el siglo XX (Davidson, 2014) y que la pérdida y degradación continúa (Ramsar, 2015). Nuestro patrón de uso intensivo de la tierra, con poca o ninguna consideración de su impacto conduce a la contaminación y eutrofización del agua, una mayor recurrencia de grandes inundaciones y empobrecimiento de la tierra, (Ripl & Eiseltová, 2009).

1. Lagunas Pampeanas

Como parte de los humedales, los pequeños cuerpos de agua, mayormente lagunas, dominan el área global cubierta por aguas continentales (Downing, et al. 2006). Las lagunas pampeanas son los lagos de llanura característicos del humedal pampeano. Son muy poco profundos, y no estratifican térmicamente excepto por períodos cortos de tiempo (Quiros, 2004). Históricamente las lagunas pampeanas no han sido valoradas por los procesos de desarrollo territorial, sin embargo, durante los últimos años han despertado mayor interés. Las funciones que cumplen estos ecosistemas son diversas. Entre ellas se destacan la conservación de biodiversidad, recepción y acumulación de aguas subterráneas y superficiales, trampa de nutrientes, reciclado de minerales, recreación, caza y pesca (Grosman, 2008).

El humedal pampeano es mayormente agua dulce proveniente de precipitaciones, con lo cual constituye además un recurso estratégico y limitado (Imbellone, et al. 2010). Muchas lagunas y humedales pampeanos constituyen subsistemas de cuencas superiores, funcionando como sumidero de materia y energía. El agua que ingresa pierde velocidad, el material particulado sedimenta, la fracción orgánica se mineraliza y los nutrientes se reciclan entre la comunidad microbiana y vegetal. Su eliminación o afectación impacta en la calidad de agua de los ríos. Existen casos paradigmáticos de drenado de humedales y un consecuente deterioro de la calidad de los cuerpos de agua adyacentes (Mariñelarena, 2008). El abastecimiento de agua potable para consumo en la región proviene de los ríos y aguas subterráneas, con lo cual los humedales son claves para garantizar el acceso y calidad del recurso.

El funcionamiento del humedal pampeano y sus lagunas refleja las características geográficas y climáticas de la región. Las lagunas suelen tener una hidroquímica altamente variable y su hidrología es altamente dependiente de las precipitaciones (Sosnovsky y Quirós, 2006). La región pampeana es una amplia llanura con clima predominante templado y húmedo, no posee un régimen de precipitaciones estable, y normalmente existen ciclos de sequía-inundación interanuales (Quiros, et al. 2002b). Las lagunas suelen tener variaciones estacionales. Sin embargo la compleja interacción con los usos de sus cuencas de

drenaje pueden alterar estas variaciones reduciéndolas. En épocas de inundación, las lagunas tienden a homogenizarse, se producen una gran cantidad de lagunas temporarias, y las lagunas permanentes incrementan la superficie inundada. En épocas de sequía la escasa profundidad favorece la interacción sedimento-agua, por acción del viento y del oleaje, e incrementa el tiempo de permanencia del agua (Quiros, et al. 2002b).

Las lagunas pampeanas se encuentran en fértiles drenajes, y por lo tanto son naturalmente eutróficas. Sin embargo una alta proporción de lagunas se encuentra bajo estrés ambiental producto de las actividades agropecuarias intensivas y la urbanización (Quirós, et al. 2006). La región ha sufrido el pastoreo del ganado a lo largo de los últimos cuatro siglos, y, especialmente durante el siglo XX, debido a la expansión de los cultivos anuales, y por lo tanto requiere especial atención desde el punto de vista ambiental (Viglizzo et al., 2005; Vervoort 1967; Soriano, 1992). Como resultado, los patrones naturales del paisaje pampeano han sido transformados, aislando espacialmente sus componentes y fragmentándolo en parches (Ghersa, et al. 2002), conduciendo a los ecosistemas acuáticos a estados hipertróficos altamente turbios (Quirós, et al. 2006). El drenaje de humedales para ampliar la superficie de cultivo, y la colmatación acelerada producto del incremento de la concentración de nutrientes y efectos erosivos, han generado la disminución y desaparición de los humedales y una reducción de su productividad natural (biodiversidad) (Quirós, et al. 2006). El impacto se ha expandido rápidamente en los últimos años con la frontera agrícola, unificando amplias regiones a razón de deforestación, monocultivo, agrotóxicos, impacto ambiental.

Los ciclos de nutrientes en las lagunas están profundamente influenciados por el uso de las cuencas de drenaje (aportes por escurrimiento superficial y subsuperficial). El ciclo del N, a diferencia del P, tiene una componente importante de intercambio atmosférico por acción microbiana, procesos de desnitrificación (liberación de N_2) y fijación de N_2 atmosférico. Por otro lado, en general, los compuestos de nitrógeno son más solubles, no tienen tendencia a acumularse en sedimentos y por lo tanto son más móviles que los del fósforo (figura 1).

El fósforo tiene una tendencia a la acumulación en sedimentos. Su movilidad en el ecosistema lagunar se ve limitado a las relaciones tróficas principalmente y a los equilibrios químicos de interfase sedimento-agua.

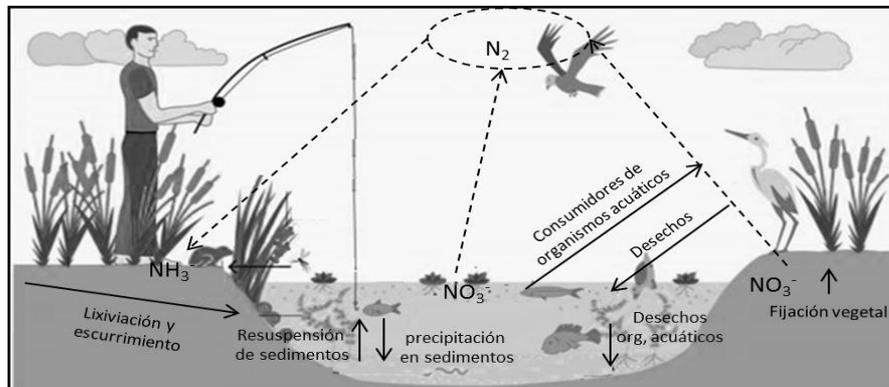


Figura 1. Movilidad general de nutrientes en la laguna. Diferenciación del ciclo de N: intercambio con la atmósfera, menor intercambio con sedimentos, mayor movilidad.

1.1. Ecología de lagos poco profundos

La dinámica ecológica de una laguna pampeana está influenciada principalmente por su baja profundidad. Esta particularidad hace que la macrófita arraigada sea un componente vegetal característico de las mismas, ya que puede aprovechar la acumulación de nutrientes en el sedimento.

Estudios en lagos poco profundos han determinado los cambios en las comunidades bióticas con el aporte de nutrientes, considerando un estado inicial oligotrófico (De Nie, 1987; Pokorný, et al. 1990; Pokorný and Ondok, 1991). En lagunas con baja concentración de nutrientes en el agua, se favorece el crecimiento de las macrófitas arraigadas. El fitoplancton, limitado en crecimiento por falta de nutrientes, es reemplazado por microorganismos asociados a tallos, raíces y hojas de las macrófitas emergentes. Se caracterizan por una alta transparencia, y la biomasa vegetal se acumula en las orillas o en el fondo del lago (Pokorný and Björk, 2010). Las plantas acuáticas se distribuyen espacialmente en función de la profundidad (figura 2), aunque estas zonas no siempre tienen límites claros (Hutchinson, 1975).

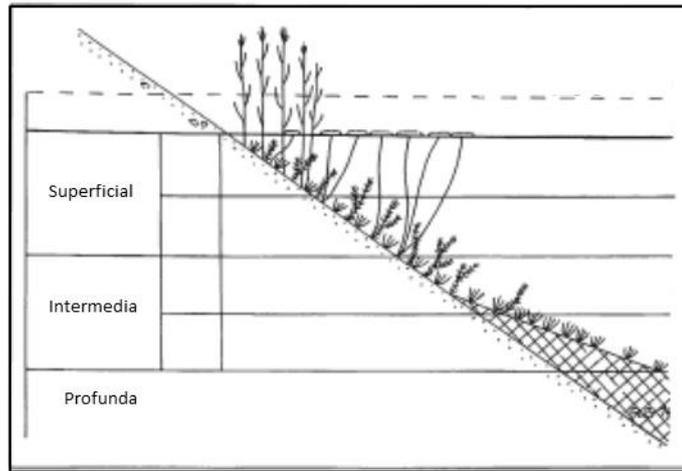


Figura 2. Estratos vegetales en un lago poco profundo oligotrófico. En la zona superior las macrófitas emergentes, en la zona intermedia macrófita arraigada de hoja flotante, y en las zonas profundas la macrófita sumergida (Pokorný and Björk 2010).

Un aumento de la concentración de nutrientes, en los estados iniciales de eutrofización, provoca un crecimiento más vigoroso de las macrófitas y organismos asociados, disminuye su biodiversidad y sus soportes se hacen más densos. El incremento de nutrientes también favorece el desarrollo de fitoplancton. La transparencia del agua disminuye, la fotosíntesis prevalece en la superficie del agua y la respiración en la parte inferior. Se producen gradientes empinados de las concentraciones de oxígeno y de pH. La rápida descomposición de la materia orgánica produce en el fondo bajas concentraciones de oxígeno y la liberación de nutrientes de los sedimentos del fondo que se convirtió en anaeróbico (Mazzeo et al 2002; Pokorný and Björk, 2010).

El aumento de la concentración de nutrientes genera el crecimiento de la biomasa, la proliferación de fitoplancton inhibe el crecimiento de macrófita arraigada por el incremento de la turbidez, y la macrófita flotante comienza a desarrollarse en competencia con el fitoplancton (Mazzeo et al 2002) (figura 3).

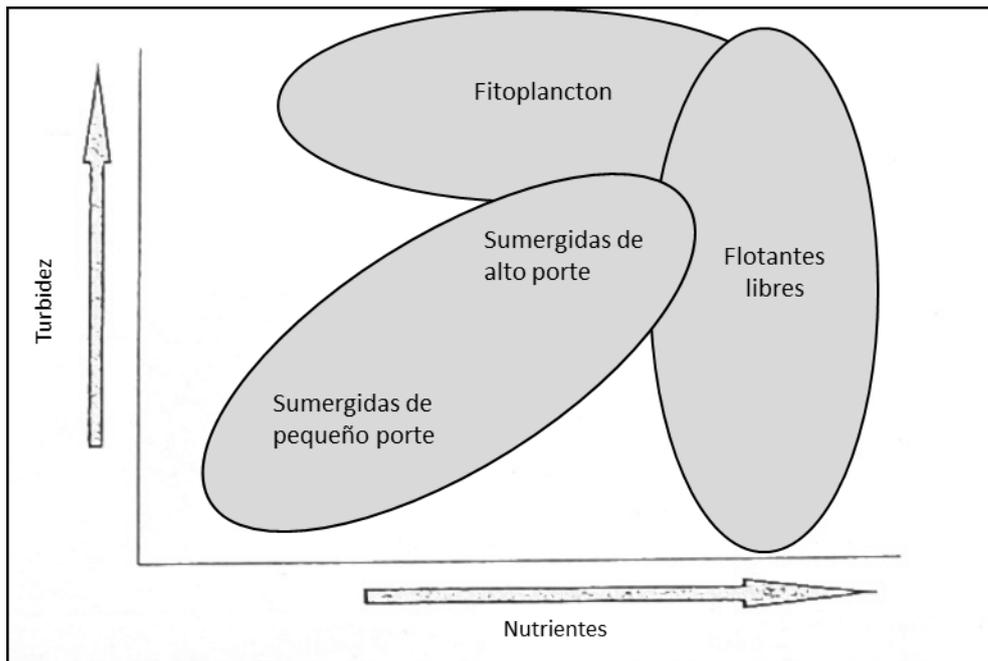


Figura 3. Ocurrencia de productores primarios en función de la turbidez y la carga de nutrientes (Mazzeo et al, 2002).

Altas concentraciones de nutrientes, pueden producir estados donde la macrófita flotante coloniza la superficie del cuerpo de agua, inhibiendo el desarrollo de fitoplancton y produciendo estados de agua clara (Mazzeo, et al. 2002), como se observa periódicamente en la laguna de Los Patos del municipio de Ensenada (figura 4)



Figura 4. Fotografía de Laguna de Los Patos cubierta de vegetación flotante. Municipio de Ensenada, Pcia. Bs. As. (Marzo, 2015).

1.1.1 Lagunas claras y turbias

Las teorías vigentes predicen que solo existen dos tipos de lagos poco profundos, los claros y los turbios.

El trabajo de Scheffer et al. (1993) propone un modelo de transicionalidad entre lagunas claras y turbias que pone en el centro el desarrollo de la macrófita arraigada, como factor estabilizador.

Según Scheffer et al. (1993) el pasaje de un estado a otro puede ocurrir por diversos mecanismos que están principalmente vinculados a la interacción entre la macrófita arraigada y la transparencia de la laguna. La densidad de fitoplancton, el nivel hidrométrico, la turbulencia, la presencia de peces y/o de zooplancton, las sustancias alelopáticas de las macrófitas, la concentración de nutrientes y la resuspensión de sedimentos son diferentes factores que conforman una red de interacciones positivas y negativas que contribuyen a estabilizar uno u otro estado (figura 5).

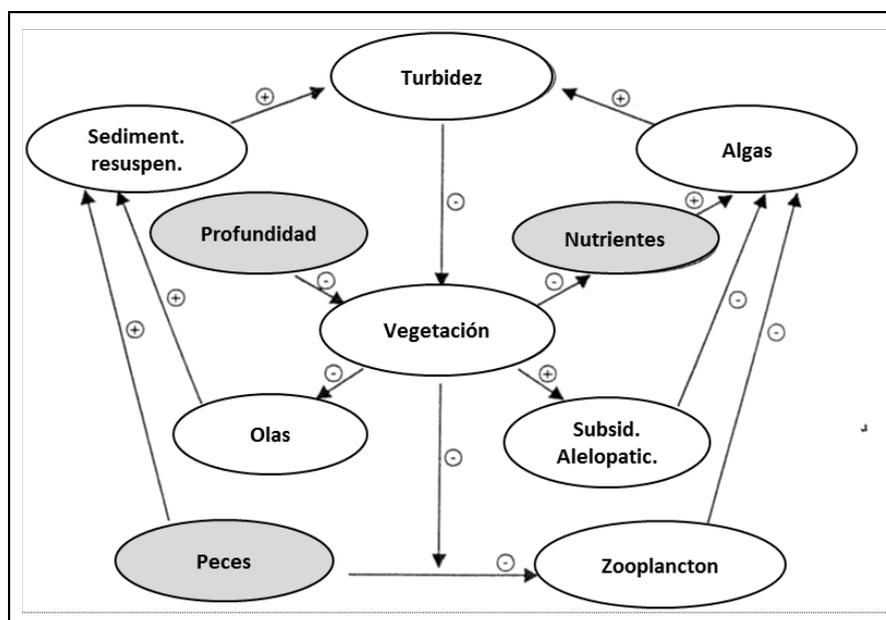


Figura 5. Relación entre factores ecológicos asociados al desarrollo de la macrófita (vegetación) como factor central en el desarrollo de equilibrios alternativos (Scheffer, et al. 1993).

La macrófita arraigada puede desarrollarse cuando la profundidad de la zona fótica alcanza el sedimento. Por lo tanto, la turbidez es una variable fundamental que determina su desarrollo de la macrófita, y la tolerancia del estado

claro al incremento de nutrientes. A concentraciones de nutrientes relativamente bajas de nutrientes una laguna podría oscilar alternativamente entre uno y otro estado de equilibrio estable (figura 6).

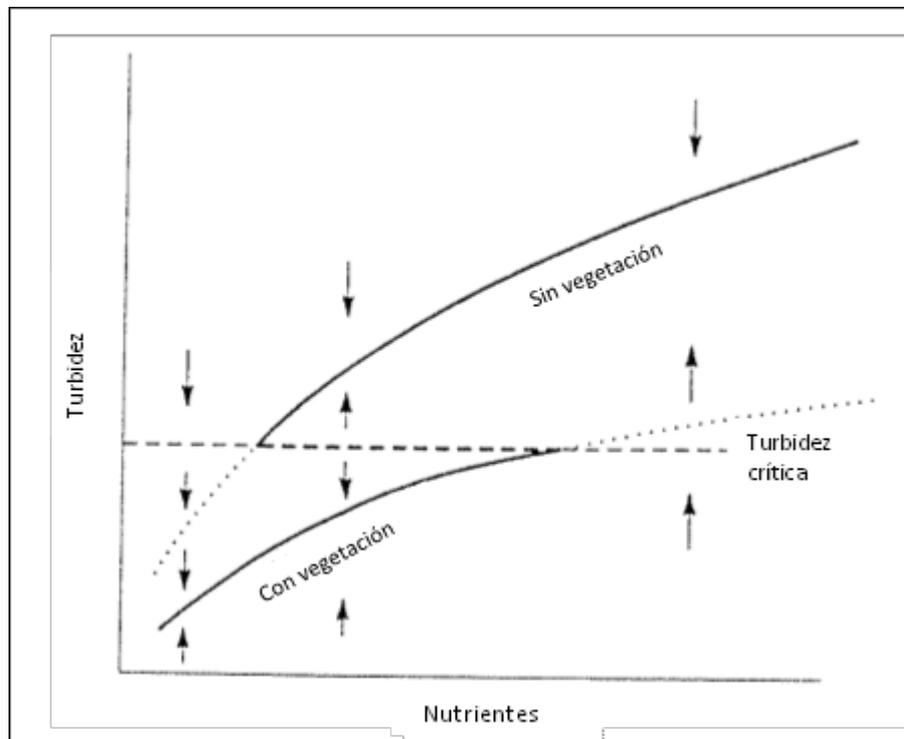


Figura 6. La macrófita como factor estabilizante de equilibrios alternativos (Scheffer, et al. 1993).

En lagunas eutrofizadas e hipereutrofizadas, también pueden darse situaciones de alta transparencia del agua por las poblaciones de peces, en particular los filtradores de fitoplancton que impiden el crecimiento de algas, a pesar del alto nivel de nutrientes. Es un estado inestable que en el tiempo resulta en la colonización de macrófitas (Mazzeo, et al. 2002).

En el marco de la teoría de equilibrios alternativos propuestos por Scheffer et al. (1993) se han realizado estudios diversos en lagunas pampeanas focalizados en las propiedades ópticas (pasaje de luz, turbidez y fotosíntesis) y en el desarrollo de la macrófita y comunidades asociadas (Sánchez, 2012).

A pesar de su condición natural eutrófica, las lagunas no impactadas en estados claros estarían dominadas por macrófita altamente diversa, con el fósforo como factor limitante de la producción acuática y con comunidades de peces más

balanceadas. Estas características pueden observarse en las grandes lagunas claras actuales (Quirós, et al. 2002b).

La gran mayoría de las lagunas pampeanas se encuentran entre estos dos estados extremos, y a aunque su distribución entre un estado y otro depende de múltiples factores (Quirós, 2005), la abundancia relativa de lagunas “turbias” es mucho mayor en zonas con alta intensidad de uso de la tierra. En cambio, las lagunas “claras” se sitúan en las zonas menos perturbadas (Quirós, et al. 2006).

Se identificaron 3 tipos de lagunas pampeanas: 1) lagunas claras, de baja turbidez con relativamente baja biomasa de fitoplancton y abundante desarrollo de macrófitas acuáticas arraigadas 2) lagunas turbias con abundante desarrollo del fitoplancton y escaso desarrollo de macrófita; y 3) lagunas con alta turbidez inorgánica y escaso desarrollo de macrófitas acuática y del fitoplancton. El tercer tipo, abarca lagunas claramente limitadas en su productividad por la baja disponibilidad de luz, resultado de la acción humana directa sobre el espejo de agua o su cuenca de drenaje precipitaciones (Quirós, et al. 2002b; Allende, et al., 2009).

La intensa actividad antrópica incrementa significativamente el aporte de nutrientes, conduciendo a las lagunas a estados hipertróficos altamente turbios. Este proceso define la problemática de eutrofización de lagunas pampeanas.

2. Eutrofización

La eutrofización es un problema ambiental persistente caracterizado por un aumento de la carga de nutrientes en el agua, aumento de biomasa y reducción de biodiversidad, y es una de las principales causas de afectación del agua a nivel global (Carpenter et al. 1999). Otros autores definen eutrofización como la suma de innumerables respuestas ecológicas y biogeoquímicas, directas o indirectas, a la fertilización de origen humano a los ecosistemas de la interfase tierra-agua (Cloern 2001). De modo general, la eutrofización es producto de las alteraciones de los ciclos de materia que conducen a una acumulación de nutrientes en los cuerpos de agua. La misma conduce a impactos ambientales negativos, afectación de la calidad del agua y a la colmatación acelerada de los cuerpos de agua. Datos obtenidos en

el año 2008 indican que la eutrofización afecta el 54 por ciento de los lagos asiáticos; el 53 por ciento de los lagos europeos; el 48 por ciento de los de América del Norte; el 41 por ciento de los sudamericanos y el 28 por ciento de los lagos africanos (UNEP/ILEC, (2008)).

Aunque la eutrofización es parte de procesos naturales de acumulación en zonas bajas, las profundas alteraciones antrópicas producen una aceleración de este proceso. Por este motivo, suele hablarse de “eutrofización cultural” o “artificial”. Sin embargo, la significancia del impacto antrópico generalizado fue moldeando el sentido del concepto, centrándolo en torno a la problemática.

Uno de los riesgos de la acumulación excesiva de nutrientes es la colmatación de los lagos. Estudios en el sur de Suecia, indican que la tasa de crecimiento de sedimentos es de unos 0,2 mm por año en los lagos oligotróficos menos impactados y poco profundos y alrededor de 0,5-1,0 mm por año en los lagos eutróficos (Björk, 2010), lo cual evidencia una aceleración de los procesos de colmatación producto de la acumulación de nutrientes (aumento de la productividad primaria).

Entre las consecuencias más evidentes de la eutrofización en lagunas pampeanas se puede citar la mortandad de peces observada en la laguna de Lobos (Provincia de Buenos Aires, Argentina) en 2008. Los efectos erosivos de los suelos, el arrastre de nutrientes, la alteración hidrológica de los arroyos, el drenaje de zonas anegadas, los efluentes urbanos e industriales aceleran los procesos de eutrofización y colmatación de las lagunas.

2.1 Nutrientes y biomasa

El protoplasma celular de las algas estaría constituido por el siguiente compuesto: $C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P_1$ (Redfield, 1958). Las algas extraen para su crecimiento normal carbono, nitrógeno y fósforo de las aguas en proporción 106:16:1. Además necesitan también otros bioelementos en proporciones pequeñas.

Las algas crecen hasta que se agota uno de los nutrientes, actuando entonces este como factor limitante del crecimiento. También intervienen otros

factores (luz, temperatura, etc.), que aceleran o retardan el crecimiento de las algas los cuales pueden también limitar el crecimiento. Las lagunas altamente turbias suelen estar limitadas por luz, como es el caso de la laguna pampeana turbia de Chascomús (Diovisalvi, et al. 2010)

Según la Ley de Liebig, si la proporción de nitrógeno y fósforo (N/P) en el agua es mayor de 16, el nitrógeno está en exceso y el fósforo se consume totalmente. En este caso, la producción de biomasa depende del fósforo, y una descenso de sus niveles provoca una disminución de la producción. Cuando la relación N/P es menor de 16 (7 en base másica), el factor limitante es el nitrógeno.

Diversos estudios corroboraron que el fósforo es una variable clave para explicar la variación de biomasa de fitoplancton en cuerpos de agua dulce (UNESCO, 2009). Las correlaciones de fósforo total han sido utilizadas extensamente para evaluar el grado de eutrofización de lagos, en particular y para predecir la productividad y la biomasa de prácticamente todos los componentes biológicos de lagos y estanques (Peters, 1986). En lagos canadienses se identificó al fósforo como principal factor de eutrofización (Schindler, 1971). Otros estudios correlacionaron el desarrollo de fitoplancton, frecuencia y biomasa de algas (concentración de clorofila a), y los niveles de fósforo total (Sakloto 1966; Dillon y Rigler 1974). La disponibilidad de fósforo establecería el límite a la productividad biótica en los lagos de zonas templadas (Hutchinson 1973; Schindler 1978; Peters, 1986).

Un estudio de Quiros (1988) también obtuvo una correlación entre la producción de fitoplancton (clorofila a) y el fósforo total para lagos argentinos (figura 7) usando como base de datos 80 lagos y lagunas de distintas regiones.

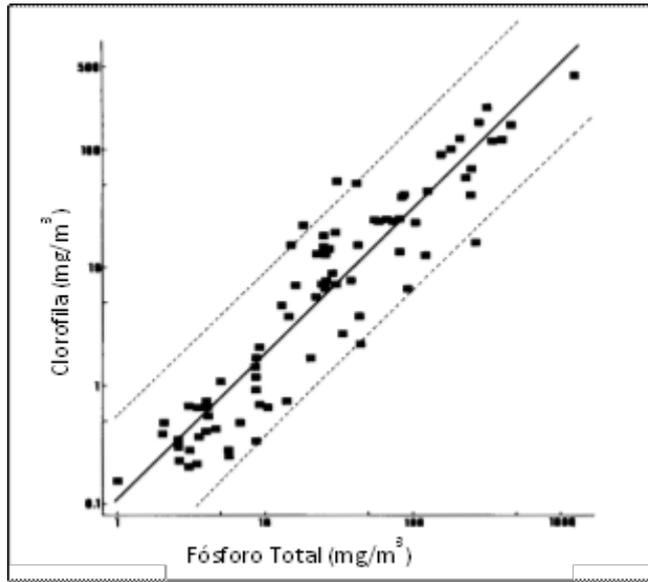


Figura 7. Relación entre la concentración media estacional de clorofila a y la concentración de fósforo total en primavera Lagos y reservorios de Argentina. $TN/TP > 22$ (base molar), $TN/TP > 10$ (base másica) (Quiros, 1988).

También se han identificaron tendencias no lineales que ajustan mejor el comportamiento (McCauley, et al. 1989).

A partir de correlacionar los ingresos de fósforo anual con la producción primaria (concentración de clorofila a) (Schilindler, 1978) (figura 8) y determinar la relación de proporcionalidad entre la biomasa algal y la concentración de fósforo es que se comienza a plantear la idea de que el fósforo es la clave, o una de ellas, para la mitigación de la eutrofización.

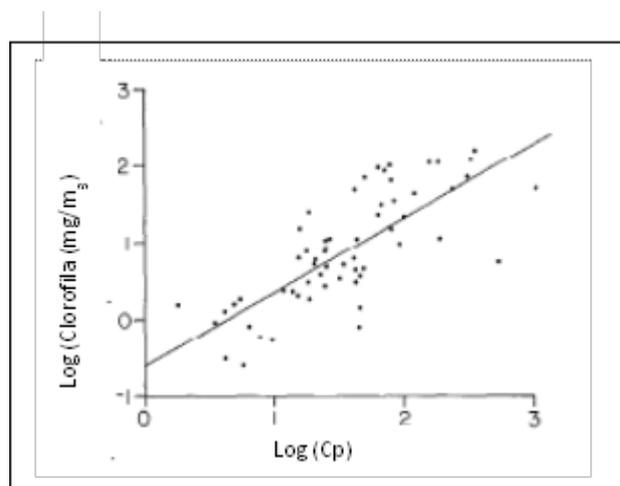


Figura 8. Relación entre la concentración media anual de fósforo de entrada (C_p) y la concentración media anual de clorofila. $[Chl] = 0.968 \log C^*p - 0.620$. (La variable C_p , corresponde a una normalización de los ingresos de fósforo, respecto a una concentración esperada en base a los ingresos anuales, la carga de fósforo del lago, volumen del lago y volumen anual de salida. Aunque la tendencia se corresponde, el grado de ajuste de la correlación es bajo (Schilindler, 1978).

Se ha identificado que relaciones N/P másicas menores a 12 muestran mayores desviaciones en el ajuste fósforo clorofila (Dillon y Rigler, 1974). Otros estudios indican que la mayoría de las algas parecen requerir al menos relaciones másicas N/P = 10 (Vallentyne, 1974). Una severa reducción en la relación hace que el sistema sea nitrógeno limitado. Es por esto que, por ejemplo, la correlación encontrada por Quirós (1988), se limita a relaciones másicas N/P mayores a 10. No se esperaría encontrar una relación entre el fósforo y la producción de fitoplancton cuando la relación entre el nitrógeno y el fósforo es muy baja, es decir, cuando el fósforo no es el nutriente limitante. Sin embargo, Schindler (1977) encontró que la fijación de N atmosférico permitiría el desarrollo de fitoplancton en lagos en dependencia con el fósforo a relaciones N/P tan bajas como 5.

Por otro lado en cuerpos de agua eutrofizados, el sedimento anóxico favorece la liberación de N a la atmosfera por la acción bacteriana. Este proceso puede resultar en la limitación del crecimiento fitoplanctónico por N (Arrigo, 2005).

2.1.1 Distribución de fósforo ambiental

Existen dos formas de fósforo generales presentes en los cuerpos de agua, el fósforo soluble y el particulado, además estas formas se distribuyen en orgánico e inorgánico. Mayoritariamente el fósforo orgánico se encuentra fijo en estructuras orgánicas particuladas (algas, células), y un pequeño porcentaje en formas solubles y coloidales (Fuentes y Massol-Deya, 2002). El fósforo incorporado en el protoplasma celular puede dar lugar a un descenso notable en la concentración del fósforo disuelto en la masa de agua (Redfield et al., 1963).

El fósforo inorgánico consiste principalmente en fosfato. Los fosfatos condensados (polifosfatos) pueden ser asimilados por los organismos luego de su hidrólisis a ortofosfato (Babatunde, et al., 2008), por lo tanto son contribuyentes potenciales a la eutrofización, al igual que el fósforo orgánico. Los fosfatos precipitan en el sedimento como fosfatos de hierro y aluminio. Los intercambios desarrollados en la interface son dependientes de las propiedades fisicoquímicas

del agua. La transformación del fósforo de una forma a otra está controlada principalmente por el pH y por la oxigenación. Esto diferencia su distribución en profundidad entre cuerpos de agua profunda que estratifican y se favorecen condiciones de anoxia en el sedimento (medio reductor, resuspensión de fosfatos precipitados) (Wetzel, 2001).

En lagunas pampeanas esta distribución sería uniforme en la profundidad, comportándose como un único estrato similar al estrato superficial de alta productividad de lagos profundos. La alta productividad implica fijación de fósforo soluble y una relación fósforo particulado/fósforo soluble (P_{part}/P_{sol}) >1 (Fuentes y Massol-Deya, 2002). Sin embargo, a diferencia de los lagos profundos, el mismo estrato que se encuentra bajo efecto superficial está en contacto con el lecho sedimentario.

En las lagunas esta interfase constituye una zona clave en la distribución de nutrientes y tiene influencia de los factores de movilidad superficial como el viento, pisoteo faunístico y movimiento de macrófitas. La profundidad escasa, en presencia de oxígeno permite la degradación de la materia orgánica en la parte superficial del sedimento (Atlas y Bartha 2002).

2.1.2 Carga interna

La carga interna está determinada por los equilibrios que se dan entre la interfase sedimento agua, y por lo tanto depende de las condiciones que determinan el corrimiento de estos equilibrios, pudiendo ser altamente variables tanto estacionalmente como interanualmente (Golterman 1995; Calzada-Bujak *et al.* 2001). La química de los sedimentos está determinada por la oxidación reducción de especies como el Fe, Mg, y otras sales y óxidos insolubles que retienen fósforo. El fósforo se insolubiliza en medios oxidantes y se resuspende en medios reductores propiciados por la anoxia.

En las lagunas, la interface sedimento agua y la superficie en contacto con el aire define el funcionamiento del único estrato de agua que las constituye. La capacidad de oxigenación de la superficie, y la carga acumulativa de nutrientes y materia orgánica del sedimento conviven a poca distancia.

Algunos estudios revelan que la liberación de fósforo desde los sedimentos es uno de los mecanismos de mayor importancia en la eutrofización de lagos someros (Wu & Hua, 2014). Es de prever que la carga interna de fósforo sea especialmente más alta en las lagunas turbias (Wetzel, 2001).

Dada la escasa profundidad, la sedimentación es fácilmente rota por el simple movimiento del aire, facilitando la eutrofización (Nagai, et al. 2007). Son muchos los autores que coinciden en que el viento es el factor predominante de la resuspensión de los sedimentos en aguas someras (Dhamotharan et al. 1981; Douglas & Rippey, 2000). Además, los mecanismos de resuspensión pueden estar asociados a factores externos, como la bioturbación, provocada principalmente por las actividades de la avifauna y, en algunos casos, también se puede generar por la ictiofauna (Kadlec & Wallace, 2009). Los movimientos realizados por las aves para alimentarse o moverse dentro del humedal pueden provocar perturbaciones sobre la capa de sedimentos y por tanto causar la resuspensión de material particulado y nutrientes (Søndergaard et al., 1992).

Se ha determinado que el factor clave para la limitación de la resuspensión de sedimento es la vegetación macrófita debido a su capacidad para reducir la velocidad del agua, mitigar la velocidad del viento, inducir la sedimentación y prevenir la resuspensión, además de limitar el crecimiento del fitoplancton debido a la intercepción de la radiación solar y a la toma de nutrientes (Hernández-Crespo et al., 2016). Estudios más recientes han determinado que la vegetación tiene un efecto inhibitorio para la liberación de fósforo total desde los sedimentos (Wu & Hua, 2014). El favorecimiento de la fotosíntesis en la interfase sedimento-agua, involucra el favorecimiento de un ambiente oxidante que limita la liberación de fósforo del sedimento.

2.2. Eutrofización de lagunas pampeanas

La intensa actividad agropecuaria afecta a la mayoría de las cuencas de drenaje del humedal, principalmente aumentando la concentración de nutrientes (Quirós, 2005). Algunas de las lagunas presentan niveles de nutrientes que están entre los más altos reportados en la literatura para lagos naturales (Sosnovsky &

Quirós, 2006). Aquellas que presentan un mayor estado trófico son las que soportan una mayor intensidad de uso de la tierra en sus respectivas cuencas de drenaje. Muchas lagunas también reciben efluentes urbanos, domésticos e industriales, (Quirós, et al., 2002a). Las lagunas claras suelen encontrarse en estados meso-eutróficos dominados por la macrófita sumergida y emergente (Quirós, et al. 2006)

Se ha correlacionado el desarrollo de algas (concentración de clorofila) en función de la concentración de fósforo total (Quirós et al., 2002b) (figura 9). Las lagunas más alejadas de los centros urbanos y sin agricultura en sus cuencas de drenaje son las que presentan concentraciones de fósforo total inferiores a los 100 mg/m³. Por el contrario, las ubicadas en zonas más impactadas por la urbanización la agricultura intensiva muestran concentraciones superiores a los 500 mg/m³ (Quiros et al. 2002b).

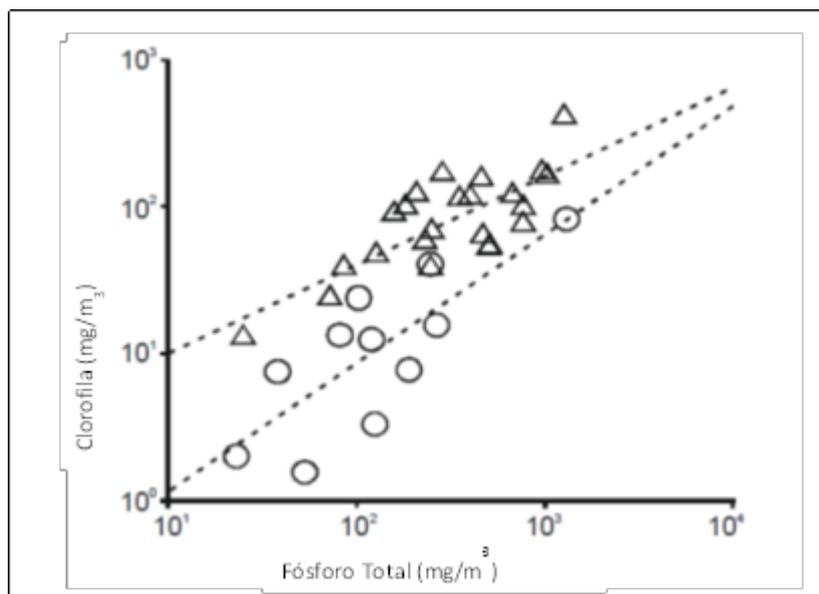


Figura 9. Relación entre la concentración de fósforo total y la concentración de clorofila en 34 grandes lagunas pampeanas turbias (triángulos) y claras (círculos) durante la estación de crecimiento (Quirós, et al. 2002b).

De modo similar se ha determinado que existe una caída exponencial de la turbidez (como profundidad del disco de Secchi) con el aumento de la concentración de fósforo (figura 10) (Quirós, et al. 2002a).

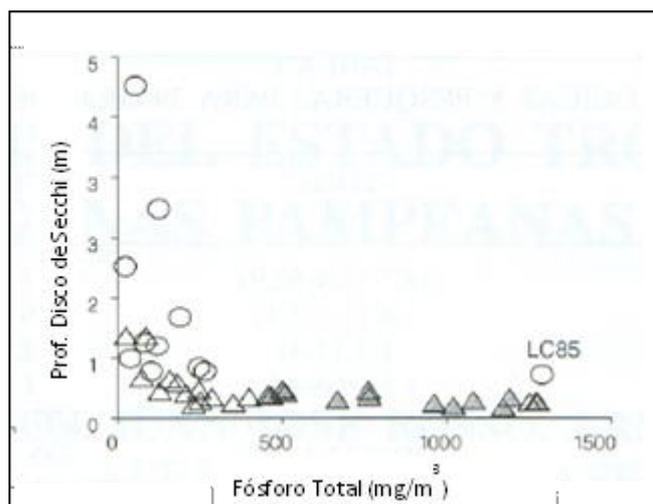


Figura 10. Relación entre la lectura del disco de Secchi (SDL) y la concentración de fósforo total (TP) para 39 lagunas pampeanas, "turbias" (triángulos) y "claras" (círculos) (Quirós et. al. 2002a).

Según Quirós et al. (2002b) la biomasa de algas en las lagunas claras está más relacionada con la concentración de fósforo total que con el nitrógeno total, y en las lagunas turbias (eutróficas o hipertróficas) sucede a la inversa.

Por otro lado, Arbuckle & Dowing (2001) mostraron que a una misma concentración de fósforo total, la relación N/P aumenta en los lagos ubicados en cuencas de drenaje con elevado uso de la tierra, debido a la elevada tasa fertilización con nitrógeno. Esta tendencia también fue también observada en un estudio de Sosnovsky y Quiros (2006) en pequeñas lagunas pampeanas. Este estudio determinó que a pesar del elevado uso de la tierra (agricultura) que incrementa las concentraciones de N, las relaciones N/P continuaban siendo bajas (menores a 5) y que por lo tanto la biomasa algal se relaciona más con el nitrógeno. Por otro lado, la relación N/P se correlaciona significativamente con la concentración de fósforo total, y no con el nitrógeno. Las relaciones N/P de las lagunas pequeñas son significativamente menores respecto de las grandes lagunas (Quirós, et al. 2006).

Las lagunas pequeñas son muy abundantes en el humedal pampeano, y son mucho más dependientes de las precipitaciones locales y del uso de la tierra en su entorno inmediato (Sosnovsky & Quirós, 2004), lo cual resulta en una mayor variabilidad en la concentración de nutrientes respecto de las grandes lagunas (Quirós, et al. 2006).

Los lagos dominados por macrófitas pueden mantener el agua clara, aún en el caso de alta carga de nutrientes, mientras que el dominio del fitoplancton y el estado turbio puede persistir incluso si las concentraciones de nutrientes se reducen sustancialmente (Cooke, et al. 2005). Las lagunas pequeñas pueden hallarse en estados claros a altas concentraciones de fósforo total (superiores a 1000-2000 mg/m₃), situación que es favorecida por la prevalencia de la macrófita sobre el fitoplancton respecto de las grandes lagunas que poseen grandes superficies de aguas abiertas (Quirós, et al. 2006). Esto se refleja en bajas concentraciones de clorofila y turbidez incluso a estas elevadas concentraciones de fósforo total (figuras 11 y 12).

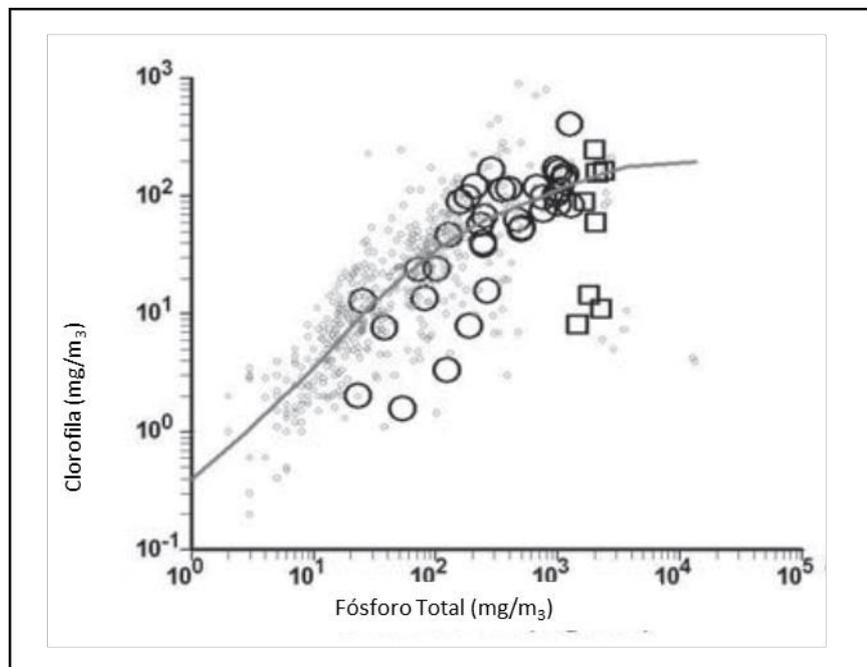


Figura 11. Relación entre la concentración de fósforo total y la concentración de clorofila, grandes lagunas (círculos grandes), pequeñas lagunas (cuadrados), sobre una base de 600 lagos someros distribuidos por todo el mundo (Quirós et. al. 2006).

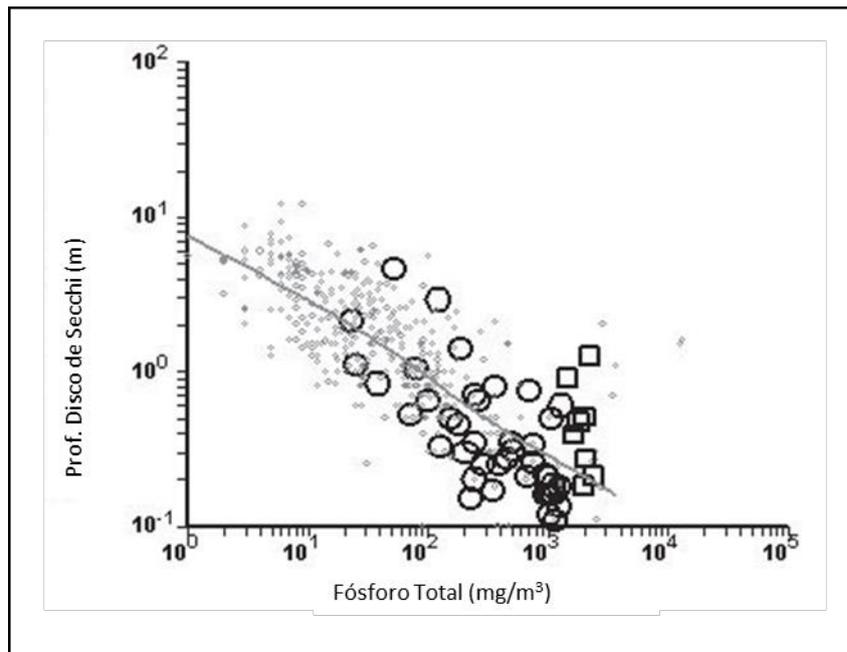


Figura 12. Relación entre la concentración de fósforo total y la transparencia del agua (Prof. Del Disco de Secchi (m)), grandes lagunas (círculos grandes), pequeñas lagunas (cuadrados), sobre una base de 600 lagos someros distribuidos por todo el mundo (Quiros et. al. 2006).

A medida que las lagunas pasan del estado de “aguas claras” al de “aguas turbias” por exceso de nutrientes se produce un deterioro en las condiciones de oxigenación de la interface agua-sedimento que llega a la anoxia (aumento a concentraciones tóxicas de amonio y sulfhídrico, y mortandad masiva de peces) (Quiros et al. 2002b). El grado de proximidad de la laguna al estado turbio, fue relacionado con el incremento del nivel de anoxia en la interfase agua-sedimento (Quiros et al.,2002b; Quiros, 2005). Estudios en lagunas pampeanas determinan que la carga interna de fósforo de las lagunas más degradadas llega a superar el 80% de la carga total (Quiros, et al. 2006).

2.2.1 Otros factores

Se han identificado otros factores que hacen al estado de una laguna, como puede ser la hidrología, tiempos de residencia, profundidad de la laguna y otras propiedades fóticas (Sánchez, 2012). Las propiedades fóticas se asocian a la posibilidad de desarrollo de la fotosíntesis en la interface sedimento agua, lo cual depende de la relación entre la turbidez y la profundidad. En este sentido, y asociado a la teoría de equilibrios alternativos de Sceffer, et al. (1993), se utiliza la relación entre la profundidad fótica (altura de disco de Secchi) y la profundidad

media (Z_f / Z_{media}) como referencia que determina la posibilidad de desarrollo de la macrófita arraigada (Reynolds & Walsby, 1975; Quirós, et al. 2002b).

Debido a sus características morfométricas, los lagos someros presentan un gran desarrollo de zona litoral, lo que permite el desarrollo significativo de comunidades algales adheridas (perifiton) (Sánchez, 2012; Mazzeo, et al. 2002). A pesar de que el fitoplancton domina la producción, se ha determinado la importancia del perifiton como componente relevante de la producción primaria en lagunas pampeanas, con un desarrollo más importante en lagunas claras con vegetación (Sanchez, et al. 2016). Los lagos someros donde la zona litoral es muy importante, el desarrollo de perifiton no se puede despreciar (Wetzel, 1990), jugando un rol más importante en este tipo de lagos que en lagos profundos, (Schindler y Scheuerell, 2002). Por otro lado, cuando un recurso es utilizado en la zona pelágica de una laguna se reduce la disponibilidad de este recurso en el hábitat bentónico y viceversa (Vadeboncoeur et al., 2002). La competencia se puede dar tanto por luz como por nutrientes. El fitoplancton posee cierta ventaja en el uso de la luz debido a que se encuentra en suspensión en la columna de agua. El perifiton en algunos casos tiene mayor acceso a los nutrientes, especialmente en lagunas oligotróficas, disminuyendo la disponibilidad de éstos en la columna de agua (Hansson, 1988, 1990). Este efecto podría ser un factor complementario que contribuye a generar estados de equilibrio claros en las lagunas pampeanas, en conjunto con el desarrollo de la macrófita.

Por otro lado, es necesario considerar que el uso de pesticidas como parte de las prácticas agrícolas se ha intensificado en los últimos años. Se comprobó que el Roundup®, formulado de glifosato utilizado en cultivos de soja y en la siembra directa, provocaría el enturbiamiento orgánico de los cuerpos de agua dulce (Vera, et al. 2010). El uso de agrotóxicos, y en general las metodologías de producción agraria son uno de los factores más importantes a considerar para comprender el estado actual del humedal pampeano.

2.2.2 Presente y pasado de las lagunas pampeanas

El enriquecimiento de nutrientes de las lagunas pampeanas y sus múltiples efectos negativos es hoy un serio problema ambiental que ha modificado profundamente el funcionamiento del humedal pampeano.

En síntesis, la problemática de eutrofización de las lagunas pampeanas debe comprenderse en una perspectiva temporal, en relación a cómo fueron acentuándose los impactos del uso del suelo en la región pampeana. En este sentido, el trabajo de Quirós, et al. (2006) realizó una comparación necesaria entre las características y factores que determinan el estado de las lagunas pampeanas claras (estado natural en el pasado) y su estado turbio actual (Tabla 1).

Pasado	Presente
Naturales	Asentamientos urbanos, agricultura, pastizales altamente modificados
Drenajes naturales	Drenajes media a altamente modificados
Densidad animal relativamente baja	Densidad animal relativamente alta
LAGUNAS CLARAS	LAGUNAS TURBIAS
Dominadas por la macrófita	Dominadas por el fitoplancton
Sedimentos óxicos no saturados en P	Sedimentos hipóxicos o anóxicos, saturados en P
Bajos niveles de materia orgánica en la columna de agua, ambientes más oxidantes	Altos niveles relativos de materia orgánica en la columna de agua, ambientes reductores
Niveles de nutrientes acordes a drenajes sobre suelos muy productivos cubiertos por la vegetación natural	Niveles de nutrientes muy altos, acordes con las actividades agropecuarias y la urbanización
Comunidades vegetales y animales balanceadas	Comunidades vegetales y animales simplificadas
	Mortandad generalizada de aves y peces Riesgos para la salud pública

Tabla 1. Comparación entre las características generales de las lagunas pampeanas en el pasado y el presente (estado claro y turbio) (Quiros et. al. 2006).

El cambio más evidente en la transición de una laguna de estado turbio a estado claro es la paulatina desaparición de la macrofitia arraigada al sedimento y la creciente importancia que va adquiriendo la biomasa algal en las aguas abiertas de las lagunas (Quirós, et al. 2006).

Profundizando las diferencias puntualizadas por Quirós et al. (2006) (tabla 1), las lagunas turbias, en estados avanzados de eutrofización, son más proclives a presentar florecimientos de cianobacterias (Izaguirre & Vinocur, 1994). Este aspecto está asociado a la dominancia del fitoplancton y tiene especial importancia por ser un factor de riesgo para la salud pública.

Esta síntesis resulta necesaria para clarificar los objetivos de un abordaje de la problemática a fin de elaborar estrategias de recuperación/remediación con objetivos claros, asociados a las características propias de su estado natural, las cuales significan estabilidad y permanencia de la biodiversidad y el recurso hídrico, para ser aprovechado sustentablemente sin poner en riesgo su desaparición.

3. Cianobacterias y eutrofización

La creciente eutrofización de los cuerpos de agua producto de las actividades humanas, se considera como una de las principales y más importantes causas del incremento de las floraciones algales nocivas a nivel mundial (Hudnell, et al. 2008). Existe consenso en que en aguas eutróficas hay mayor recurrencia de floraciones y abundancia de cianobacterias que en aguas oligotróficas.

Las cianobacterias son organismos procariontes fotosintetizadores que encontrándose principalmente en ambientes acuáticos continentales y marinos, y que en determinadas condiciones ambientales (altas temperaturas, elevadas concentraciones de nutrientes) pueden causar proliferaciones masivas (florecimientos) las cuales afectan negativamente al ambiente y al recurso hídrico.

Se ha estimado que la mayoría de las floraciones de cianobacterias son nocivas (Codd y col, 1999; Costa, 1994) porque producen y liberan al medio

compuestos tóxicos denominados cianotoxinas. También, tienen la capacidad de producir ciertos compuestos volátiles que alteran las características organolépticas del agua (Smith, et al. 2008). Por esto, son reconocidas como un serio problema para la calidad de aguas en lagunas, lagos y reservorios de todo el mundo.

La eutrofización de los ambientes de agua dulce favorece las floraciones de cianobacterias toxígenas. La frecuencia de los episodios, las graves consecuencias que conllevan, la alarma en las poblaciones y la no disponibilidad de herramientas para su prevención son motivos más que suficientes para proponer generar acciones urgentes (DINAMA, 2009).

En Argentina, el fenómeno de floraciones nocivas de cianobacterias e ocurre a lo largo y a lo ancho del país (Echenique y col., 2009). En estudios previos realizados por nuestro grupo de trabajo a nivel local, se determinó que los florecimientos de *Microcystis* en la costa bonaerense del Río de la Plata y del Río Uruguay han llegado a producir más de 6 mg de microcystina por gramo de peso seco de células, ubicándose entre las cepas más tóxicas descritas en el mundo. El problema reviste gravedad debido a que ocasionan serios inconvenientes en el abastecimiento de agua potable en importantes ciudades como La Plata, Berisso, Ensenada, Bahía Blanca, Córdoba y Concordia, entre otras (Echenique, 1999; Echenique y col., 2009). Además se ven afectados los recursos con fines recreativos (Giannuzzi, et al. 2011).

Esta mayor recurrencia de florecimientos cianobacterianos en aguas eutrofizadas puede deberse a uno o varios factores, dentro de los cuales existe consenso en la capacidad que tienen para desarrollarse en ambientes con bajas concentraciones de dióxido de carbono, desplazando a otros componentes del fitoplancton (Shapiro, 1973; Schindler, 1974; Branco 1984; Almeida y Branco 1985; Komárek, 1991; Blomqvist, *et al.* 1994). El pH básico característico de las aguas eutróficas, limitan la concentración de CO₂ favoreciendo el desarrollo cianobacteriano (Rosso y Gianussi, 2011; UNESCO, 2009). Otro factor que influye para que algunos géneros de cianobacterias, como *Microcystis*, sean muy numerosos en este tipo de aguas es que, por su modo de vida y por los pigmentos fotosintéticos que poseen, aprovechan mejor la luz e impiden el paso de la misma a

los estratos inferiores de la masa de agua impidiendo el desarrollo masivo de muchas clorofíceas (Beyruth, 1993).

Un factor importante es la posibilidad de que las sustancias alelopáticas (cianotoxinas), que segregan muchas cianobacterias, favorezca su desarrollo por reducción de competencia por el medio y depredadores (Rosso y Gianussi, 2011; UNESCO, 2009).

3.1 El fósforo como nutriente limitante de los florecimientos cianobacterianos

Desde una perspectiva reducida al control de florecimientos cianobacterianos en cuerpos de agua dulce, se ha determinado que la cantidad de algas en un cuerpo de agua dulce depende fundamentalmente del contenido de fósforo total, y que el control de fósforo para la mitigación de florecimientos cianobacterianos puede ser efectivo si la concentración de fósforo total es menor que 30-50 $\mu\text{g l}^{-1}$ (Cooke G.D., et al. 1993). Según estudios realizados por Schindler, et al. (2008), la reducción de los aportes puntuales de nitrógeno no impide la ocurrencia de cianobacterias, pudiendo incluso fomentar la presencia de las especies fijadoras de nitrógeno atmosférico.

Sin embargo, actualmente se han acumulado múltiples estudios que ponen en duda el rol del fósforo como la “llave” para el control de la eutrofización. Los mismos aseguran que en muchos casos el nitrógeno sería factor de limitación del crecimiento algal. Por otro lado, hay posiciones que plantean un control mixto (N y P) (Dodds & Smith 2016).

Estudios en lagos profundos de EEUU, China y Japón, determinaron que por la relevancia de los procesos de carga interna de fósforo, y la capacidad de las cianobacterias de migrar verticalmente, es altamente probable que para controlar los florecimientos cianobacterianos en los mismos es necesario realizar un control conjunto de N y P (Conley, et al. 2009).

La capacidad de fijar nitrógeno atmosférico es generalmente considerada como una ventaja de las cianobacterias respecto de otras algas, por lo tanto, la limitación de su proliferación mediante el control de N no sería una posibilidad en

cuerpos de agua dulce. Sin embargo se ha determinado que el gasto energético necesario para la fijación de N₂ es muy grande, y por lo tanto se estima que este aporte es cercano al 10% (Rosso y Gianuzzi, 2011; UNESCO, 2009). Por otro lado se ha determinado que taxones que no son capaces de fijar N (por ejemplo, *Microcystis*) usualmente dominan los lagos hipereutróficos (Xu et al., 2010; Paerl y Otten, 2013b).

Las lagunas turbias constituyen un estado avanzado de hipereutrofización, caracterizado por una relación N/P relativamente baja, y frecuentes florecimientos de algas. Por otro lado, las lagunas claras poseen relaciones N/P más altas y prevalecen a concentraciones de fósforo total menor a 100 ppb, (Quirós, et al. 2002b) y se encuentran en zonas menos impactadas.

3.2 Alcalinidad y pH

La alcalinidad, no sólo representa el principal sistema amortiguador de pH del agua dulce, sino que también desempeña un rol principal en la productividad de cuerpos de agua naturales, sirviendo como una fuente de dióxido de carbono para la fotosíntesis. Históricamente, la alcalinidad ha sido utilizada como un indicador de la productividad de lagos, donde niveles altos indicarían una productividad alta y viceversa. Sin embargo, el carbono no limita el desarrollo de fitoplancton. En aguas con alta productividad, el proceso fotosintético puede agotar los niveles de CO₂ libre, a tal punto que el crecimiento de macrófitas se ve limitado y el pH puede alcanzar valores mayores de 9 ó 10. Las cianobacterias pueden competir muy bien en lagos eutrofizados donde el pH alto es característico, prevaleciendo frente a otros componentes del fitoplancton (Rosso y Gianuzzi, 2011).

Al contrario, si reducimos el pH incrementa la concentración de CO₂ producto de la disociación del bicarbonato. Por lo tanto, la reducción de pH contribuiría a la posibilidad de que otras especies fotosintéticas se desarrollen y limiten el crecimiento de cianobacterias (Shapiro, 1984; Deppe, et al. 1999).

4. ¿Restaurar, remediar, mitigar o rehabilitar?

Parece no haber límites demasiado claros para definir si un conjunto de acciones se enmarcan en procesos remediativos, de rehabilitación, restauración o mitigación. Los términos suelen ser utilizados indistintamente en diversos ámbitos, tanto académicos como gubernamentales.

Una de las diferencias sobre la cual coinciden la mayoría de las posiciones se centra en la referencialidad: tanto la remediación, rehabilitación o restauración implican la recuperación de ciertas características en el ambiente, similares a una condición previa no alterada. Las diferencias entre estos conceptos contrastan en mayor medida si asumimos que la restauración involucra devolver el ambiente a su estado original. Por lo tanto, se indica que es más apropiado hablar de rehabilitación (Mazzeo, et al. 2002).

Las medidas de mitigación en cambio parecen centrarse en los efectos, en reducir o controlar alguno de los efectos negativos producidos por el estado deteriorado del ambiente. Por ejemplo la mitigación de florecimientos cianobacterianos en cuerpos de agua eutrofizados, sin considerar necesariamente modificar su estado trófico. A veces las medidas de mitigación, pueden complicar un proceso de restauración o remediación (Sanchez, 2005).

La Sociedad para la Restauración Ecológica sugirió en 1996 la siguiente definición de restauración “La restauración ecológica es el proceso de recuperar y manejar la integridad ecológica de un sistema. Esta integridad incluye un rango crítico de variabilidad en biodiversidad, procesos ecológicos y estructuras en un contexto regional e histórico y sustentable para prácticas culturales”.

Hay una vasta bibliografía sobre restauración ecológica. Según ésta las medidas de restauración deben incluir al menos la remoción o reducción al mínimo de las causas que originaron el deterioro y la reconsideración efectiva de aquellas actividades humanas que originaron esas causas de daño, buscando la mayor compatibilidad posible de las actividades humanas con el funcionamiento ecosistémico (Sanchez, 2005).

Desde la perspectiva de diversos autores, el inconveniente se centra en determinar qué significa que el cuerpo de agua esté restaurado. En muchos casos, se hace referencia a un estado natural no perturbado, cercano al prístino. Sin

embargo, resulta dificultoso conocer en detalle este estado natural para muchos ecosistemas ampliamente impactados, donde no se haya referencia alguna de su estado previo (Zambrano, 2003; Mazzeo, et al. 2002).

Este es el caso de las lagunas pampeanas. Revertir los procesos de eutrofización de las lagunas pampeanas se podría pensar como un objetivo con límites difusos. El mismo acaece de cierta manera del problema de la referencialidad. Aunque existen aproximaciones de su estado natural a partir de escritos de viajeros de fines del siglo XVIII y a partir de las características del estado actual de las lagunas claras menos impactadas, solo permiten aventurar la descripción de su estado prístino. Por otro lado, es necesario advertir que la naturaleza eutrófica de las lagunas pampeanas puede resultar un argumento oportunista para quienes consideran que el actual estado eutrófico-hipereutrófico, se correspondería con su naturaleza.

La Sociedad para la Restauración Ecológica sugirió en 1996 la siguiente definición de restauración “La restauración ecológica es el proceso de recuperar y manejar la integridad ecológica de un sistema. Esta integridad incluye un rango crítico de variabilidad en biodiversidad, procesos ecológicos y estructuras en un contexto regional e histórico y sustentable para prácticas culturales”

Una de las formas para superar este debate intrincado, y propuesta de esta tesis, es comprender la remediación/restauración/rehabilitación como el deterioro en sentido inverso. En este marco las medidas de remediación son también de restauración o rehabilitación, o bien se enmarcan en procesos de- y a la inversa. Todas involucran mitigación de efectos, pudiéndose ajustar las acciones a los plazos necesarios. Por lo tanto, es necesario centrarse en la metodología en relación a qué tendencia se favorece en el marco de un proceso irreversible hacia un estado no deteriorado.

Los ciclos del agua, materia y energía constituyen los componentes básicos que hacen al equilibrio de un ecosistema. Los ecosistemas impactados están asociados a procesos de pérdida/acumulación de materia acelerados, producto de los usos del suelo. De aquí surge un criterio general de recuperación indica que minimizando los intercambios de materia natural, la vida de los ecosistemas se prolonga y persiste (Ripl and Eiseltová, 2010). Esta definición, que sintetiza una

visión holística, y a su vez concreta de los procesos de deterioro ambiental, es el eje central para comprender la direccionalidad de la irreversibilidad. Es decir, que si la eutrofización es un proceso de acumulación de nutrientes, la tendencia inversa, irreversible es la remoción de los nutrientes del ecosistema acuático.

En este sentido, cualquier acción que pretenda revertir un estado deteriorado debe en lo posible enmarcarse en un proceso que transcurra hacia estados irreversibles en términos de flujo de materia y/o energía.

Es necesario focalizar en la tendencia irreversible de las acciones, y no en los efectos esperados, o estados deseados que pueden justificar medidas paliativas y de corto plazo que suelen entenderse como medidas de mitigación. En este marco, cualquiera de los términos utilizados (rehabilitación, recuperación, restauración, remediación) o similares, no debe revestir demasiadas consideraciones conceptuales. La restauración (recuperación integral de las características del ecosistema inalterado) puede ser posible en un ambiente levemente afectado, en caso contrario es más realista hablar de rehabilitación, en función de los plazos y objetivos propuestos en proyecto (Lindig-Cisneros y Zedler, 2005). Sin embargo, la rehabilitación siempre es parte del proceso de recuperación.

Por otro lado, es importante reconocer que la valoración de las estrategias se encuentra fuertemente atravesada por las nociones actuales de lo que significa el desarrollo, económico y social, las implicancias productivas, y la valoración/significancia relativa de lo natural (ecosistemas, biodiversidad, humanidad). La asunción del deterioro como proceso natural e inevitable del desarrollo productivo y económico, que define la economía y la producción por sobre los ambientes naturales, tampoco declina ante la idea de intentar revertir los impactos del mismo, y por lo tanto muchos esfuerzos derivados se debaten en el terreno de “lo posible”, resultando simplemente en medidas paliativas, muchas enmarcadas en la idea de la mitigación.

En esta tesis se plantea que la mitigación debe ser comprendida como un efecto inherente a las estrategias de recuperación, y no un marco conceptual alternativo sobre el cual pensar las estrategias.

El hecho de no existir criterios rígidos para definir un estado final esperado, no quiere decir que no existan criterios claros para evaluar la efectividad de una estrategia.

Por otro lado, es más preciso y posible caracterizar el estado de deterioro en relación a condiciones ecológicas generales propias de los ecosistemas inalterados: biodiversidad, minimización de intercambios de materia y energía, resiliencia. Los factores que producen el deterioro de un cuerpo de agua se pueden identificar con precisión (concentración de sustancias tóxicas, nutrientes, alteraciones físicas), y de hecho no existen debates que pongan en duda a los mismos cuando es posible determinarlos. Las variables que se seleccionan para modificar, o los factores sobre los cuales incidir para recuperar un cuerpo de agua constituyen el primer criterio para discernir si la estrategia se encuadra o no en un proceso remediativo, de restauración ecológica (o rehabilitación).

Los ambientes acuáticos son muy complejos, y la respuesta del mismo dependerá de las capacidades ecológicas específicas del ecosistema, que son cambiantes. Sin embargo, existen variables claves sobre las cuales se puede incidir irreversiblemente, del mismo modo que los contaminantes/nutrientes impactan irreversiblemente hacia la contaminación/eutrofización. O que un efluente contaminado conduce a la contaminación de un cuerpo de agua.

5. Metodologías existentes de recuperación de lagos eutrofizados

La eutrofización de los cuerpos de agua tiene como factor principal la acumulación de cargas externas de nutrientes que producen incrementos excesivos en la producción primaria.

Un desbalance de este tipo en un cuerpo de agua hace que este experimente cambios repentinos y drásticos con un rápido aumento en la productividad primaria, blooms cianobacterianos, produciendo una rápida degradación de todo el sistema (severa deficiencia de oxígeno, aumento del ritmo de crecimiento de sedimentos, mortandad de peces, etc.). Tales cambios han sido descritos por primera vez y explicados por Ohle (1955, 1965, 1971) y Thomas (1955, 1963).

Todos los estudios y diversas experiencias afirman que para revertir la eutrofización es necesario eliminar los ingresos externos de nutriente (fuentes puntuales y difusas). La minimización y eliminación de ingresos externos de nutrientes es la primer medida a tomar en el abordaje de la problemática de eutrofización en cualquier cuerpo de agua (Mendiondo, 2009). Esta instancia involucra además los aspectos productivos, económicos, políticos y sociales que hacen a los procesos de desarrollo productivo y ocupación territorial de la zona. Desde el punto de vista técnico, la regeneración de la vegetación de ribera es una medida de control y reducción de ingresos difusos de nutrientes necesaria (Quirós, 2007).

Estudios de recuperación de lagos en todo el mundo, indican que es muy difícil que la sola limitación de los ingresos externos sea suficiente para recuperar un lago (Klein, 1992). La etapa más compleja en la elaboración de un proyecto de rehabilitación/recuperación es la siguiente: qué factores intrínsecos al cuerpo de agua es posible impactar para revertir su estado deteriorado, en función de qué objetivos y qué metodologías y/o tecnologías utilizar.

Hay métodos que se han estudiado e incluso implementado en diversas oportunidades para mitigar efectos de la eutrofización, en particular los florecimientos algales nocivos (FAN). Las floraciones cianobacterianas significan un problema ecológico, sanitario y económico muy importante, y por este motivo se han destinado muchos esfuerzos para encontrar metodologías que limiten su crecimiento. En todas se desarrollan técnicas que están relacionadas con los factores que regulan la producción primaria (Hosper & Meijer, 1986; Jørgensen et al., 2005).

Existen elementos suficientes para afirmar que existe una correlación entre la producción de fitoplancton y la concentración de fósforo total. Todos los casos publicados de lagunas pampeanas en estado "claro", con desarrollo de macrófita arraigada, y cuencas de drenaje menos impactadas tienen bajas concentraciones de fósforo en relación a los estados turbios. Por lo tanto, a pesar de los profundos debates en relación cuál es el nutriente que puede explicar con mayor precisión y ajuste los desarrollos algales y la eutrofización en lagos y lagunas, se sabe con seguridad que el fósforo es un nutriente que puede limitar el crecimiento del

fitoplancton. Desde el punto de vista tecnológico las especies solubles del nitrógeno (NO_3^- y NH_4^+), por su alta solubilidad, son más difíciles de controlar y remover que las especies solubles de fósforo (PO_4^{3-}).

Las metodologías tendientes a limitar la biodisponibilidad de fósforo en los estratos fóticos donde se desarrollan las cianobacterias, son mencionadas como las mejores estrategias (Klaus-Dieter, 2010; Cobo, 2015). Por un lado se busca la disminución de la entrada de nutrientes (del fósforo, principalmente) a través del control de entradas en la cuenca (agricultura, saneamiento, industria, etc.), pero también actuando directamente sobre la masa de agua (Pearl & Otten, 2013).

Hay dos alternativas, o modificar la distribución de nutrientes en los distintos compartimentos reduciendo las especies biodisponibles, o remover del sistema excesos de nutrientes.

Una metodología muy difundida es el uso de agentes químicos para inmovilizar fósforo biodisponible, limitando también el intercambio de nutrientes en la interfase agua sedimento por acumulación de una capa de precipitados. Una de las sustancias más utilizadas es el FeCl_3 (Klaus-Dieter, 2010). Estas metodologías modifican la distribución del fósforo acumulándolo en los sedimentos, y limitando su fracción soluble. En general, estos métodos llevan emparejada cierta toxicidad o un elevado riesgo de acumulación en el sedimento de concentraciones peligrosas de nutrientes que pueden ser liberados en un período posterior (Mason, 2002), (Sondergaard, et al. 2002). El Phoslock es un producto en base a arcillas ricas en lantano con la capacidad de adsorber fosfatos y precipitarlos, de modo que los mismos se acumulan en el sedimento (<http://www.phoslock.com.au/>). Es un producto patentado y desarrollado por *Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation* (CSIRO), que es ofrecido como servicio por Phoslock Water Solution Ltd. Aunque no genera el impacto de la aplicación de agentes químicos como el FeCl_3 , no remueve nutrientes particulados, tampoco los elimina del ecosistema.

Dentro de las metodologías que involucran remoción neta de fósforo del ecosistema, existe una propuesta tecnológica patentada, que utiliza procesos de coagulación floculación para remoción de nutrientes (especialmente fósforo) en cuerpos de agua profunda, aportando además a la ruptura de la estratificación

(Keil, 1993). Es un sistema pensado para lagos profundos, que consiste en una plataforma flotante que se ubica en la parte más profunda del lago.

Otras metodologías tendientes a la eliminación o reducción de nutrientes son la cosecha de macrófitas y remoción de sedimentos (Quirós, 2007). El aislamiento de sedimentos mediante una barrera mecánica para evitar la resuspensión de nutrientes también es una metodología existente. Es posible utilizar barreras activas como zeolitas, arcillas (Bauza y Gianuzzi, 2011). Las estrategias de dilución, por modificación de tiempos de residencia también pueden resultar efectivas, aunque raras veces se implementen (Bauza y Gianuzzi, 2011). La dilución tiene que alcanzar un 10% o 15% diario para observar cambios (Mazzeo, et al. 2002). La desventaja que tendría el método de dilución, es la dificultad de que el agua de dilución utilizada (por ej. agua subterránea) tenga una composición iónica similar a la de la laguna. Por ejemplo, se ha reportado su implementación en el lago Veluwe, en los Países Bajos, mediante el lavado con agua de bajo contenido de fósforo, pero alto en nitratos y calcio (Bauza y Gianuzzi, 2011). Desde el punto de vista del balance, la dilución involucra una transferencia de excesos de nutrientes y materia orgánica a cuencas asociadas a la laguna, imposibilitando la gestión de los excesos removidos.

Hay otra diversidad de metodologías que se sustentan en otros factores, capacidades/debilidades de las floraciones cianobacterianas que no abordan de base el problema de la eutrofización (acumulación de nutrientes), y por lo tanto no son capaces de solucionar de manera permanente el problema de los florecimientos cianobacterianos, sino que reducen de forma puntual y temporal la probabilidad de su desarrollo. Uno de los métodos ampliamente difundidos e implementados en lagos profundos es la aireación del hipolimnion, y ruptura de la estratificación térmica. Un caso de implementación de esta metodología ícono en Argentina es el del lago San Roque de Córdoba, donde desde el 2008 están instaladas sobre el lecho del lago siete series de tuberías que le inyectan aire al espejo de agua en zonas críticas de generación de algas para evitar su proliferación. La efectividad de esta experiencia ha sido evaluada con efectos positivos locales en la concentración de clorofila-a, en la zona de aireación (Ferral, 2013). Sin embargo, no dejan de ser abordajes paliativos y locales de las

consecuencias de la eutrofización (en la zona de aireación), además de ser muy costosos. Por otro lado, estos métodos que se sustentan en la estratificación no pueden ser implementados en lagunas pampeanas. Un producto tecnológico muy difundido es el SolarBee, un sistema flotante, de recirculación de agua a larga distancia que funciona a energía solar. Esta tecnología extrae agua de la parte profunda y la recircula en la superficie.

Otras estrategias exploradas son la limitación de la luz, control mecánico mediante ultrasonido, radiación UV, control químico mediante alguicidas, herbicidas y oxidantes (Bauza y Gianuzzi, 2011). Se han probado además un gran número de agentes para el control biológico con mayor o menor éxito (virus, bacterias, protozoos, hongos, plantas acuáticas, peces y otras), (Cobo, 2015). Uno de los métodos que ha demostrado buenos resultados para complementar los procesos de rehabilitación/recuperación de lagunas eutrofizadas, es la biomanipulación (Mazzeo, et al. 2002), por ejemplo reduciendo población de peces planctívoros, para desarrollar zooplancton y ejercer presión sobre las algas para reducir la turbidez del agua y desarrollar las macrófitas (Schlinder, 1993). El desarrollo de macrófita y perifiton son efectivas. El perifiton puede ser aún más efectivo para la remoción de fósforo (Bauza y Gianuzzi, 2011).

Como alternativa al uso de agentes químicos se han evaluado metodologías de fitorremediación en efluentes logrando reducciones significativas en los niveles de fósforo total (Basilico, et al. 2017). Sin embargo, los porcentajes de remoción alcanzados suelen ser menores a los logrados por métodos químicos y los tiempos de retención ampliamente superiores.

La capacidad de captación de nutrientes de la vegetación, el incremento que produce en la permeabilidad del suelo (filtración, infiltración, retención), indica que independientemente de la metodología utilizada es necesario reconstituir la vegetación de ribera, a fin de minimizar los ingresos de nutrientes por escorrentía.

Se han reportado pocas experiencias de recuperación de lagunas pampeanas. Actualmente se está desarrollando un plan de recuperación de la laguna de Las Mulitas, focalizado principalmente en la regulación del nivel

hidrométrico, incremento de la profundidad, y biomanipulación mediante inserción de peces (Porta, et al. 2013).

Por otro lado, en el marco de un programa de colaboración BAYLAT-CONICET, en un proyecto conjunto (periodo 2015-2016) donde participó nuestro grupo de trabajo, Hilliges & Frank, (2017) desarrollan un sistema de filtros híbridos optimizado. El mismo utiliza humedales de filtración y fitorremediación, incorporando adicionalmente una unidad de digestión previa para el tratamiento de la laguna de Los Patos del Municipio de Ensenada. Este desarrollo aún no ha sido probado a escala.

6. Lineamientos conceptuales para recuperación de lagunas pampeanas eutrofizadas

La restauración de lagos someros turbios, no vegetados hacia un estado de aguas claras dominados por macrófita es notoriamente dificultosa. La reducción de la carga externa de nutrientes es una necesidad para la recuperación, pero sus efectos podrían llevar varias décadas, debido a la gran cantidad de fósforo previamente acumulada (Quirós, et al. 2006). Cuando la carga externa de fósforo se reduce, la carga interna producto de la anoxia de los sedimentos, es una fuente de nutrientes importante para el fitoplancton así como un sitio poco favorable para el desarrollo de la macrófita. Según Quirós, et al. (2006), para acelerar la recuperación de una laguna deberán aplicarse entonces métodos de tratamiento interno.

En términos conceptuales, en relación al factor causal de la problemática de eutrofización, las metodologías que contribuyen fehacientemente a revertir la eutrofización son las que revierten la acumulación de nutrientes extrayéndolos del ecosistema acuático. Entre ellas, se encuentran descriptas la filtración y remoción mecánica de blooms, la cosecha de macrófitas, la remoción de sedimentos, dilución, entre otras posibilidades (Cobo, 2015; Quirós, 2007).

El resto de las metodologías pueden utilizarse de forma complementaria en función de las necesidades del caso particular, para favorecer las capacidades ecológicas del ecosistema que le permitan equilibrarse en un nuevo estado.

Muchas deben ser consideradas como medidas paliativas, de corto plazo, para mitigar algunos efectos puntuales de la eutrofización. Algunas de ellas son ecológicamente incompatibles como el uso de alguicidas y agentes oxidantes.

En lagos poco profundos, en base a la teoría de equilibrios alternativos de Scheffer et al. (1993), la sola remoción de nutrientes del sistema no involucra un pasaje de estado turbio a estado claro.

Existe consenso en que la macrófita arraigada cumple un rol fundamental en las lagunas de agua dulce, limitando el ingreso de nutrientes y manteniendo el agua clara. Además provee hábitat y comida a gran diversidad de organismos acuáticos. Las mismas declinan su crecimiento o desaparecen con los procesos de eutrofización. Esto ha sido observado en gran cantidad de lagos poco profundos del mundo (Bakker, et al. 2013). La diversidad de macrófita arraigada es una de las características que diferencian las lagunas pampeanas claras y turbias. Por lo tanto, para recuperar lagunas eutrofizadas la reconstitución de la macrófita arraigada (emergente y sumergida) es una medida necesaria (Bakker, et al. 2013) y que contribuye a la reducción de los nutrientes, por limitación de la carga interna y la posible cosecha controlada.

La sola reconstitución de la macrófita, sin modificar la condición eutrófica del agua puede resultar inviable, ya que las altas concentraciones de nutrientes en la columna de agua favorecen el desarrollo de fitoplancton, inhibiendo el crecimiento de las macrófitas (Scheffer, et al. 1993), el desarrollo excesivo del perifiton y algas filamentosas también pueden producir sombreado e inhibición (Bakker, et al. 2013). En una laguna eutrofizada, el fitoplancton puede ser reemplazado por desarrollos excesivos de macrófita flotante, pero no por macrófita arraigada (Mazzeo, et al. 2002).

Por otro lado, una vez reconstituidas las propiedades abióticas del agua (baja turbidez y nutrientes) no siempre se desarrolla la macrófita arraigada. Una de las principales dificultades es la ausencia de especies que se necesita desarrollar, por no haber sobrevivido en la etapa de deterioro (Bakker, et al. 2013).

Una estrategia de restauración de una laguna pampeana eutrofizada debe contemplar los siguientes puntos:

- 1) Eliminación y/o reducción de cargas externas de nutrientes
 - Aportes difusos: usos del suelo en cuenca de drenaje, revegetación y diversidad biótica de ribera
 - Aportes puntuales: eliminación o reducción de efluentes (tratamiento).
- 2) Desarrollo de condiciones abióticas para el desarrollo de macrófita:
 - Reducción de nutrientes de la columna de agua
 - Reducción de turbidez para favorecer el desarrollo de la macrófita arraigada.
- 3) Desarrollo de nichos ecológicos para reconstitución de diversidad biótica
 - Generar sitios de controlados (baja concentración de nutrientes y baja turbidez) para re inserción de especies ausentes.

Para evaluar la factibilidad de una metodología para desarrollar las condiciones abióticas necesarias para recuperar una laguna, es necesario realizar un estudio previo. Este estudio debe involucrar un balance de nutrientes, en base a las características hidrológicas, fuentes puntuales y difusas, y variaciones climáticas. Además se debe realizar un monitoreo continuo de al menos un año (Björk, 2010). Las características morfométricas son también importantes (Quirós, 2004).

6.1. Sistema Hídrico Renal para recuperación de lagunas pampeanas

No hay antecedentes de estudios de rehabilitación/recuperación en lagunas pampeanas tendientes a revertir su deterioro en estados permanentes. Son evidentes las causas de su deterioro y han sido caracterizadas y estudiadas sus características ecológicas (ver capítulo), y también identificadas algunas referencias respecto a cuál puede haber sido su estado claro natural, en especial por los trabajos de Quirós, explorados y citados en el capítulo.

De la revisión bibliográfica realizada el eje central de la estrategia de rehabilitación/recuperación es modificar las condiciones abióticas para la regeneración biótica de la laguna en estados claros.

En función de las características específicas de las lagunas pampeanas los cambios necesarios son: reducción de turbidez y fósforo, para reconstituir la macrófita arraigada y el perifitton. Aunque es probable la limitación por nitrógeno en lagunas con estados turbios, las mismas también correlacionan el crecimiento fitoplanctónico con la concentración de fósforo total, quizá en menor medida. Las bajas relaciones N/P (características de los estados turbios) (Izaguirre & Vinocur 1994; Sosnovsky y Quirós, 2006) implican altos niveles de fósforo. El SHR a partir de la remoción de fósforo, conduciría a la laguna a un estado limitado por fósforo, característico de las lagunas claras.

Esto se puede realizar mediante un sistema que procese el agua deteriorada, y la retorne a través de una corriente puntual con las características abióticas deseadas (baja turbidez, bajas concentraciones de fósforo). El modo general de rehabilitación/recuperación propuesto a partir del cual se pueden utilizar distintos procesos y/o agentes químicos, es mediante un Sistema Hídrico Renal (SHR). Comprendido así a una unidad metabólica que produce remociones netas de nutrientes y de la turbidez. Ya se hizo mención a que existe un desarrollo similar que involucra el tratamiento de aguas profundas en simultaneo con la ruptura de la estratificación (Keil, 1993; Mazzeo, 2009). Este consiste en una balsa flotante que utiliza métodos químicos de precipitación, que opera flotando en la zona profunda del lago. Este sistema no ha trascendido significativamente, probablemente por la dificultad para poner en funcionamiento, operar y mantener un sistema de este tipo, con dudosas expectativas de impacto en la concentración de nutrientes dado el tamaño y volumen de agua que tienen los lagos profundos (ampliamente más altos que las lagunas pampeanas), y además porque no plantea una perspectiva integral de mejoramiento del recurso acompañando procesos ecológicos propios del cuerpo de agua que potencien los esfuerzos de la rehabilitación.

El SHR se propone como una alternativa viable desde lo tecnológico, pero principalmente desde la fundamentación en relación a la funcionalidad para

desarrollar las capacidades ecológicas de las lagunas para su recuperación permanente: desarrollo de condiciones abióticas para regeneración de macrófitas arraigadas, disminución de la concentración de nutrientes y mitigación de florecimientos cianobacterianos.

El sistema toma agua de la laguna, la procesa, y la devuelve a la laguna. Es colocado en terreno lo que le da mayor facilidad operativa, de seguimiento, y flexibilidad en la incorporación de unidades, uso del espacio, y por sobre todo que permita garantizar la inocuidad del proceso. Estas flexibilidades técnicas, sumadas a la función ecológica se sintetizan en la idea metabólica del riñón, sin pretender comparar la importancia funcional del mismo para la vida animal, pero sí enmarcando conceptualmente la idea de abordaje, haciendo hincapié en la integralidad del metabolismo acuático y las necesidades funcionales que es necesario recuperar.

El mismo funciona como una unidad metabólica que permite la remoción neta de nutrientes, o los contaminantes específicos de los procesos elegidos y de la problemática particular del cuerpo de agua. Esto da lugar a un manejo y gestión de las sustancias removidas, quitándolas irreversiblemente del ecosistema acuático. Este tipo de sistemas se representa en la figura 13.

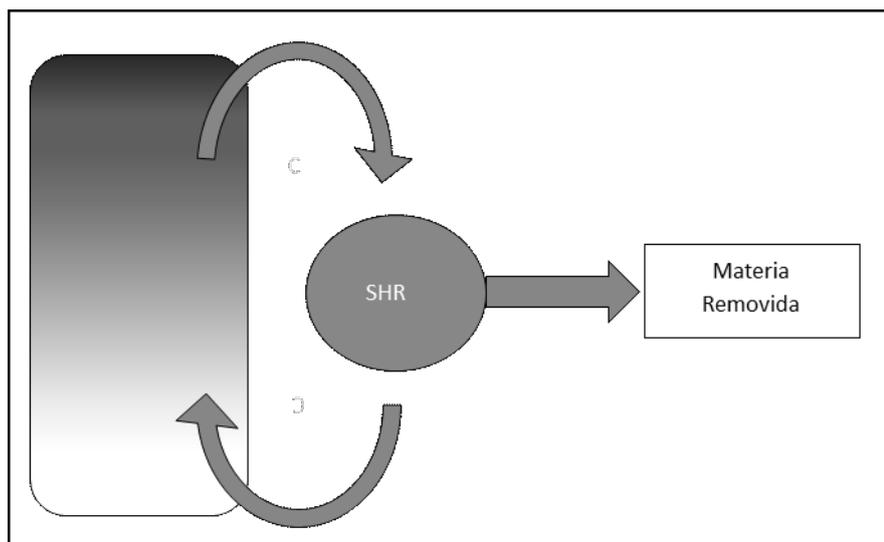


Figura 13. Sistema Hídrico Renal para rehabilitación/recuperación.

Los objetivos de la presente tesis se centran en la remoción específica de fósforo y turbidez, para remediar estados de eutrofización y mitigar florecimientos cianobacterianos.

Los agentes de remoción tradicionalmente empleados para la remoción de fósforo y clarificación de aguas son las sales de Al y Fe. De las sales más utilizadas se encuentran el $AlSO_4$ y $FeCl_3$ (Canepa de Vargas, et al. 2009). También se utilizan otras sales de hierro como el $FeSO_4$ pero la oxidación a Fe^{+3} genera un consumo de oxígeno indeseable. Por otro lado, se han reportado efectos tóxicos del Al en organismos, mientras que los mismos se desconocen para el Fe, a pesar de que se ha utilizado en muchos casos como agente químico de precipitación de fósforo en lagos (Klaus-Dieter, 2010). También, se ha determinado que los lodos con altas concentración de aluminio tendrían mayor riesgo de fitotoxicidad en el ambiente (Meers, et al. 2006). Por lo tanto, se selecciona al $FeCl_3$ como el agente químico adecuado, aunque no se descarta la posibilidad de utilizar sales de aluminio, debido a que la implementación de estos reactivos mediante un sistema como el propuesto previene su contacto con el ambiente.

La utilización del $FeCl_3$ encuadra la estrategia dentro de las que utilizan agentes químicos de precipitación de fósforo. Las metodologías que se han implementado utilizando este tipo de agentes químicos precipitantes de fósforo solo modifican la distribución de fósforo, acumulándolo en los sedimentos. La baja profundidad que caracteriza a las lagunas pampeanas, hace que sus características ecológicas y su biodiversidad se sustenten precisamente en los sedimentos y la interfase sedimento agua (arraigamiento de macrófitas, organismos bentónicos, peces, etc.). Afectar la capa de sedimentos involucraría un impacto mayor que el generado en cuerpos de agua profunda, lo que no lo hace recomendable.

El SHR propuesto permitiría la implementación de agentes químicos como el $FeCl_3$ para remover fósforo (soluble y particulado) del cuerpo de agua. Además los floculos formados por los precipitados del $FeCl_3$ remueven la turbidez del agua, arrastrando algas, material en suspensión, y materia orgánica en general, con el fósforo y nitrógeno que componen las células y tejidos.

El $FeCl_3$, además acidifica el agua, por lo tanto el pH es otra variable en la cual impacta. Los estados de eutrofización aguda y florecimientos cianobacterias

elevan el pH del agua a niveles que producen una disminución significativa del CO₂ disponible para otras especies fotosintéticas, creando condiciones en las que proliferan las cianobacterias (Florecimientos Algales Nocivos, FAN).

En la tabla 2 se vuelcan las variables sobre las que impacta el uso del FeCl₃ en el SHR, y su relación con la problemática de eutrofización y blooms cianobacterianos o florecimientos algales nocivos (FAN).

Variables	Eutrofización	FAN
<u>Fósforo (P)</u>	Es un nutriente clave para la producción primaria (pp) ↓P ↓pp ↓Turb	Nutriente limitante. Son parte de la. ↓P ↓FAN
Relación N/P	Relaciones bajas N/P, ↑ N/P Optimiza el efecto ↓P	diversidad de pp. ↑ N/P ↓FAN
<u>Turbidez</u>	Incluye nutrientes, algas, y materia orgánica. Es una de las consecuencias de la eutrofización, favorece la anoxia en zonas profundas. ↓Turb ↑pp (prof.) ↑Oxig. Sed. ↓Carga interna ↓P	Las células cianobacterianas aportan a la turbidez. Y por otro lado la turbidez inhibe el paso de la luz y el desarrollo de algas.
pH	Regula la disponibilidad de CO ₂ para el desarrollo de organismos fotosintéticos. diversos ↓pH ↑CO₂ ↑NH₄ ↑N/P	El pH básico favorece el desarrollo de cianobacterias, por inhibición de competencia. ↓pH ↓FAN

Tabla 2. Variables principales sobre las que debe actuar el SHR.

En la figura 13 se observa que tanto la reducción de P como de turbidez tienen una interacción sinérgica y directa en la producción de fitoplancton (pp). La disminución de la turbidez en la columna de agua, produce un incremento de la producción primaria en profundidad, alcanzando el sedimento. La sola reducción de turbidez, sin limitar la concentración de fósforo en el agua, puede desencadenar nuevamente una producción excesiva de fitoplancton que retorna al estado turbio. La sola reducción de fósforo podría compensarse rápidamente por los procesos de carga interna (equilibrios sedimento-agua), si no se modifican las condiciones anóxicas del sedimento, producidas principalmente por limitación de luz.

Una de las instancias de adaptabilidad que se proponen para el SHR, es un humedal previo al vertido en la laguna. La función del humedal no es precisamente la remoción biológica de nutrientes que se realiza previamente por métodos químicos, sino que es una instancia previa pensada para corregir y controlar la corriente que vuelve procesada a la laguna. De esta manera, se busca garantizar que no haya riesgo de que los precipitados producidos alcancen la laguna. Además, la idea de humedal como interfase tierra - agua involucra un espacio de bioseguimiento con especies indicadoras, o también como nicho de reproducción de la biodiversidad de macrófitas que es necesario introducir al ecosistema.

6.1.1. Dimensionamiento del SHR

El dimensionamiento de un sistema de tratamiento de agua depende directamente del caudal a tratar. El caudal tratado determina la velocidad de remoción de nutrientes del sistema.

Los lagos someros tienen una tendencia natural a la acumulación de nutrientes. Desde un enfoque centrado en el balance de nutrientes, la implementación de un SHR puede resultar en 3 escenarios iniciales:

- 1) Entradas – Salidas – Remoción (SHR) = +
- 2) Entradas – Salidas – Remoción (SHR) = 0
- 3) Entradas – Salidas – Remoción (SHR) = -

El escenario más deseado para la recuperación de una laguna sería el 3). El escenario 2) implicaría un estado de equilibrio donde podríamos asumir que el

cuerpo de agua no se recuperaría (desde un enfoque estrictamente centrado en el balance de nutrientes inicial). En el escenario 1) simplemente se retardaría el proceso de deterioro.

Sin embargo, escenarios como el 1) son los que caracterizan a los cuerpos de agua en su proceso natural (no impactado). También, es el que caracteriza a una laguna eutrofizada. Como se mencionó a lo largo del capítulo, la diferencia está en la velocidad de los procesos de acumulación. En ecosistemas naturales no impactados implicaría cambios en miles de años (Mazzeo, et al. 2002). La velocidad está determinada principalmente por las capacidades ecológicas del sistema para amortiguar los desbalances manteniendo las características de un ecosistema equilibrado (diversidad biótica, y procesos estables).

Por lo tanto, el balance de nutrientes en el estado inicial resulta insuficiente para dimensionar el SHR. Según bibliografía, utilizando un método de dilución, la misma debería realizarse a razón de un 10% o 15% diario (Mazzeo, et al. 2009).

El SHR podría modificar las propiedades abióticas del agua de la laguna, con efectos más acelerados en la zona de vertido. El balance inicial plantea perspectivas estáticas que no incluyen la dinámica cambiante del ecosistema.

En la medida que se van modificando las condiciones abióticas del agua, y desarrollando las capacidades bióticas necesarias, el balance comienza a modificarse. En base a lo descrito en bibliografía, uno de los mecanismos más relevantes desencadenados por la reducción de turbidez, sería el favorecimiento de la actividad fotosintética en la interface sedimento/agua, reducción de la carga interna de fósforo, desarrollo de la macrófita arraigada.

La selección del caudal de tratamiento surge de una relación de compromiso entre las factibilidades constructivas y operativas (disponibilidad de materiales, equipos, costos y necesidades operacionales), y las necesidades del ecosistema.

La acción conjunta entre limitación de ingresos de nutrientes (difusos y puntuales) y desarrollos de nichos ecológicos de reconstitución biótica que aprovechen los efectos locales del vertido, podría ser la estrategia de recuperación integral más adecuada para una laguna pampeana.

6.1.2. Base tecnológica para la implementación de FeCl_3 en un SHR

La tecnología de coagulación/floculación se basa en distintas etapas o unidades de proceso ya conocidas e implementadas en el tratamiento de aguas. De forma general el proceso se divide en dos etapas: primero la coagulación y floculación, que involucran la dosificación y mezclado de coagulantes y floculantes, formación de coágulos y flóculos, y los procesos de separación de precipitados.

Dados los objetivos del SHR, se incorpora una tercera etapa de amortiguamiento y corrección previa al vertido. Esta es una etapa que se asienta en la necesidad de garantizar la seguridad ambiental de los procesos aplicados, de amortiguar ocasionalmente un mal funcionamiento del sistema de separación de precipitados por ejemplo, y garantizar un control continuo de la corriente tratada.

En el transcurso de la tesis se detallará el diseño del sistema y las características específicas de los procesos utilizados, iniciando por un estudio de los procesos de remoción de fósforo con FeCl_3 . Aquí solo cabe mencionar la matriz tecnológica existente sobre la cual se basa el desarrollo del SHR.

Capítulo 2

Remoción de fósforo con $FeCl_3$

Para avanzar en la comprensión procesos que intervienen en la remoción de fósforo y su correlación tecnológica se comienza a estudiar las variables que las condicionan en una matriz simple para luego incorporar la complejidad de las muestras reales.

De este modo, se divide este capítulo en dos partes, en la primera se presenta un estudio de la remoción en soluciones sintéticas de agua destilada y orto fosfato describiendo el comportamiento de base entre el $FeCl_3$ y el P en función de las principales variables que lo gobiernan.

En la parte 2 se incorpora el estudio de la remoción de P en muestras naturales, de modo de correlacionar tendencias y/o comportamientos obtenidos con muestras sintéticas, e identificar la influencia en la remoción de algunas variables propias de los medios naturales.

PARTE 1

1. Remoción de fósforo en aguas sintéticas.

Uno de los ejes centrales de la tecnología de remediación desarrollada en la presente tesis, es el uso de agentes químicos de remoción de fósforo. La mayoría de los agentes químicos utilizados para la remoción de fósforo poseen además propiedades coagulantes y floculantes, lo cual significa una ventaja para removerlos. La coagulación y floculación son procesos ampliamente utilizados en el tratamiento de aguas para la eliminación de turbidez y color de origen coloidal, y para el mejoramiento de la sedimentabilidad de lodos activados. Se han identificado una serie de mecanismos de coagulación que permiten la desestabilización de las partículas coloidales y su crecimiento en partículas mayores, o bien su arrastre por interacción con otros precipitados (Barrenechea Artel, 2004). La floculación es un proceso posterior, de agrupación de las partículas coaguladas que da lugar a la formación de flóculos, agrupamiento de coágulos que pueden ser removidos con facilidad por métodos físicos (decantación, flotación, filtración).

El Cloruro Férrico (FeCl_3) es tradicionalmente utilizado con este objetivo, al igual que el Sulfato de Aluminio (AlSO_4). Ambos conjugan propiedades coagulantes/floculantes (remoción de fósforo particulado), con la capacidad de remover fósforo soluble, mayoritariamente en forma de fosfatos. Estudios determinaron que el FeCl_3 tiene una mayor eficiencia que el AlSO_4 para la remoción de fósforo (Días Mejía, et al. 2007), materia orgánica y sólidos suspendidos (Flores-Mojica, et al. 2016). La remoción de fósforo particulado adquiere relevancia en lagunas pampeanas, ya que por su alta productividad generalmente el mayor porcentaje de fósforo en el agua se encuentra fijo en materia orgánica (Fuentes y Massol-Deya, 2002).

Sin embargo, la remoción de fósforo soluble resulta clave para alcanzar los porcentajes de remoción requeridos, principalmente los ortofosfatos que al ser especies fácilmente bioasimilables contribuyen directamente a la eutrofización (Sijia Gao, et al. 2013). Se ha comprobado la eficacia del Cloruro Férrico en la reducción de fósforo a bajos niveles de concentración en efluentes sintéticos y reales (10 a 50 ppb P- PO_4) (Szabó, et al. 2008).

1.1. Naturaleza de los precipitados

Las reacciones de hidrólisis del Fe^{+3} son complejas. Las mismas determinan los mecanismos de coagulación y floculación. Estudios han determinado que la coagulación mediante sales inorgánicas se produce predominantemente por medio de dos mecanismos: adsorción de las especies hidrolíticas por el coloide que provoca la neutralización de carga (desestabilización electrostática), y la coagulación de barrido, producida por las interacciones entre el coloide y el hidróxido precipitado a dosis que superan la solubilidad de los hidróxidos. Las curvas de coagulación indican que a dosis entre los 5,6 y 56 mgFe/L a pH mayor a 4,5 el mecanismo de coagulación que ocurre es el barrido. El rango de pH se va ampliando en la medida que la dosis de Fe aumenta (Barrenechea Artel, 2004). La menor solubilidad de los hidróxidos férricos se encuentra a pH entre 8 y 9, por lo tanto la desestabilización electrostática, en general se favorece a pH más ácido donde la solubilidad de los hidróxidos disminuye y son más estables las especies catiónicas de alta carga (Barrenechea Artel, 2004; Zerbato, et al. 2009).

En el transcurso de los procesos de hidrólisis de las sales férricas, se producen interacciones fisicoquímicas entre partículas y procesos químicos caracterizados por productos polinucleares, especies coaguladas que varían con la concentración de Fe (El Samrani, et al. 2004). Son especies iónicas complejas, monómeros, dímeros, trímeros y largos cationes poliméricos Fe_{24} que luego precipitan en racimos fractales (Dousma y De Bruyn 1976; Drits et al. 1993; Bottero et al. 1994; Tchoubar et al. 1991). A esta complejidad de la hidrólisis de las sales férricas se le suma la interacción con otros ligandos. Se ha comprobado que simples aniones inorgánicos presentes en aguas naturales, tales como PO_4^{-3} o SO_4^{-2} , alteran el camino de hidrólisis del Fe^{+3} , (Rose et al. 1996). Existe consenso en que estos procesos están condicionados por el pH, una de las principales variables para la coagulación/floculación, y por la concentración de Fe. Estudios han determinado que el rango de pH óptimo para la remoción de PO_4^{-3} coincide con el rango óptimo de clarificación de las sales de Hierro (III), pH 5 – 7 (Vilg -Ritter et al. 1999; Lefebvre, 1990; Randtke 1988). Sin embargo, se ha detectado que las máximas remociones de fósforo se logran incluso a menores dosis que las necesarias para la máxima remoción de turbidez, lo que implica una disociación entre los procesos de clarificación y remoción de fósforo (El Samrani et al. 2006). De estudios previos se

ha observado que los fosfatos generan un corrimiento a pH ácido del rango de pH de máxima remoción (Hsu, 1973a, 1975).

1.2. Mecanismos de remoción

Se han desarrollado distintos enfoques que se aproximan a la explicación del proceso de remoción de fósforo ortofosfato con FeCl_3 . Primeramente, se desarrollaron modelos conceptuales estrictamente químicos, basados en equilibrios de precipitación, y procesos de co-precipitación (comprendidos como precipitación simultánea de distintas sales en sólidos amorfos y estequiometría variable, por ejemplo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y FePO_4 (Caravelli, et al. 2008)). Este enfoque se sustenta en la hipótesis de remoción de fósforo por precipitación de sales fosfatoférricas.

Un estudio de especiación basado en titulaciones ácido base de soluciones de PO_4 por un lado y Fe^{+3} por otro, concluye que la precipitación de FePO_4 es posible solo a pH menor a 5, obteniendo FePO_4 puro a pH menor a 3,5, una mezcla de FePO_4 y FeOH_3 a partir de 3,5 y FeOH_3 puro a pH superior a 4.5 o 5, dependiendo las constantes de solubilidad utilizadas (Takács, et al. 2006).

En la medida que fueron avanzando los estudios motivados por un lado por la relevancia de la problemática del fósforo en los cuerpos de agua y mejoramiento de la remoción en plantas de tratamiento, y por el avance de estudios geoquímicos por otro, comenzaron a reconocerse otras vías posibles de remoción. Las mismas incorporan fenómenos superficiales de adsorción en flóculos de Fe previamente formados, oclusión, intercambio de ligandos, entrapamiento mecánico, coagulación/floculación (Dzombak & Morel 1990; Takács et al. 2006). Algunos autores incorporan estos mecanismos dentro de la vía de la co-precipitación (Smith et al. 2008; Hauduc, et al. 2015), tomando la definición de IUPAC. Se entiende por co-precipitación según IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) la “precipitación de un componente normalmente soluble con un macrocomponente mediante cristales mixtos, adsorción, oclusión o entrapamiento mecánico” (McNaught and Wilkinson, 1997).

A partir de estos antecedentes, surgen enfoques más complejos que se sustentan en interacciones superficiales en sitios activos de los precipitados oxihidróxidos férricos (OHF) (Smith et al. 2008; Hauduc, et al. 2015). Estos modelos

sugieren como vías de remoción de fósforo la adsorción y co-precipitación en sitios activos de OHF a pH mayor a 5 y posible precipitación de sales fosfatoférricas en un sistema simple hierro-fosfato-hidrógeno sólo a pH ácido (menor a 5). Además determinan que el número medio de factores del sitio activo de OHF depende de la intensidad de mezcla y del envejecimiento del OHF (Smith et al., 2008; Szabo et al., 2008).

El modelo propuesto por Fytianos *et al.* (1997), determina que el rango óptimo de pH para la precipitación química de FePO_4 es 4.5 – 5, logrando una remoción máxima del 63% para una relación Fe/P=1. En el mismo estudio se determina que los máximos porcentajes de remoción se obtienen a partir de relaciones molares Fe/P de 2.5 mediante precipitados de distintas sales (Fytianos, et al. 1997). Los ensayos son realizados con muestras sintéticas de H_2KPO_4 en agua y contrastados con muestras de aguas residuales. Simith *et al* (2008) y Szabó *et al.* (2008) utilizaron los resultados de ensayos realizados con muestras modelo de aguas residuales preparadas con agua de la canilla y H_2KPO_4 , y aguas residuales reales, y en algún caso sistemas simples en agua destilada. El trabajo de Smith et al. (2008), y el modelo de complejación propuesto se sustenta en que en condiciones de aplicación a escala real la mezcla del coagulante suele ser insuficiente y por lo tanto el Fe suele hidrolizarse antes de ponerse en contacto con el P. Los ensayos experimentales fueron realizados mayormente mediante hidrólisis previa del Fe (Szabó, et al. 2008), aunque las consideraciones del modelo desarrollado por Smith *et al* (2008) lo extrapola a condiciones de precipitación de OHF y contacto simultáneo con los fosfatos, considerada como condición de mezcla óptima.

Otros estudios también confirman la capacidad de los precipitados de Fe y Al para adsorber el P en el tratamiento de aguas residuales. Los mismos sugieren que estos precipitados proveen una superficie reactiva con una fuerte afinidad por el P (Elliot and Dempsey, 1991; Babatunde and Zhao, 2010; Wang et al. 2011b). El mecanismo de adsorción de P en aguas residuales envuelve intercambio de ligandos, efectos competitivos con sustancias húmicas, reacciones químicas y co-precipitación. En el intercambio de ligandos, ha sido demostrado que el intercambio dominante es el P con OH^- (Wang et al. 2011b, 2012; Gao, et al. 2012).

De la abundante cantidad de trabajos dedicados a esclarecer la complejidad de los procesos y mecanismos de remoción de fósforo con FeCl_3 en el presente

trabajo se consideran dos enfoques conceptuales amplios que incorporan los mecanismos de coagulación asociados al FeCl_3 . Por un lado, procesos de remoción asociados a la precipitación de los Oxi Hidróxidos Férricos (OHF) y coagulación/floculación por barrido (CFB) (favorecidos en exceso de Fe y pH básico), que incluye todas las vías de remoción asociadas a procesos superficiales (adsorción), mecánicos, y químicos producto de la interacción del fosfato con las estructuras OHF, y por otro lado un proceso asociado a las vías estrictamente químicas que se basan en la Precipitación de Sales Fosfatoférricas (PSF) (pH ácidos y mecanismos de coagulación probablemente mixtos).

Existe consenso en que para maximizar la remoción de fósforo con FeCl_3 (superior 90%) son necesarias dosis superiores o iguales a relaciones Fe/P entre 2 y 2.5. Para cada caso particular, dependiendo los requerimientos normativos de la descarga de efluentes y la complejidad del sistema la relación óptima puede variar.

Respecto de las metodologías utilizadas por los distintos autores, la gran mayoría ha analizado tendencias en medios reales de aplicación o utilizando medios complejos sintéticos con una alta capacidad buffer. Esto permite no incurrir en variaciones de pH difíciles de controlar, y consideraciones conceptuales respecto de cuál es el pH de remoción. Sin embargo, estas metodologías implican afectar el medio iónico, incorporando incertidumbre en las interpretaciones específicas. Por otro lado, si bien existen diversos estudios de los procesos de remoción de fósforo con FeCl_3 se encontraron pocos estudios en profundidad de remoción de fósforo a concentraciones ambientales (menores a 1 ppm P-PO_4), problematizando las implicancias fenomenológicas que involucran las bajas concentraciones de P en relación a las dosis necesarias de Fe. Los modelos e interpretaciones de los procesos involucrados se derivan de ensayos experimentales a concentraciones significativamente superiores a las ambientales, por estar enfocados mayormente en el tratamiento de efluentes. En algún caso, como en el trabajo de Szabó et al. (2008), se alcanzan concentraciones iniciales bajas, pero dentro de rangos amplios de concentración que superan los 10 mg P/L. Sobre estos resultados experimentales, un estudio más reciente de Hauduc, et al. (2015) ajusta el modelo y las interpretaciones fenomenológicas.

Otra de las diferencias metodológicas de los distintos estudios está determinada por el método de separación de los precipitados. Por un lado, hay

estudios que utilizan filtrado a poro 0,45 μm (Szabó, 2008; Smith, 2008), y otros utilizan decantación (Thistleton, et al. 2002). Es claro que la metodología de separación utilizada se traduce en su correlación tecnológica, y puede resultar clave para discriminar entre los precipitados que son producto o parte de procesos de coagulación/floculación, más fáciles de separar y de aplicación tecnológica directa y los que no. Por otro lado, los mecanismos de coagulación varían con la concentración de Fe y el pH, incrementando la complejidad de los resultados observados cuando la metodología de separación solo permite separar precipitados coagulados.

Por esto es que en este capítulo se revisan los marcos conceptuales identificados que intentan esclarecer los complejos procesos involucrados en la remoción de fósforo con FeCl_3 y de esta manera establecer las bases de interpretación fenomenológica.

El objetivo del presente capítulo, es a partir de la caracterización de las variables fundamentales que gobiernan la remoción de fósforo ortofosfato con cloruro férrico: pH y dosis de Fe, identificar rangos o valores óptimos de remoción para concentraciones de fósforo de orden ambiental, aportando elementos para comprender como se expresan los distintos procesos fenomenológicos propuestos en función del pH y la dosis de Fe, en relación a los mecanismos de coagulación posibles. En base a los antecedentes descritos las hipótesis que guiaron el desarrollo experimental fueron las siguientes:

- Los dos procesos (PSF y POHF) se manifiestan competitivamente y simultáneamente con tendencias distintas respecto de la dosis de Fe y el pH.

- Variaciones metodológicas, como la modificación del pH inicial o la metodología de separación modifican los resultados y evidencian alternativamente los procesos de remoción de fósforo (PSF y POHF) y de coagulación (barrido y desestabilización electrostática).

- En este marco se plantea que el pH inicial ácido (menor a 4,5) respecto del pH final de remoción favorece la precipitación de sales fosfatoférricas aumentando los porcentajes de remoción respecto del pH inicial básico dado que se facilitaría el contacto de formas catiónicas simples del hierro con los fosfatos.

- la remoción de fósforo a pH ácido donde ocurre la PSF se produciría de forma independiente a la coagulación, por lo tanto los porcentajes de remoción

son más sensibles a la efectividad del método de separación de precipitados utilizado. No así para la remoción a pH básico y relaciones Fe/P altas donde la remoción de fósforo depende de la precipitación de OHF y los procesos de CFB asociados.

1.3. Materiales y métodos

Caracterización de los procesos de remoción de fosfatos en función del pH y la relación molar Fe/P:

Se trabaja con 50 ml de soluciones sintéticas de H_2KPO_4 en agua destilada, 600 ppb P- PO_4 para los métodos a), b) y c), y 1500 ppb para el método d). 600 ppb es una concentración de P- PO_4 del orden de la máxima encontrada en el monitoreo realizado por nuestro grupo de trabajo en la laguna de Los Patos del municipio de Ensenada. Sobre el sistema en condiciones de agitación turbulenta (agitadores magnéticos con controlador de temperatura y velocidad de agitación) se agregan cantidades adecuadas de una solución de Cloruro Férrico de calidad analítica 4.78% P/V para obtener las siguientes relaciones Fe/P: 1, 1.5, 2.5, 5, 7.5 y 19.

Dado que las soluciones sintéticas con las que se trabaja presentan una baja capacidad amortiguadora de pH, se realizan dos series de ensayos: una fijando un pH inicial básico y otra con pH inicial ácido, en ambos casos respecto del pH final. Para el ajuste de pH inicial se emplean soluciones de NaOH y/o HCl 1M.

a) pH inicial básico: se fija el pH inicial, y el pH final corresponde al alcanzado luego de la dosificación del $FeCl_3$ (pH final menor al pH inicial). Los ensayos se extienden durante 50 min manteniendo la agitación turbulenta. Una vez finalizado se procede a separar el precipitado por centrifugación, colectando el sobrenadante para determinación de fósforo ortofosfato por espectrofotometría (SM, 4500-P).

b) pH inicial ácido: se inicia con pH ácido y el pH final se fija con solución de NaOH inmediatamente después de la dosificación de $FeCl_3$ (pH final mayor al pH inicial). El tiempo de ensayo y el tratamiento de la muestra es equivalente al ensayo a pH inicial básico.

c) Centrifugación vs. filtración: la metodología corresponde a los ensayos a) y b) modificando el método de separación utilizado. Alternativamente a la centrifugación (10 min a 7000 rpm, se compara con filtración de 0,45 μm al vacío).

d) Ensayos con soluciones 1500 ppb $P-PO_4^{3-}$: en este caso la metodología y los materiales utilizados para estos ensayos de remoción corresponden a los detallados en los incisos anteriores. Se realizan la cantidad de ensayos suficientes para obtener resultados de porcentajes de remoción a los rangos de pH característicos de cada proceso de remoción identificado: precipitación química de sales fosfatoférricas, pH menor a 5, y precipitación de oxihidróxidos de hierro a pH mayor a 5, a fin de identificar el efecto de la concentración inicial de fósforo.

1.4 Resultados y discusión

1.4.1 Efecto del pH y la relación Fe/P

Las curvas de pH vs remoción de fósforo a distintas relaciones Fe/P, bajas (1, 1,5 y 2,5) y altas (5, 7,5 y 19) realizadas con pH inicial básico (figura 1 y 2), permiten identificar en un amplio rango de pH (2 -10) comportamientos característicos y tendencias de los procesos de remoción identificados (PSF y POHF) para cada relación Fe/P.

1.4.1.1 Relaciones Fe/P bajas

A relaciones bajas Fe/P (1.08 – 2.7 mgFe/L), pequeños cambios en la dosis de Fe modifican sensiblemente el pH de máxima remoción y los porcentajes de remoción, de 63.6% a un pH entre 4.25 y 4.95 (Fe/P=1) a 90.6% a pH entre 5,13 y 5,8 (Fe/P=2,5), pasando por una remoción del 70,1% a un rango acotado en 3.75 y 4.04 de pH (Fe/P=1,5) (figura 1). Estos resultados corroboran en primer lugar la existencia de un máximo de remoción asociado a PSF entre 4 y 5 de pH del 65% con una curva de remoción muy similar a la obtenida por Fytianos et al. (1997). Sin embargo los resultados de Fytianos et al. (1997) para concentraciones iniciales menores a 5 ppm de $P-PO_4$ y dosis equimolares de Fe predicen una remoción por debajo del 50%, estimando para 600 ppb una remoción cercana al 30%, la mitad a la obtenida. Se confirma que es necesario un exceso de hierro cercano al 150% (Fe/P 2,5) para lograr porcentajes de remoción superiores al 90% como se confirma los estudios previos. A diferencia de lo planteado por Fytianos et al. (1997), este porcentaje de remoción se alcanza a partir de pH 5 extendiéndose a pH básico, correspondiéndose también con los estudios que se centran en los

precipitados de OHF, producto del exceso de Fe y/o hidrólisis previa y pH mayor a 5 (Smith, et al. 2008), y con los antecedentes que corresponden los rangos de pH de clarificación con sales de Fe a los rangos óptimos de remoción de fósforo.

La forma del máximo obtenida a partir de relaciones Fe/P 2,5 (2,7 mgFe/L) es escalonada a partir de pH 5. A pH ácido respecto de la máxima remoción, (menor a 4 para relaciones Fe/P 1 y 1.5 y menor a 5 para Fe/P 2.5) la remoción se encuentra en el rango entre un 20% y un 30% ($24,83 \pm 1.24$ %). Para relación Fe/P 1 se observa un pequeño pico del 40% a pH cercano a 3. Este pico se repite en otras curvas, a pH menor a 3 (figura 2). De acuerdo a los antecedentes presentados corresponde al pH al cual se favorece la precipitación de FePO_4 (Takács, et al. 2006). En cambio, a pH básico la remoción es significativamente menor (test de t de student, $p < 0,05$) cayendo por debajo del 10%. Es necesario considerar que la precipitación de los oxihidróxidos de Fe (POHF) comienza a producirse a pH entre 4,5 y 5 (Takács, et al. 2006), y la dosis mínima de Fe para coagulación por barrido a ese pH sería de 5,6 mgFe/L (Barrenechea Martel, 2004), el doble que la correspondiente para Fe/P 2,5. Aunque el pH inicial básico favorecería la POHF y la CFB, es probable que a relación Fe/P 2,5 sea significativa la ocurrencia de procesos de desestabilización electrostática de PSF o una contribución de estos precipitados en la formación de las estructuras polimerizadas características de la POHF.

Las variaciones pronunciadas de los rangos de pH de máxima remoción a bajas relaciones Fe/P (bajas concentraciones de Fe, menores a 5,6 mg/L) (figura 1), se corresponde con la sensibilidad de los procesos de coagulación por desestabilización electrostática (Barrenechea Martel, 2004), que se limitan a rangos estrechos de pH y dosis de Fe, y a pH ácido donde las especies catiónicas de Fe son estables, en general a pH menor a 5.

Se puede precisar que entre las relaciones Fe/P 1 y 2,5 se da una transición fenomenológica entre los procesos de remoción de fósforo con FeCl_3 propuestos, que no puede ser explicada con un modelo simple de precipitación química, ni tampoco con un modelo reducido a la precipitación de OHF, sino que es necesario incorporar una visión de transicionalidad asociada a los productos de hidrólisis de Fe que varían sensiblemente con la concentración de Fe y el pH (más aún a pH

entre 4 y 5), entre precipitados OHF a especies catiónicas complejas, interaccionando con los aniones ortofosfato (El Samrani et al. 2006).

Las bajas dosis de Fe, involucran otra complejidad asociada a los mecanismos de coagulación. A bajas dosis de Fe y pH ácido, la estabilidad de los productos catiónicos del Fe es mayor, y por lo tanto es mayor su disponibilidad para la PSF y coagulación por desestabilización electrostática. Mayores dosis y pH básico aumentan la probabilidad de POHF, y disminuye la disponibilidad de cationes Fe para la PSF, y para la desestabilización electrostática. Esta dinámica justifica el comportamiento de las curvas de remoción a relaciones bajas (figura 1).

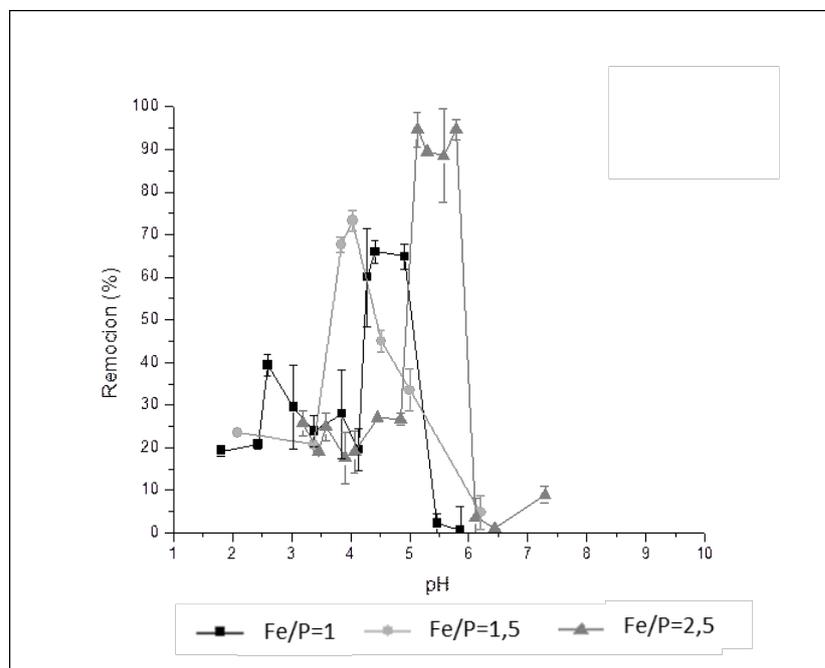


Figura 1: remoción de fosfato vs pH final. 600 ppb P-PO₄ de concentración inicial, pH variable (2 -10). Relaciones Fe/P = 1, 1.5, 2.5. pH inicial básico. Los valores indican la media +/- ES, n≥3, y n=5 en rangos de transición fenomenológica (pH 4,5-5).

1.4.1.2 Relaciones Fe/P altas

A relaciones Fe/P altas (5,4 mgFe/L – 20,6 mgFe/L) (figura 2) el comportamiento de las curvas es similar, con un máximo de remoción escalonado que inicia a pH 5, que se extiende a pH básico con porcentajes de remoción que varían entre 94% y 96%. Este comportamiento es una continuidad de la tendencia iniciada a Fe/P 2,5 (figura 1). Las dosis de hierro, y el rango de pH se corresponde con los procesos de CFB (Barrenechea Artel, 2004) asociados a los POHF (Smith et

al. 2008). En todos los casos para relaciones Fe/P altas (incluyendo 2.5), se alcanzan concentraciones de fósforo final menores a 50 ppb P-PO₄.

No se observan formaciones de coágulos y flóculos por fuera del rango de pH correspondiente al pH de máxima remoción. Además, se demuestra que este rango se extiende a pH básico con el aumento de la dosis de Fe, de un modo similar a cómo se extiende el rango de pH de CFB para el FeCl₃ (Barrenechea Artel, 2004), en un medio específico y para una concentración de fósforo determinada. Esto nos indicaría que a pH básico los rangos de pH de remoción de fósforo ortofosfato son relativos a la dosis de Fe, y dependen de la ocurrencia o no de la coagulación/floculación.

El pH y la dosis de Fe, en condiciones de mezcla rápida y en un medio iónico simple, son variables claves que determinan cambios bruscos en la remoción de P a pH básico (entre 6 y 9), a partir de relaciones Fe/P 2,5. Es probable que el comportamiento en medios iónicos complejos sea distinto.

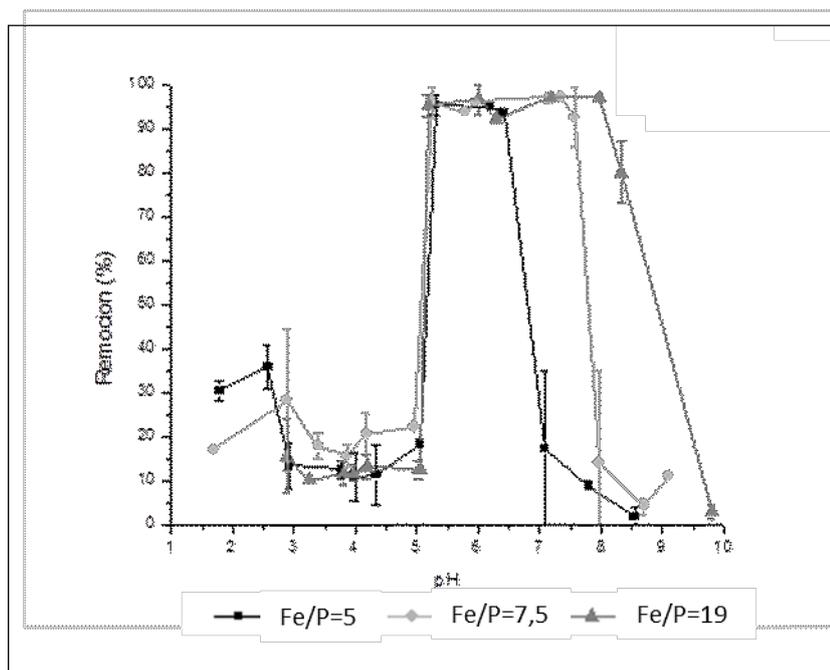


Figura 2. Remoción de fosfato vs pH final. 600 ppb P-PO₄ de concentración inicial, pH variable (2 - 10). Relaciones Fe/P = 5, 7,5 y 19. pH inicial básico. Los valores indican la media +/- ES, n≥2, y n=5 en rangos de transición fenomenológica (pH 4,5-5).

A pH básico respecto del escalón de máxima remoción, no se observan precipitados luego del centrifugado. En algunos casos, se observan pequeñas cantidades de hidróxidos férricos, que no logran expresar la voluminosidad de la

coagulación/floculación, lo cual indicaría que el mayor porcentaje del Fe se encuentra solubilizado, o suspendido en forma coloidal. Cualitativamente, el color de los precipitados varía de pH ácido a básico de un blanco pardo a un rojizo ferroso. A pH básico la remoción cae a valores menores al 10%, y a pH ácido es levemente superior, alcanzando el 20% en algunos casos. Si bien la diferencia entre medias no son significativas (test de T de student, $p > 0,05$), sí se observan diferencias significativas en los valores de las medianas (test de Mann Whitney, $p < 0,05$). De modo similar que para relaciones bajas, la diferencia entre las remociones basales entre pH básico y ácido respecto del óptimo podría indicar que dentro del rango óptimo de pH exista una transición fenomenológica con contribuciones variables entre la PSF y POHF. Sin embargo, esta diferencia es más marcada para relaciones Fe/P bajas, en particular para Fe/P 2.5, que podría indicarse como una relación transicional entre los 2 procesos y tiene un comportamiento comparable a los observados para relaciones altas. En este caso, podríamos considerar que a pH cercano a 5, donde se inicia el escalón de máxima remoción al menos un $23,2 \pm 7,8$ % de la remoción correspondería a PSF (el porcentaje se incrementa modificando la metodología de separación (ver inciso 1.3.4)), y a pH básico (pH 6 para Fe/P 2.5) la remoción de fósforo estaría gobernada mayoritariamente por POHF. Este comportamiento implica que el mecanismo de remoción de fósforo podría variar dentro del amplio rango de pH que abarca el escalón de coagulación/floculación. Esta misma interpretación se puede hacer para el resto de las relaciones Fe/P superiores a 2,5. Sin embargo, la remoción basal a pH ácido disminuye significativamente para relaciones Fe/P altas (test de T de student, $p < 0,05$) a $14,30 \pm 0,78$ %, lo cual confirmaría que el aumento de la concentración de Fe favorece la formación de especies poliméricas de Fe (El Samrani, et al. 2005), características de la POHF y CFB, inhibiendo la PSF.

Los modelos desarrollados para pH superior a 5 (Smith, et al. 2008; Hauduc, et al. 2015), no contemplan esta posible transicionalidad dentro del rango de pH de clarificación, que también se expresan en otras propiedades cualitativas como el color y cuantitativas como el volumen de lodo y tiempos de remoción (ver Parte 2).

A pesar de que el aporte de la PSF a pH cercano a 5 puede ser significativo a relaciones Fe/P intermedias (cercanas a 2,5), el comportamiento escalonado de la

remoción, similar al observado a relaciones altas, podría indicar que lo que cambia entre relaciones Fe/P menores a 2,5 y Fe/P 2,5 es el mecanismo de coagulación que pasa de desestabilización electrostática de PSF a procesos de coagulación/floculación por barrido (CFB) donde el arrastre de los PSF producto de un aumento de la POHF comienza a ser relevante. Esta sería una situación de precipitación mixta reportada en la bibliografía a pH superior a 3,5 de hidróxido férrico y fosfato férrico (Takàcs, et al. 2006) mediante coagulación mixta, y no un proceso gobernado solamente por interacciones con los POHF.

1.4.1.3 Dinámica de la transicionalidad

En la figura 3 se observa la variación del rango de pH de máxima remoción en función de la relación Fe/P integrando los resultados de las figuras 1 y 2. En el mismo se observa claramente una transición entre óptimos característicos de procesos de remoción que se dan a pH menor a 5, alcanzando remociones entre el 60% y 70% (PSF), y remociones superiores al 90% para relaciones Fe/P mayores o iguales a 2,5 a partir pH 5, que estarían gobernadas por CFB característica de los POHF. Resultados similares fueron obtenidos previamente (Hsu 1973a y 1975) donde a relaciones Fe/P menores a 2.5 se observa un repliegue del pH de máxima remoción hacia pH ácido con el aumento de Fe/P (Fe/P 1.5 y Fe/P entre 0.5 y 1 para los datos citados) (figura 3).

Este comportamiento podría explicarse desde una perspectiva de transicionalidad, donde los productos de hidrólisis característicos de la CFB, especies poliméricas que incrementan con la concentración de Fe, comienzan a formarse inhibiendo la PSF, o bien reestabilizando su carga inhibiendo su coagulación. El exceso de Fe (a dosis menores a 2,7 mgFe/L) no resulta suficiente para favorecer la precipitación de los OHF. Cabe destacar que los resultados obtenidos por el trabajo citado (Hsu, 1973a y 1975) corresponden a dosis de Fe constante y concentraciones iniciales de fósforo variables muy superiores, entre 6.2 ppm y 185.5 ppm, esto podría explicar las diferencias entre las curvas (figura 3). Por ejemplo, a una relación Fe/P = 2, y una concentración de P mínima de 6,2 ppm, la dosis de Fe supera ampliamente las concentraciones de precipitación de los OHF y la coagulación por barrido es el proceso que gobernaría la remoción de fósforo, lo cual se expresa en un rango más amplio de pH (5-7), superior al

obtenido a 0,6 ppm de fósforo y una relación Fe/P de 2,5 (5-5,8) (figura 3). A bajas concentraciones de fósforo (600 ppb P-PO₄), las relaciones Fe/P necesarias para superar las concentraciones de Fe que producen la CFB (5,6 mgFe/L) se logran a una relación Fe/P próxima a 5. A pesar de eso, a una relación Fe/P de 2,5 ya se comienza a expresar el escalón característico de la CFB, aunque muy probablemente, dada la baja concentración de Fe, sea producto de procesos de coagulación mixtos. El incremento pronunciado del rango de pH de máxima remoción entre Fe/P 2,5 y 7,5, en casi 2 puntos de pH hacia pH básico expresa una continuidad de esta tendencia de transicionalidad hacia procesos gobernados casi totalmente por POHF. A relaciones Fe/P superiores a 7,5 el escalón de CFB se estabiliza en un rango de pH entre 5 y 8, con un corrimiento leve de la cota máxima para Fe/P 19.

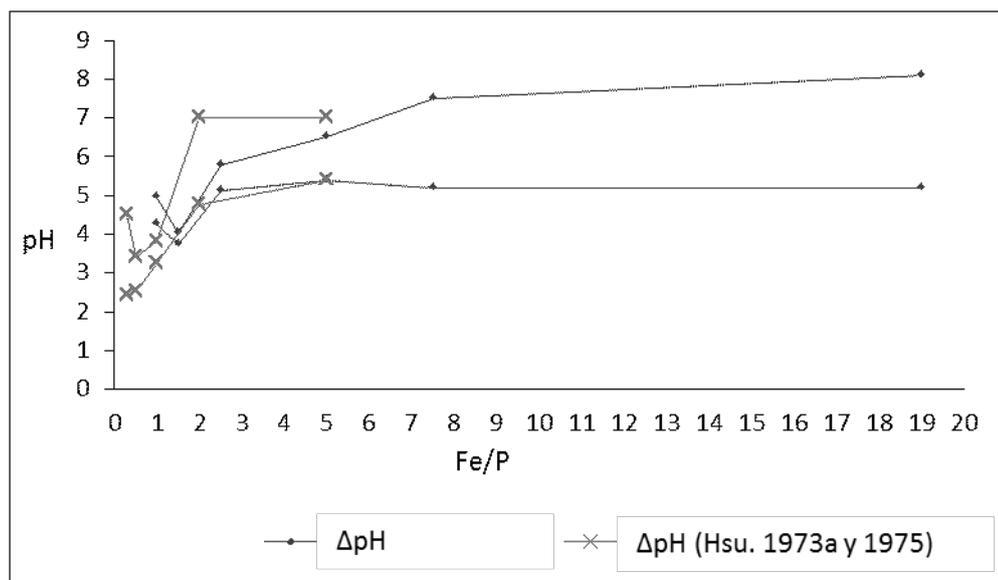


Figura 3. Variación de rango de pH de máxima remoción en función de Fe/P. Comparación con bibliografía (Hsu, 1973a y 1975). Gráfico realizado en base a los rangos de pH de máxima remoción de las curvas correspondientes a las figuras 1 y 2.

Esta tendencia encontrada es similar a la que se desprende de los diagramas de coagulación para remoción de color (ácidos húmicos), donde el rango de pH de coagulación por barrido se desplaza a pH básico en la medida que aumenta la concentración de Fe, e incluso existe una zona de solapamiento entre la desestabilización electrostática y formación de precipitados de naturaleza distinta a los OHF a pH cercano a 5 (Barrenechea Artel, 2004).

Las concentraciones de hierro, que delimitan las zonas de coagulación en los diagramas de coagulación para el FeCl_3 no consideran la concentración de fósforo. Los mismos se construyen para remoción de niveles variables de color o turbiedad (Barrenechea Artel, 2004). Sin embargo, las coincidencias se acentúan cuando los niveles de fósforo se reducen. A altas concentraciones de Fe (CFB), y altas relaciones Fe/P (exceso de Fe), lo que determina el proceso de precipitación es en ambos casos los OHF. A bajas concentraciones de Fe y bajas relaciones (Fe/P) es la desestabilización electrostática la que favorecería la coagulación de las partículas, sean coloides orgánicos, o sales fosfatoférricas precipitadas (PSF). A bajas concentraciones de fósforo, su acción inhibitoria de la polimerización del Fe según El Samrani, et al. (2004) es menor, y por lo tanto ambos diagramas son más coincidentes: bajas concentraciones de Fe (menores a 2,7 mgFe/L (Fe/P=2,5)) y pH ácido, probable desestabilización electrostática como mecanismo de coagulación de partículas coincide con la precipitación de partículas de sales fosfatoférricas; concentraciones de Fe altas (mayores a 5,5 mgFe/L (Fe/P=5)) y pH mayor a 5 donde se produce la POHF, coincide con el inicio de la coagulación por barrido. Es decir, que es probable que a bajas concentraciones de fósforo (concentraciones de fósforo ambiental) los diagramas de coagulación existentes puedan ser de gran utilidad para predecir la remoción de fósforo, y los mecanismos involucrados.

1.4.2 Efecto del fósforo inicial

Realizando ensayos a una concentración de fósforo inicial de 1500 ppb P-PO_4^{3-} acotadas a la zona de pH que contiene la transición entre PSF y POHF (pH entre 4 y 6), (figura 4) se obtienen curvas similares a las obtenidas con una concentración de fósforo inicial de 600 ppb (figuras 1 y 2). Un máximo de remoción extendido a pH menor a 5 para relación Fe/P 1, y a partir de Fe/P 2,5 un escalón de máxima remoción que se extiende a pH básico a partir de un pH cercano a 5. El efecto de la concentración de fósforo debería impactar en esta zona transicional, favoreciendo la PSF. Este efecto puede notarse en el corrimiento a pH ácido, de 5 a 4.65, del escalón de máxima remoción para Fe/P 2,5, un incremento significativo de la máxima remoción a Fe/P 1, de 65% al 76%, y una remoción

basal a pH ácido para las relaciones altas (7,6 y 14,6) también incrementada que alcanzan remociones entre el 40% y 50% (test de t de student, $p < 0,05$) (figura 4).

La dosis másica de Fe para Fe/P 1 es de 2,7 mgFe/L, igual a la correspondiente a Fe/P 2,5 y fósforo inicial 600 ppb. De la comparación de ambas curvas (figura 1 y 4), observamos que el incremento de la concentración de fósforo modifica el rango de máxima remoción que se corre a pH menor a 5 y los porcentajes de remoción se reducen significativamente a niveles que no superan el 80% (test de t de student, $p < 0,05$).

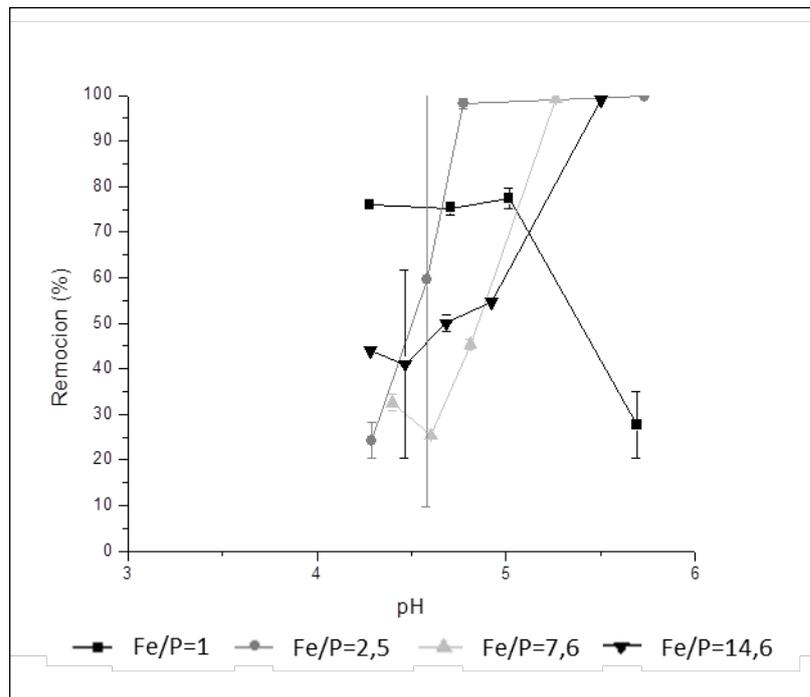


Figura 4. Remoción de fosfato vs pH, fósforo inicial 1500 ppb $P-PO_4^{3-}$, pH variable (4 - 6), relaciones Fe/P = 1, 2,5, 5, 7,6 y 14,5. Ensayos iniciados a pH básico respecto del pH final. Los valores indican la media +/- ES, $n = 6$, y $n = 10$ en rangos de transición fenomenológica (pH 4-5).

El aumento de la concentración de fósforo inicial, incrementa necesariamente las dosis másicas de $FeCl_3$ para alcanzar las mismas relaciones Fe/P a concentraciones de fósforo inicial más bajas. Esto produce un corrimiento en los límites de ocurrencia de los distintos procesos de remoción de fósforo y coagulación determinados. A un mismo pH, se incrementa la relación PO_4^{3-}/OH^- , favoreciendo la PSF, efecto que se expresa en mayor medida a pH ácido (pH menor a 5), donde la concentración de OH^- se reduce significativamente y adquiere mayor relevancia la presencia de otros aniones como el fosfato. La mayoría de los trabajos citados, en especial los trabajos de Smith et al. (2008) Szabo et al. (2008)

y Hauduc et al. (2015), que proponen y fundamentan un modelo de remoción basado principalmente en interacciones de complejación superficial con los OHF trabajan a concentraciones de fósforo incluso superiores a 1500 ppb. A concentraciones altas de fósforo ortofosfato, es altamente probable que la PSF a pH cercano a 5 sea aún más relevante que los procesos superficiales asociados a los productos de hidrólisis del Fe (OHF).

Estudios advierten que el exceso del Fe hidrolizado (formación de hidróxidos), favorecido a altas relaciones Fe/P y pH básico implica un uso excesivo de coagulante y mayor generación de barros (Caravelli, et al. 2008). Sin embargo, a bajas concentraciones de fósforo respecto de las normalmente encontradas en efluentes (concentraciones ambientales), las relaciones Fe/P altas se logran con dosis de Fe relativamente bajas. Bajas concentraciones de fosfatos a un mismo pH implican bajas relaciones PO_4^{3-}/OH^- favoreciéndose la producción de OHF por sobre la PSF. Este efecto sin embargo, se ve compensado por la reducción de la concentración de Fe, que implica una disminución de su polimerización (El Samrani, et al. 2004), y una mayor disponibilidad de las especies catiónicas del Fe para precipitar los fosfatos. A concentraciones ambientales de fósforo, es muy probable que las relaciones Fe/P necesarias para lograr remociones adecuadas sean relativamente superiores a las mínimas necesarias en efluentes más concentrados en fósforo, dependiendo las características del agua (ver inciso 1.3.5). Del mismo modo, es probable que sean otras variables las que condicionen en mayor medida la dosis de Fe, dada la baja concentración relativa de fósforo respecto de otras interferencias. También, es necesario considerar que a bajas concentraciones de fósforo pueden ocurrir transiciones fenomenológicas en relación no solo al mecanismo de remoción de fósforo ortofosfato sino también al mecanismo de coagulación (desestabilización electrostática y CFB).

1.4.3 Efecto del pH inicial

La remoción de fósforo con $FeCl_3$ en los antecedentes citados se referencia en el pH final luego de la dosificación del hierro, lo cual resultaría lógico ya que la acidificación en condiciones de mezclado rápido es casi instantánea. Sin embargo, se ha reportado que la precipitación de fosfato férrico ocurriría también casi instantáneamente (Recht & Ghassemi, 1970). Por otro lado, la variación de pH en

medios complejos con mayor capacidad buffer es baja, dependiendo la dosis de Fe utilizada. En medios simples (con baja capacidad buffer), pequeñas dosis de Fe producen variaciones importantes de pH. Controlar el pH final implica fijar el pH inicial lo suficientemente básico, de acuerdo a la dosis de hierro a ensayar. Esto significa, por ejemplo, que un ensayo a un pH (final) de remoción de 5, deba iniciarse a un pH entre 6 y 8, dependiendo la dosis a ensayar. Para cada relación Fe/P ensayada se obtiene una caída de un punto o varios puntos de pH que se va incrementando con la dosis de Fe.

La acidificación que produce el Fe^{+3} involucra su oxhidrilación, y por lo tanto condiciona su especiación al pH final, que se considera de reacción/remoción. Por este motivo, y considerando que los productos de la oxhidrilación del hierro son precisamente los que forman los precipitados OHF, se desarrollan una serie de ensayos modificando esta condición. Aunque la misma sea inevitable para cualquier implementación tecnológica, resulta de interés para comprender un poco más de qué forma interviene cada proceso (PSF y POHF) y en qué medida explican la remoción de fósforo en cada rango de pH.

Como se demostró la remoción basal a pH ácido respecto del pH de máxima remoción, para ensayos iniciados a pH básico disminuye significativamente con el aumento de las relaciones Fe/P (figuras 1 y 2). En la figura 4 se observa que iniciando los ensayos a pH ácido (entre 3 y 4) el nivel de remoción basal a pH ácido para relaciones altas aumenta significativamente (test de t de student, $p < 0,05$), y se ajusta a los valores obtenidos para relaciones bajas (entre un 20% y 30%). Además se observa un leve corrimiento de la cota mínima de pH de máxima remoción de 5,1 a 4,8. Esto podría deberse a que iniciando los ensayos a pH ácido respecto del final se limita la generación de especies oxhidriladas de Fe, favoreciendo el contacto entre especies catiónicas simples y los aniones ortofosfatos, aumentando el nivel basal de PSF y corriendo a pH ácido el escalón de máxima remoción por el aporte de la PSF, y la posibilidad de ocurrencia simultánea de procesos de coagulación mixta. Es decir que a pH cercano a 5, es probable el aporte significativo de la PSF cuando se favorece el contacto de especies iónicas simples, no polimerizadas del Fe con los ortofosfatos, incluso a relaciones Fe/P altas.

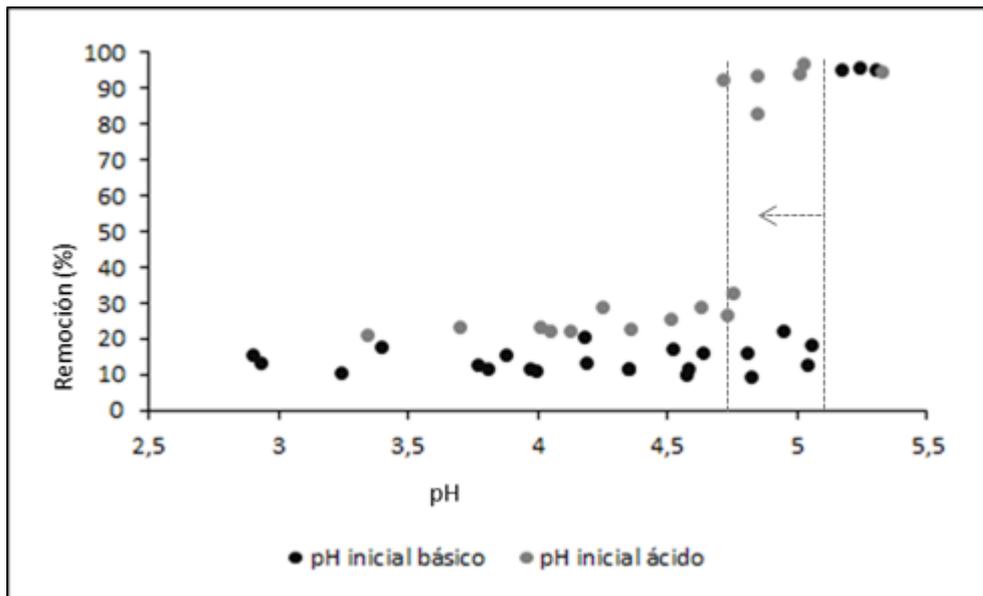


Figura 5: remoción de fosfato vs pH, pH inicial ácido y básico, fósforo inicial 600 ppb $P-PO_4^{3-}$ a relaciones Fe/P altas (5, 7.5 y 19).

En base a los resultados anteriores se indicó que la relación Fe/P 2,5 es una relación transicional entre procesos asociados a la PSF y la POHF, involucrando además una transición entre coagulación por desestabilización electrostática a coagulación por barrido. Si esto fuese rigurosamente cierto, se podría esperar una mayor sensibilidad al desplazamiento entre un proceso y otro mediante modificaciones que alteren la especiación del Fe y el contacto entre especies iónicas simples de Fe y ortofosfato. Por lo tanto, a fin de confirmar esta hipótesis se selecciona esta relación Fe/P, para analizar el efecto del pH inicial ácido respecto del pH final.

En la figura 6, se observa que para una relación Fe/P 2,5, los ensayos iniciados a pH ácido respecto del pH final no introducen cambios significativos en la remoción basal a pH menor a 5, cuando el pH inicial es mayor a 3. Tampoco se observó un corrimiento del escalón de máxima remoción a pH ácido. Esto nos indica una similitud fenomenológica entre los ensayos realizados a pH inicial básico y ácido ($pH \geq 3$), indicando una cierta independencia de los procesos ocurridos respecto del pH inicial para un rango de pH (inicial y final) entre 3 y 6. Esto nos permite incorporar seguridad a las interpretaciones fenomenológicas realizadas respecto del carácter transicional de este amplio rango de pH para una relación Fe/P 2,5 y la relevancia de la PSF. Por otro lado a pH final básico (superior a 6) los ensayos a pH inicial ácido ($pH \geq 3$) la remoción se incrementa y

cae de forma acampanada logrando a pH 7,7 un porcentaje de remoción del 50%. Esto puede deberse a diferentes motivos, que tienen que ver con el pH inicial, o bien con el recorrido de basificación hasta el pH final. La caída abrupta de la remoción de los ensayos a pH básico inicial, en la zona de pH básico, podría deberse a la estabilidad de las especies oxhidriladas del Fe, formadas en el transcurso de la caída de pH desde un pH inicial entre 8.5 y 9.5. En los ensayos iniciados a pH ácido, el pH es aumentado (por ej. Desde 4 a 8) pasando por zonas donde son factibles ambos procesos de remoción considerados (PSF y POHF) por lo tanto hay 2 posibilidades: o el aumento de los porcentajes de remoción se deben a la irreversibilidad de los precipitados y procesos de remoción de fósforo ocurridos a pH inicial y en la basificación, o la especiación del Fe a pH final involucra la precipitación de un porcentaje considerable de fósforo, que va del 50% a pH 7,7 hasta un 80% a pH 6,5. No se descarta un aporte de ambas posibilidades. Aunque a un pH determinado el grado de oxidrilación de las especies del Fe resultantes es independiente del pH inicial, su grado de polimerización que determina las posibilidades de separarlas puede ser distinto. Otra posibilidad es que la naturaleza de los precipitados sea distinta resultando en una composición mixta PSF, POHF. Por la rapidez con la que se producirían los PSF, es altamente probable que sean estos los que incrementan la remoción a pH básico. El ajuste del pH final se realiza en menos de 20 seg, por lo tanto las especies formadas a pH ácido, en el proceso de basificación deben producirse tan o más rápidamente que el tiempo que demora el sistema en equilibrarse al pH final. Estos resultados se ajustan con los estudios que determinan que los tiempos de reacción entre el Fe^{+3} y el ortofosfato son casi instantáneos (se producen en menos de 1 s) (Recht & Ghassemi, 1970).

A diferencia de lo ocurrido para los ensayos iniciados a pH mayor o igual 3, cuando el pH inicial es menor a 3 (pH al cual se favorece la precipitación del FePO_4 según Takács, et al. (2006)), la curva de remoción toma forma acampanada en su lado ácido, desde una remoción del 60% a pH 3 alcanzando remociones del 90% a pH 4. Estos altos porcentajes de remoción a pH menor a 5, representan una continuidad a los máximos de remoción obtenidos a relaciones Fe/P menores (figura 1). Se refuerza la idea de que efectivamente la relación Fe/P 2,5 es una

relación sensible a cambios en la especiación del Fe, y que por ser transicional dichas modificaciones pueden expresar uno u otro proceso.

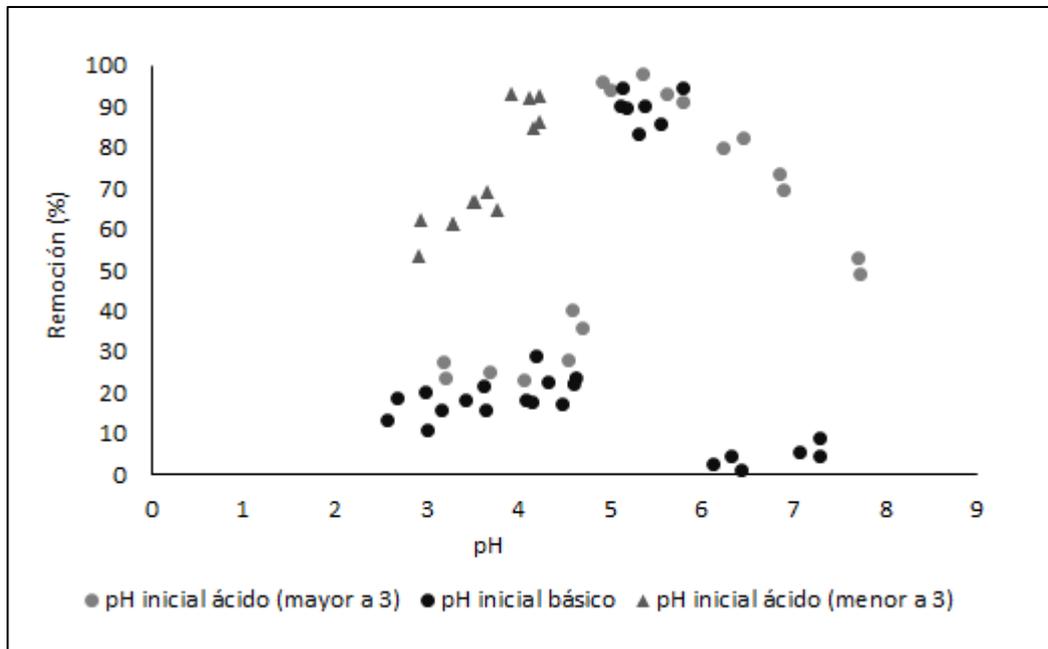


Figure 6. Remoción de fosfato vs pH, pH inicial ácido (menor y mayor a 3) y básico, fósforo inicial 600 ppb $P-PO_4^{3-}$ a relación Fe/P 2,5.

Estos resultados, confirman la dependencia del proceso de PSF respecto de la especiación del Fe, determinada por su concentración y el pH. Hay diferencias significativas entre 2 metodologías de ensayos que resultan en el mismo pH final pero el recorrido de pH es opuesto. El proceso de PSF se ve favorecido en ensayos iniciados a pH ácido, (pH menor a 3). En general, iniciando a pH ácido, la remoción de fósforo se ve favorecida en todo el rango de pH, incluso a pH básico. Estos resultados sugieren que los procesos propuestos, PSF y POHF, se pueden complementar, es decir que las partículas de sales fosfatoférricas formadas a pH inicial ácido forman parte de las partículas coaguladas y floculadas por los oxihidróxidos de hierro, sin necesariamente interaccionar con sitios activos de adsorción como proponen los modelos de Smith et al. (2008) y Hauduc et al. (2015).

La mayoría de los trabajos citados consideran el pH final como el pH de remoción. Aunque es lógica la consideración, no se puede desconocer que dependiendo la capacidad amortiguadora del medio, la diferencia entre el pH

inicial y final, podría generar cambios en la especiación reactiva, y por lo tanto modificar la eficiencia y las vías de la remoción de fósforo posibles.

Se ha determinado que la formación de especies poliméricas de Fe en el proceso de oxidrilación, a pH entre 1 y 3 dependiendo de la concentración de Fe, no se revierten con la caída de pH (Dousma and De Bruyn, 1976). Podríamos suponer que algo similar sucede con las especies oxihidriladas formadas inicialmente para ensayos iniciados a pH mayor a 3, y en mayor medida para los ensayos iniciados a pH básico. Por otro lado, ha sido corroborado que realizando la hidrólisis previa del Fe y posterior dosificación del fósforo, se logran menores porcentajes de remoción de fósforo (Thistleton et al. 2002), lo cual aporta a la justificación de porqué mejoran los porcentajes de remoción disminuyendo la oxhidrilación del hierro, iniciando la remoción a pH inicial ácido.

Las recomendaciones técnicas para tratamiento de aguas asumen un acondicionamiento previo del pH (si es necesario) antes de la dosificación de los reactivos de coagulación. En función de los resultados obtenidos, si el agua a tratar requiere un pH más alcalino, resulta una mejor alternativa para optimizar el proceso de remoción de fósforo si la basificación se realiza posterior a la adición del cloruro férrico (coagulante), para favorecer la PSF. También, si es viable para el proceso de tratamiento, podría incorporarse una etapa de acidificación de la corriente, dosificación de Fe, y luego basificación para favorecer la coagulación/floculación.

1.4.4 Efecto del método de separación de precipitados

La diferencia que se podría asumir entre la PSF y la POHF, podría centrarse en la dificultad para removerlos considerando que los OHF forman coágulos y flóculos. Los productos de la CFB, son fáciles de separar por decantación, y su separación es óptima por centrifugación. En cambio, se podría asumir que las sales fosfatoférricas precipitadas a pH inferior a 5, como dependen del medio iónico para desestabilizarse y coagular su separación sería más dificultosa y sensible al medio iónico y la dosis de Fe (como se demuestra en la alta variabilidad entre relaciones Fe/P bajas). Por esta razón, considerando a la relación Fe/P 2,5 como una relación transicional, en el límite de ocurrencia de ambos procesos identificados, se realiza una curva que abarca la zona de pH de PSF comparando 2

métodos de separación, filtración con poro de 0,45 μm , y centrifugación. Además se realiza la misma comparación a una relación Fe/P alta (19), para evaluar el efecto del exceso de Fe.

En la figura 5, se observa que a diferencia de lo obtenido por centrifugación mediante filtración 0,45 μm se logra una curva de remoción a pH ácido con porcentajes que alcanzan el 70% (similares a Fe/P 1 (figura 1)). En cambio, para una relación Fe/P 19 no hay diferencia entre las curvas, salvo un leve aumento de la remoción basal a pH ácido. Esto demuestra que los precipitados formados por PSF no desaparecen abruptamente con el incremento de la relación Fe/P sino que se vuelven más estables en suspensión y difíciles de separar, confirmando que lo que se expresa a relaciones bajas son procesos de coagulación por desestabilización electrostática de PSF. Se obtiene en este caso, un pico de máxima remoción a un pH de 3,6, continuando con la retracción de la PSF a pH ácido que se da con el incremento de Fe/P a relaciones bajas (figura 3).

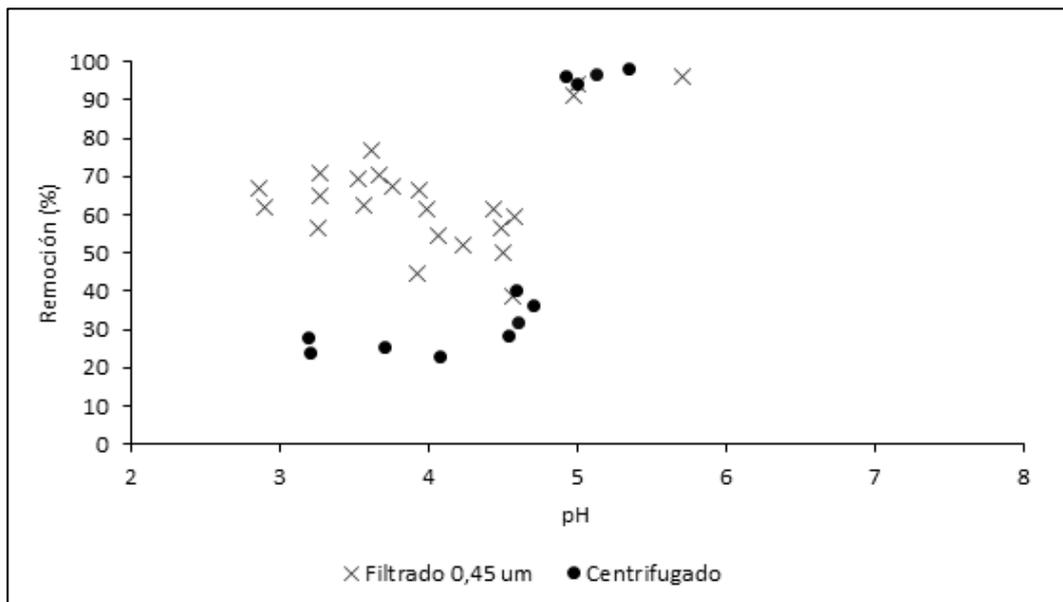


Figura 7. Efecto del método de separación (filtrado vs centrifugado) para relación Fe/P 2.5.

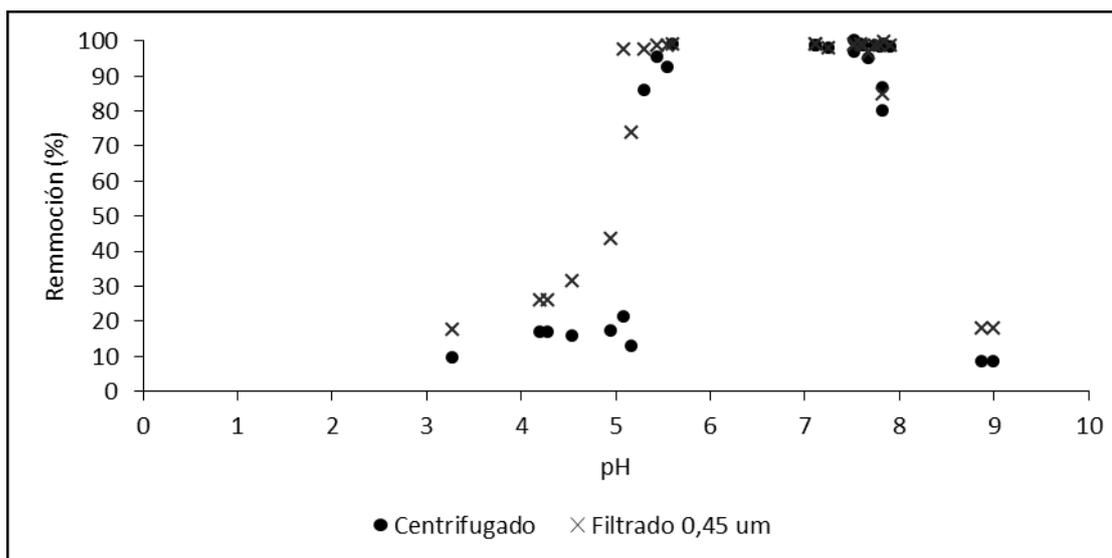


Figura 8. Efecto del método de separación (filtrado vs centrifugado) para relación Fe/P 19.

En base a los resultados anteriores, podríamos considerar que los precipitados obtenidos a pH ácido (PSF) pueden tener distintas composiciones, dependiendo la metodología utilizada (pH inicial menor a 3, o filtrado con poro 0,45 um). Las relaciones estequiométricas determinadas para los precipitados entre el Fe^{+3} y PO_4^{-3} (PSF) son variables y distan de la simple relación $\text{Fe}/\text{P} = 1$ que sugiere la neutralidad de cargas (Fytianos, et al. 1998). Se propone que resultaría necesario definir mecanismos intermedios a los considerados en los modelos de precipitación química y los procesos asociados a interacciones con los OHF. Este mecanismo parecería estar contemplado por el concepto de co-precipitación (hauduc, et al. 2015), sin embargo, según IUPAC se refiere así a “la precipitación de un componente normalmente soluble...”, y en realidad el ortofosfato, en presencia de Fe^{+3} no cumpliría esta condición. La idea de intercambio de ligandos oxhidrilofosfato (Wang et al. 2011b, 2012; Gao et al. 2012), puede resultar acertada en si se asume una estructura base de OHF. Pero si ambas precipitaciones, OHF y PSF, se producen tan rápidamente, la estructura que daría identidad a la composición inicial y final del precipitado dependerá de la relación $\text{OH}^-/\text{PO}_4^{-3}$, o bien la definición de Sales Fosfatoférricas (en plural), de composiciones, estequiometrias y estructuras varias es correcta. La complejidad y diversidad de especies iónicas y coaguladas justifican la consideración de una similar diversidad de precipitados producto de la interacción de las especies hidrolizadas y/o coaguladas del Fe y el ortofosfato iónico o precipitado.

1.4.5 Forma gaussiana en sistemas complejos y simples

Se consideran los sistemas simples como a los medios iónicos que contienen solo las especies de interés, en este caso una solución de K_2HPO_4 y $FeCl_3$, adicionando alguna base o ácido ($NaOH$ o HCl) para ajustar el pH inicial y/o final. Alternativamente en medios complejos entrarían todas las demás opciones, donde además de tener las especies de interés existen otras especies disueltas que complejizan los procesos de precipitación, y en particular los procesos de CF que se ven afectados sensiblemente por el medio iónico.

Se denomina Sistema Simple Multimetodológico a la curva obtenida mediante acople y reemplazo de los resultados obtenidos para distintas metodologías. Esta curva muestra una forma gaussiana (figura 9). En este caso, la curva se obtiene manteniendo el máximo de remoción para los ensayos iniciados a pH básico (coincidente en todas las metodologías aplicadas), y acoplado los resultados obtenidos a pH inicial ácido (pH menor a 3 para el lateral ácido, y pH mayor a 3 para el lateral básico) (figura 6). Esta forma se debe a los distintos caminos de especiación del Fe logrados modificando el pH inicial. Comparando ésta con una obtenida con agua de la canilla (Sistema Complejo), se observa que en sistemas complejos pueden obtenerse este tipo de comportamientos acampanados. Esto se refuerza además con resultados obtenidos para determinación de dosis mínima de Fe necesaria en muestras de agua natural, donde se observa que a dosis menores que la mínima, los porcentajes de remoción disminuyen paulatinamente, y no presentan las caídas escalonadas características de las curvas obtenidas para Sistemas Simples para las mismas condiciones de pH inicial.

Este comportamiento para sistemas complejos puede deberse al efecto del medio iónico favoreciendo la coagulación/floculación, o bien alterando los procesos de hidrólisis del hierro, y favoreciendo la PSF. Antecedentes han demostrado que los sulfatos por ejemplo, interaccionan con el hierro de manera similar al ortofosfato, inhibiendo su polimerización en estado dímero (El Samrani, et al. 2005). De este modo, pueden resultar curvas en medios complejos como la que se muestran en la figura 9.

En el sistema complejo, la máxima remoción de fósforo se expresa en rangos de pH de PSF, confirmando entonces que para este medio particular, la PSF probablemente sea más relevante que la remoción basada en interacciones superficiales con los POHF.

Esto indica que el medio también influye los mecanismos de remoción de fósforo con FeCl_3 , resultando aún más dificultoso identificar procesos específicos en medios complejos, como se ha desarrollado en diversos trabajos en la temática.

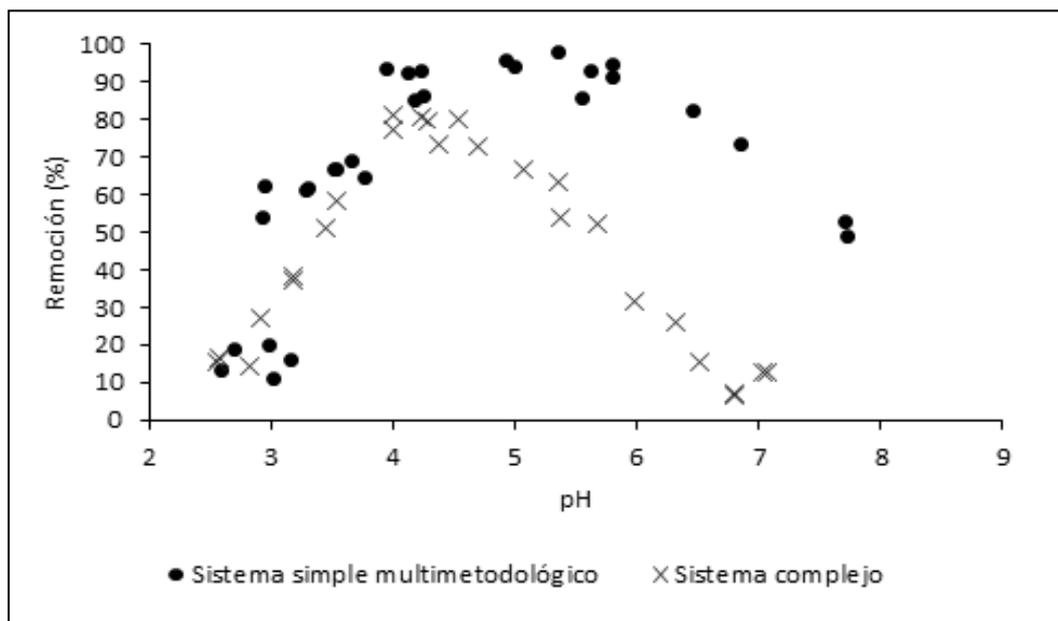


Figura 9. Curvas de remoción, comparación entre Sistema Simple Multimetodológico y Sistema Complejo (agua de canilla).

Los resultados volcados en la figura 9 confirman que a concentraciones bajas de fósforo, dado el carácter transicional de la relación Fe/P 2,5, son necesarias relaciones Fe/P superiores a las recomendadas, para poder garantizar remociones adecuadas, y en rangos de pH adecuados que se corresponden con la CFB y con los pH normales y ecológicamente adecuados para las lagunas (pH mayor a 5).

1.5 Conclusiones

Los procesos de remoción propuestos, la PSF y las interacciones con precipitados OHF se manifiestan simultáneamente a relaciones Fe/P intermedias (cerca de 2.5). A relaciones altas gobiernan mayoritariamente los OHF, y los procesos de coagulación y floculación por barrido (pH mayor a 5, interacciones

superficiales con OHF) y la PSF se ve limitada (corroborado para relación Fe/P 19). De forma similar la relación de competitividad entre ambos procesos, se expresa a relaciones intermedias de Fe/P. El aumento de la concentración de Fe conduce a una competencia entre la tendencia de polimerización de las especies catiónicas simples (El Samrani, et al. 2004) y la posibilidad de que estas precipiten con los aniones ortofosfato. Esto resulta en el repliegue del pH de máxima remoción a Fe/P 1,5, respecto de Fe/P 1, y su continuidad para Fe/P 2,5 (separación por filtrado 0.45 μm). A relaciones Fe/P transicionales (Fe/P 2,5), puede lograrse una continuidad de los máximos de PSF observados para relaciones más bajas solo ajustando la metodología de separación para poder remover precipitados que no coagulan a pH menor a 5. A partir de relaciones Fe/P 7,5 el rango de pH de remoción de fósforo y CFB se estabiliza entre 5 y 8, la remoción de fósforo se encontraría directamente gobernada por los precipitados OHF y la coagulación por barrido (dosis $\geq 5,6\text{mgFe/L}$, Barrenechea Martel, 2004), aunque no se descarta una posible contribución de la PSF a pH próximo a 5, la cual podría incrementarse en medios iónicos complejos.

El proceso de mayor interés tecnológico es la coagulación/floculación por barrido (CFB). En coincidencia con la bibliografía, los rangos de pH y dosis están más asociados a los procesos que se dan con exceso de Fe. Esto se ve acentuado a concentraciones ambientales de fósforo que requieren relaciones Fe/P relativamente más elevadas para alcanzar procesos de CFB estables y en rangos amplios de remoción, reduciendo el efecto de las interferencias del medio iónico.

El aumento de la concentración de Fe desplaza la PSF, sin embargo, la PSF aportaría simultáneamente a la formación de OHF a relaciones Fe/P intermedias, cercanas a 2.5 y pH ácido cercano a 5. La especiación del Fe, en forma de cationes simples determina su disponibilidad para la PSF. La misma está influenciada por el pH inicial de remoción, la concentración de Fe y la complejidad del medio. A pH inicial ácido respecto del pH final de remoción se favorece la PSF y la remoción de fósforo. Esto se expresa en mayor medida a relaciones transicionales (Fe/P cercanas a 2,5), comúnmente utilizadas en tratamiento de aguas. Esto podría significar una alternativa para mejorar la eficiencia de remoción de fósforo en plantas de tratamiento, incorporando o bien etapas de acidificación previas a la dosificación de coagulante, y posterior basificación, o recomendando la adición de

cal, (práctica común para incrementar la alcalinidad), luego de la dosificación del coagulante.

Cuando no se observa productos de coagulación la remoción de fósforo ortofosfato es muy baja a altas relaciones Fe/P. A bajas relaciones depende de la metodología de separación utilizada, pueden lograrse porcentajes de remoción significativos con metodologías de separación que permitan separar partículas precipitadas no coaguladas. El medio iónico puede favorecer su coagulación produciendo altos porcentajes de remoción a pH menor a 5. A pH básico, la posibilidad de remoción de fósforo depende exclusivamente de los OHF y la coagulación por barrido, si esta no ocurre, la remoción de fósforo es mínima. Solo a pH cercano a 5 dentro del rango de pH de clarificación del Fe (5-8) y relaciones intermedias Fe/P, es factible considerar que se desarrollan procesos mixtos, donde la PSF ocurre simultáneamente. En función de los porcentajes de remoción determinados, es altamente probable que el aporte de la PSF a pH cercano a 5 y relaciones Fe/P cercanas a 2,5 pueda alcanzar entre un 50% a un 70%. Sin embargo, el recorrido de pH, y la interacción con otros ligandos propios de medios complejos puede modificar estos procesos favoreciendo uno u otro. Esto justificaría la variabilidad de rangos de pH y en algunos casos de mecanismos asociados a la remoción de fósforo con FeCl_3 que suelen reportarse en la bibliografía. Los rangos de pH reportados varían entre 4,5-5 (Ftyanos, 1997) (PSF), rangos de 5 – 7 limitados a la clarificación de sales de hierro (Vilg -Ritter et al. 1999; Lefebvre 1990; Randtke 1988), rangos de pH amplios de 4-9 (Wiechers, 1987; Hamdani, et al. 2005; Amuda, et al. 2007), con mecanismos asociados a PSF (Caravelli, et al. 2010), y mecanismos variables (PSF $\text{pH} < 5$, adsorción y coprecipitación con OHF a $\text{pH} > 5$) para otros modelos más específicos (Simith, et al. 2008), (Hauduc, et al. 2016). La sensibilidad con la que varían los rangos de pH óptimos a relaciones Fe/P bajas, se explica por la transición de procesos de coagulación por desestabilización electrostática de PSF, ($\text{pH} < 5$) a coagulación por barrido, POHF ($\text{pH} > 5$, que se favorece con el incremento del exceso de Fe.

Es importante relativizar cualquier intento de asociación de resultados en sistemas complejos a procesos específicos. Quizá, este sea el punto más débil de los trabajos realizados hasta el momento, y uno de los puntos fuertes del presente

trabajo, demostrar la sensibilidad del proceso de remoción de fósforo a distintas afectaciones metodológicas que alteran los caminos de especiación, modificando los resultados, efectos que sin dudas pueden ser producidos por cualquiera de las especies iónicas presentes en sistemas complejos.

Los resultados obtenidos en el presente capítulo aportan primeramente un marco conceptual adecuado para el abordaje de cualquier problemática tecnológica de remoción de fósforo ortofosfato con FeCl_3 . Este marco conceptual implica una ruptura de algunos preconceptos rígidos respecto de los mecanismos y procesos que lo gobiernan. Generalidades respecto de cuál es el pH óptimo de remoción de fósforo, y cuál el mecanismo que conduce a su remoción deben ser relativizadas a la complejidad de los procesos principalmente en interacción con medios complejos. El exceso de Fe permite una remoción adecuada de fósforo ortofosfato, y amplía los rangos de pH de operación a pH básico. Este incremento tiene sus límites a pH cercano a 9. La relación Fe/P 2.5 comienza a expresar los procesos de coagulación/floculación por barrido que permiten maximizar los porcentajes de remoción de fósforo ortofosfato. Sin embargo, la misma no deja de ser una relación transicional entre 2 fenomenologías caracterizadas por distintos procesos donde los fosfatos pasarían de ser ligandos estructurales, constitutivos de la composición de especies precipitadas (relaciones Fe/P y pH bajas, PSF), a ser incorporados de forma no estructurales en los procesos de polimerización y crecimiento de los OHF, mediante diversos mecanismos propios de la complejidad, diversidad de especies y amorficidad de los productos de hidrólisis del Fe.

PARTE 2

1. Remoción de fósforo en aguas naturales

Son muchos los antecedentes de estudios de remoción de fósforo en medios complejos. Se ha identificado que los procesos de coagulación floculación por barrido (CFB) gobiernan la remoción de fósforo con FeCl_3 a $\text{pH} > 5$ en un rango que se extiende a pH básico en función de la dosis de Fe, y con una relevancia de la PSF a pH cercano a 5 que disminuye con la dosis de Fe. (ver parte 1).

La complejidad del proceso de remoción de fósforo con FeCl_3 , consensuada por todos los antecedentes sobre el tema, hace que las variables tecnológicas de remoción con FeCl_3 se tengan que determinar experimentalmente para cada caso.

En plantas de tratamiento de aguas, la determinación experimental de la dosificación de coagulantes es uno de las tareas más importantes entre los diversos trabajos realizados (Aguilar, 2005). En la gran mayoría de las plantas que usan métodos de coagulación/floculación, la dosificación del coagulante se determina de forma continua con el conocimiento del operador y los métodos prescritos por el fabricante.

Uno de los beneficios del uso de sales férricas para la remoción de fósforo, es que no solo remueve fósforo soluble, sino que también el particulado que forma parte de los sólidos en suspensión y la turbidez. Por supuesto, este proceso no es selectivo a las partículas que contienen el fósforo. En la remoción turbidez y el color mediante sales férricas por arrastre o barrido, la baja turbidez de las aguas, no necesariamente requiere una menor dosis de coagulante para su reducción (Cárdenas, Y. M. 2000). Los fenómenos moleculares que ocurren en el transcurso de este mecanismo no se conocen, puede que las superficies de esas partículas hagan de núcleos de condensación, desarrollándose una estructura amorfa que las envuelve (Larrubia, et al. 1995).

Las teorías de coagulación identifican una serie de mecanismos secuenciales, que pueden ocurrir sucesivamente o simultáneamente (Barrenechea Artel, 2004): 1) Hidrólisis de los iones metálicos multivalentes y su consecuente polimerización hasta llegar a especies hidrolíticas multinucleadas, 2) Adsorción de las especies hidrolíticas en la interfaz de la solución sólida para lograr la desestabilización del coloide, 3) Aglomeración de las partículas desestabilizadas mediante un puente entre las partículas que involucra el transporte de estas y las interacciones químicas, 4) Aglomeración de las partículas desestabilizadas mediante el transporte de las mismas y las fuerzas de Van der Waals, 5) Formación de los flóculos, 6) Precipitación del hidróxido metálico. Estas secuencias implican dos procesos que se asumen cómo las vías de remoción/desestabilización de coloides y sólidos del agua: la desestabilización por neutralización electrostática y adsorción (a bajas concentraciones de coagulante), y el arrastre por barrido (a concentraciones por encima de la solubilidad de los oxihidróxidos) (Barrenechea Artel, 2004).

Los procesos de coagulación y floculación necesarios para la remoción de fósforo están influenciados por diversos factores, el pH y la dosis principalmente,

pero además las condiciones de agitación, la turbidez, y otras variables (AlMubaddal, 2009; Pallier, 2009). Los estudios de Smith *et al.* (2008), Szabó (2008) y Hauduc *et al.* (2015), identifican a la agitación como una de las variables más importantes para la remoción de fósforo ortofosfato con FeCl_3 .

Los ensayos experimentales que se utilizan para la determinación de dosis (metodos Jar test) generalmente fijan tiempos que se consideran “suficientes” y condiciones de agitación que varían entre agitación alta inicial (coagulación) y agitación lenta final (floculación). No hay estudios relevantes que evalúen la influencia del tiempo de coagulación y floculación en la remoción de fósforo, para condiciones de pH distintas. Se ha determinado que la reacción entre hierro y el ortofosfato, que da lugar a la formación precipitados y la eliminación de fosfato es muy rápida (completa en menos de 1s) y puede ser instantánea (Recht and Ghassemi, 1970). Aparentemente, la nucleación y el crecimiento del precipitado procede al menos tan rápidamente, lo que podría verse afectado por la mezcla (Thistleton, et al. 2002). Otros estudios indican que las especies catiónicas del Fe capaces de adsorberse y desestabilizar los coloides se generarían entre 0,01 seg – 1 seg a diferencia de los OHF (1 a 7 seg) (Canepa de Vargas, 2004), estas mismas especies serían las que precipitan con el fosfato. Sin embargo, el efecto del tiempo está asociado a las condiciones de mezclado y concentración de hierro, por consideraciones fundamentales, las reacciones químicas dependen de la probabilidad de contacto entre los reactivos, y los fenómenos de partícula, y de contacto superficial se encuentran aún más influenciados por la fluidodinámica y la mezcla. La velocidad de remoción de ortofosfato a por interacción con OHF preformados es más lenta que las producidas en el punto de dosificación, por lo tanto es muy importante la mezcla en la dosificación. Estos estudios indican que a los 2 min se logra el 50% de la remoción (Thistleton, et al. 2002). Otros estudios determinan que la remoción producida por OHF preformados se completa en aproximadamente 20 min, disminuyendo el porcentaje alcanzado con la vejez del flóculo preformado y/o con la agitación insuficiente (reducción del gradiente de velocidad), para una relación $\text{Fe}/\text{P}=3$ (Szabo, et al. 2008).

Según estudios, la mezcla debe hacerse en el sitio, y en el momento de adición del hierro. La presencia de zonas muertas (mezcla incompleta) resultará

en una menor remoción (Szabò, et al. 2008). La energía de mezclado en el sitio de adición del hierro también es importante (Hauduc, et al. 2015).

Por lo tanto, mezclar la energía y el pH en ciertas condiciones son dos factores que influyen fuertemente en la eficiencia de remoción, y sería potencialmente beneficioso considerar estos factores en la práctica de ingeniería (Smith, et al. 2008).

En base a estudios geoquímicos, se han determinado interacciones entre el Fe en sus distintas especiaciones y la materia orgánica, asociándose en particular con los grupos carboxilos. Se han estudiado y modelado interacciones con ácidos fúlvicos y húmicos de la materia orgánica (Weber, 2006; Kinniburgh, et al. 1999; Milne, et al., 2001; Tipping, 2002). Por otro lado, se ha determinado un efecto negativo de la DQO soluble en la remoción de fósforo (Szabo', et al. 2008). Esto hace aún más difícil de caracterizar los procesos de remoción de fósforo en medios complejos. La DQO es una variable relacionada a la cantidad de materia orgánica de una muestra, e involucra en su mayoría a una amplia variedad de compuestos orgánicos (solubles e insolubles), aunque no discrimina un pequeño porcentaje compuestos inorgánicos oxidables. En conjunto con otras variables como la DBO, determinan la degradabilidad de la materia orgánica. Ambas son variables de interés ambiental, que están relacionadas con la disponibilidad de carbono para los procesos biológicos, como componente mayoritario de la materia orgánica. Por otro lado estudios determinaron que la presencia de biomasa no afecta a la remoción de fósforo con FeCl_3 (Caravelli, et al. 2010). Por otro lado, se ha determinado que concentraciones elevadas de sustancias húmicas pueden controlar el proceso de coagulación y alterar las regiones delimitadas en el diagrama. A la inversa la turbidez no altera las condiciones de remoción de color (ácidos húmicos) del agua (Barrenechea Martel, 2004).

El objetivo del presente capítulo es identificar cómo influyen la complejidad de los medios naturales en los procesos de remoción identificados en la parte 1 rango de coagulación/floculación (CF) del FeCl_3 para pH ácido (cercano a 5) y básico (cercano a 8). Se avanza en identificar la influencia de la DQO soluble, que involucra todo un conjunto de sustancias orgánicas que forman parte de las aguas naturales y que podrían influenciar la remoción de fósforo con FeCl_3 . Además, se

avanza en determinar la influencia de variables de interés tecnológico como el tiempo y la agitación en relación a los procesos asociados (CF y PSF).

La DQO soluble es la variable clave que explicaría las variaciones en las dosis necesarias para alcanzar porcentajes de remoción de fósforo ortofosfato adecuados.

Los sólidos en suspensión no interferirían en la remoción de fósforo ortofosfato, dado que los procesos de coagulación a las dosis mínimas necesarias para la remoción de fósforo en la laguna corresponden a relaciones Fe/P altas y condiciones de coagulación por barrido.

Los procesos de POHF y PSF se ven afectados por la presencia de especies orgánicas disueltas de manera distinta.

El floculante inhibe la continuidad de la remoción de fósforo soluble, limitando el contacto entre los OHF y el ortofosfato.

1.1. Materiales y métodos

Se detalla inicialmente la estructura general de los ensayos y materiales necesarios. Se trabaja con vasos de precipitado de 50 ml y agitadores magnéticos. Cada ensayo se realiza con 50 ml de muestra (muestra de agua de laguna, diluida o no, con o sin agregados). Se fijan las variables iniciales (pH, concentración de P-PO₄ mediante adición de una solución de KH₂PO₄) y se ajustan también las variables a estudiar alternativamente en cada procedimiento experimental (DQO mediante agregado de solución patrón de biftalato de potasio, Sólidos en Suspensión (SS) mediante agregado de sedimentos de laguna previamente tratados). Se realiza el ensayo fijando las variables de dosis (FeCl₃ 4.78% P/V, floculante polimérico (en el caso que corresponde)), agitación y tiempos de coagulación y floculación correspondientes para cada procedimiento experimental. Al igual que en la Parte 1 del presente capítulo, la concentración de fósforo ortofosfato utilizada es de 600 ppb P-PO₄. Para el ajuste de pH inicial se emplean soluciones de NaOH y/o HCl 1M.

1.1.1. Ensayos exploratorios

1.1.1.1. Transición entre muestras sintéticas a complejas

Los ensayos exploratorios de reconocimiento cualitativo de dosis necesaria para floculación, corresponde a la metodología de los ensayos de remoción detallada anteriormente, pero con dosificación seriada de alícuotas de FeCl_3 (35 μL de sol 8,44% p/V) en la primera etapa de agitación rápida, cada 1 min hasta observar punto final (generación de un floculo visible en agitación, coagulación por barrido). Se realiza este ensayo con las siguientes diluciones de agua de laguna con agua destilada: 0% (muestra pura), 50%, 100% (solución agua destilada y KH_2PO_4). En cada caso se incorpora KH_2PO_4 hasta concentración correspondiente.

Las características del floculo formado se suele determinar cualitativamente mediante observación luego de finalizados los ensayos, y en el transcurso del mismo. Dentro de los índices empleados se destacan el Índice de Willcomb, y un comparador gráfico ideado por el Water Research Institute (WRI) que permite estimar el tamaño de los floculos formados. El Índice de Willcom clasifica los floculos desde coloidales (invisibles), hasta Excelentes, pasando por Buenos, Claros, Dispersos y Visibles, cada clasificación con un detalle de sus características para poder identificarlos.

1.1.1.2. Efecto del material en suspensión

Se realizan ensayos de remoción a distintas concentraciones de material en suspensión. El material en suspensión está compuesto por sedimentos colectados de la laguna, lavados, secados y sonicados en solución para evitar su aglomeración.

1.1.2. Determinación de dosis mínima

Los ensayos de determinación se realizan con tiempos de coagulación y floculación de acuerdo al protocolo brindado por la empresa Faisán SA. Dosificación de FeCl_3 , agitación rápida durante 2 min, dosificación de floculante polimérico (en el procedimiento experimental que corresponda) agitación rápida 1 min, 2 min de agitación lenta (floculación). Cuando no se adiciona floculante, se mantienen los tiempos de agitación correspondiente (3min agitación rápida, 2 min agitación lenta). Cada muestra se ajusta a una concentración de fósforo inicial de 600ppb P- PO_4 , y al pH correspondiente al ensayo, usando HCl para ensayos a pH cercano a 5 y NaOH para ensayos a pH cercano a 8. También se realizan ensayos a pH medio (al pH natural de las muestras).

Luego de finalizar la remoción, las muestras se centrifugan o filtran con filtro de poro moderado (se corrobora la invariabilidad de entre ambas metodologías de separación), y se toma muestra del sobrenadante o filtrado para la determinar los parámetros de interés. Fósforo (SM, 4500-P) DQO (SM, 5220 D), Sólidos en Suspensión (SM. 2540 F).

1.1.3. Efecto de la DQO soluble

La metodología de los ensayos coincide con la determinación de dosis mínima, con la variante que en este caso, se ajusta la DQO soluble de las muestras incorporando una solución patrón de ftalato de potasio (patrón de DQO), en cantidades necesarias para lograr la concentración de DQO requerida.

1.1.4. Efecto del Tiempo

La metodología de los ensayos coincide con la determinación de dosis mínima, con la modificación de los tiempos totales de ensayo, considerando 1 minuto final de agitación lenta para favorecer la floculación.

1.2. Resultados y discusión

1.2.1. Ensayos exploratorios:

1.2.1.1. Transición entre muestras sintéticas a complejas

En la tabla 1 se observan los resultados de los ensayos transicionales entre agua sintética y agua de laguna. La muestra de laguna es de la laguna de Los Patos del municipio de Ensenada, y tiene las siguientes características: $P_{tot} = 416.7$ ppb $P_{sol} = 16.2$ ppb $DQO_{tot} = 205.5$ mgO/L, $DQO_{sol} = 91.2$ mgO/L, $pH=8.6$. Los primeros ensayos (a, b y c) se realizan a concentración de fósforo total constante (416,7 ppb P- PO_4). En las diluciones se iguala la concentración de fósforo con KH_2PO_4 . Los últimos dos (d y e) a concentración de fósforo soluble equivalente (una diferencia despreciable, de 15 ppb P- PO_4), pero en medios distintos, agua sintética por un lado (sin material particulado, sin P_{part}) y agua de laguna. Los ensayos son realizados en condiciones de coagulación/floculación por barrido, pH básico (8,3) y Fe/P altas (mayores a 19).

Es de notar la linealidad con la que cambia la dosis necesaria de $FeCl_3$ con la DQO y P_{part} , variables características del agua de la laguna, y que están asociadas

a la materia en suspensión principalmente (orgánica e inorgánica) y a los compuestos solubles (DQOsol es aproximadamente el 50% de la DQOtot). Estos resultados sugieren que tanto el particulado (sólidos en suspensión) como las variables del medio no identificadas, condicionan los procesos de floculación (continuidad de los precipitados coagulados), en las características y crecimiento de las estructuras floculares, y podrían influir en la dosis en relación a propiedades como la sedimentabilidad o filtrabilidad.

Manteniendo el mismo medio, y modificando la concentración de P_{sol} (16,2 ppb a 430 ppb) (ensayos a y d tabla 1) se observa que la dosis de FeCl₃ para floculación se mantiene constante, sugiriendo que el fósforo soluble no afectaría la formación del flóculo en estas condiciones de pH básico y exceso de Fe. Esto es razonable considerando que los flóculos formados a pH básico y altas relaciones Fe/P son oxihidróxidos férricos, y el fosfato no modificaría dichas estructuras. Las interacciones con el fosfato se darían a nivel superficial como predicen los modelos de Smith et al. (2008) y Hauduc et al. (2015). En oposición, estudios de El Samrani et al. (2006) determinan que el fosfato inhibe la producción de especies coaguladas de FeCl₃. Sin embargo a relaciones Fe/P altas, cuando el exceso de Fe controla los proceso de precipitación.

Comparando los ensayos c y d, a concentraciones iguales de fósforo soluble y medios distintos (solución de KH₂PO₄ en agua destilada, y agua de laguna) se observa que la remoción de fósforo es menor en agua de laguna, incluso cuando en esta se incorpora una dosis 3 veces superior para lograr flóculos visibles en agitación. Por lo tanto, estos factores complejos incorporados por el agua de laguna (expresados en este caso por la DQO y P_{part}) no solamente condicionarían los procesos de floculación, sino también la remoción de fósforo soluble. La diferencia en remoción de P_{sol} entre los ensayos c y d, sería a causa de las especies incorporadas por la complejidad del medio (laguna). Una de las posibilidades es que en un medio complejo (d) haya competencia por los sitios activos de los OHF donde los ortofosfatos se adsorben y co-precipitan (Smith, et al. 2008; Hauduc, et al. 2015).

	FeCl ₃ (mg)	Ptot (ppb)	Psol inicial (ppb)	Ppart inicial (ppb)	DQO (mgO ₂ /L)	Psol (%)	Psol final (ppb)	Ptot Rem, (%)	Psol Rem, %
A 100%	9,3	416,7	16,2	400,5	205,5	4	8,9	97,9	45,1
B 50%	6,4	416,7	216,4	200,3	102,8	52	29,6	92,9	86,3
C 0%	3,0	416,7	416,7	0	0	100	11	97,2	97,2
D 100%	9,3	830,5	430	400,5	205,5	52	168	80,5	63,5

Tabla 1. Ensayos de remoción a dosis de FeCl₃ seriada hasta observación de formación de floculo visible en agitación. pH básico en 3 medios: agua de laguna, dilución de agua de laguna al 50% y medio simple de agua destilada.

A pH mayor a 5, y Fe/P superiores a 2.5, la remoción de fósforo se directamente asociada a la coagulación/floculación por barrido (ver Parte 1). Sin embargo, los resultados de la tabla 1 indican que a pesar de lograrse características macroscópicas similares en el flóculo formado, las mismas no serían un indicador de máxima remoción de fósforo soluble. El trabajo de El Samrani et al. (2006) identifica también una disociación entre los procesos de remoción de turbidez y remoción de fósforo, obteniendo dosis óptimas distintas para ambos casos, aunque con una tendencia general coincidente.

1.2.1.2. Efecto del particulado

Uno de los factores que se incorporan en un agua natural son los sólidos en suspensión. Los mismos tienen una composición variable, pero es frecuente en lagunas pampeanas la resuspensión de sedimentos por su baja profundidad. Por este motivo se utilizan sedimentos lavados para eliminar aportes solubles, y evaluar el efecto de los sedimentos (Sólidos en Suspensión) en la remoción de fósforo a una dosis de Fe constante (Fe/P 19) y realizar observaciones cualitativas de la formación de flóculos. Las concentraciones de Sólidos en Suspensión varían de 0 hasta 228 ppm.

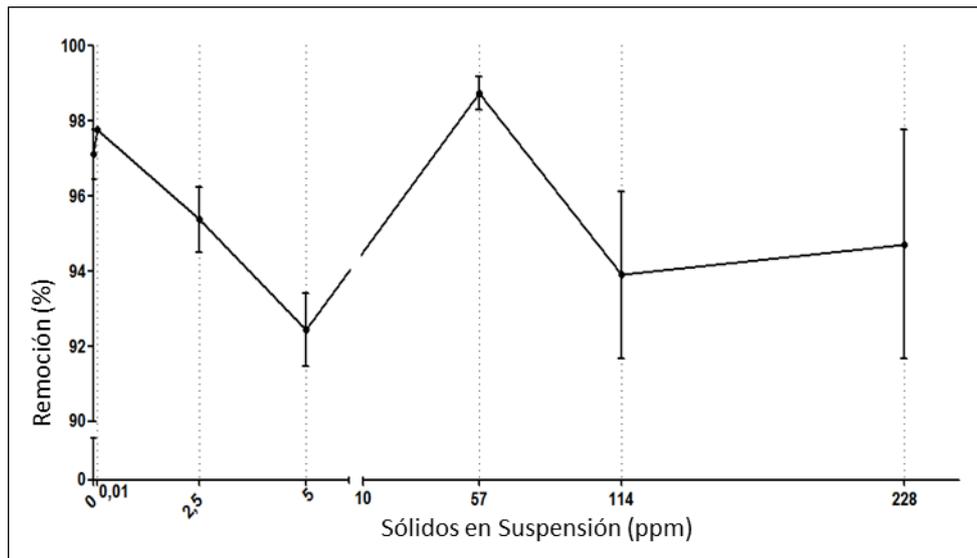


Figura 1. Efecto de los Sólidos en Suspensión (SS) en la remoción de fósforo para una relación Fe/P = 19, pH entre 7 y 8. Los valores corresponden a la media +/- ES, n= 3.

De acuerdo a los resultados volcados en la figura 1, la remoción de fósforo no se vería afectada por los sólidos en suspensión, para una dosis de Fe alta (Fe/P 19) y pH entre 7 y 8. A todas las concentraciones de sólidos, la remoción superó el 92%. Esto indicaría que los procesos que desencadenan la remoción del ortofosfato no interferirían con los procesos de coagulación/floculación que conducen a la remoción de las partículas en suspensión, partículas arcillosas y por lo tanto probablemente con un porcentaje significativo de coloides.

La complejidad de los proceso de coagulación hace que muchos autores atribuyan las teorías de desestabilización electrostática de coloides a procesos de coagulación por barrido, a dosis de coagulante que superan los límites de solubilidad de los oxihidróxidos (Berranechea Martel, 2004). De este modo, atribuyen a los coloides, o pequeñas partículas, la función de nuclear el crecimiento de los coágulos y flóculos a modo de iniciadores del proceso (Larrubia, et al. 1995).

Los resultados obtenidos no se pueden explicar asumiendo una función de los coloides o partículas suspendidas como núcleos de condensación y crecimiento de coágulos. Las dosis de FeCl₃ superan los límites de solubilidad de los oxihidróxidos férricos, y por lo tanto para los ensayos realizados sin sólidos en suspensión se logra la misma formación de coágulos y flóculos visibles, prescindiendo de los coloides y partículas como núcleos de condensación.

Por lo tanto, es comprensible que sean estas estructuras precipitadas de oxihidróxidos de hierro las responsables de la remoción los sólidos, principalmente por barrido. Por otro lado, si a pH básico y altas relaciones Fe/P son las interacciones con los OHF las que gobiernan la remoción de fósforo, y no la precipitación de fosfatos con especies catiónicas simples del Fe^{+3} , es altamente probable que dichas especies catiónicas tampoco estén disponibles para neutralizar la carga de las partículas y coloides, y por lo tanto ambos procesos no se interferirían. No se puede descartar que a mayores concentraciones de fósforo y bajas relaciones Fe/P, como las ensayadas en el trabajo de El Samrani et al. (2005), se observe una interferencia entre ambos procesos (remoción de fosfatos y SS) debido a que tenga más relevancia la inhibición de la polimerización de los productos de hidrólisis del hierro producida por el fosfato.

Si la remoción de SS se realiza principalmente por barrido, ésta ocurre una vez precipitados los coágulos y flóculos de OHF. Es probable que el mayor porcentaje de remoción de fósforo soluble ocurra previamente a la formación de los flóculos de OHF, a partir de las especies iniciadoras del proceso de polimerización, las cuales proveen mayor densidad de superficie y sitios activos (Hauduc, et al. 2015). Esto indica que la remoción de SS por barrido y la remoción de fósforo soluble no se interferirían competitivamente. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Caravelli et al. (2010) que concluyen que la biomasa (parte de los sólidos en suspensión) no interfiere en la remoción de fósforo soluble. Por otro lado, también se corresponde con los estudios que han determinado que la turbidez no afecta la remoción de ácidos húmicos (Barrenechea Martel, 2004), componentes solubles del agua al igual que el fosfato.

Las observaciones cualitativas muestran una tendencia difícil de clasificar según los índices cualitativos de la bibliografía (Willcom y WRI). Los flóculos a bajas concentraciones de sólidos no son uniformes, y tienden a formar estructuras continuas con flóculos grandes, y otros pequeños dispersos. Incrementando la concentración de sólidos estos flóculos grandes se van disgregando, y uniformando los tamaños. A concentraciones de SS altas (114mg/L y 228mg/L), los flóculos obtenidos se clasifican cualitativamente por el índice de Water Research Institute como categoría F y G (2,25 mm - 4,5 mm de diámetro). Cuando estas estructuras coaguladas tienen más contenido de sedimento la interacción

entre los coágulos y flóculos pequeños está condicionada también por la interacción superficial y la capacidad de floculación de las arcillas, menor que la de los hidróxidos de Fe. Además, la mayor densidad de las partículas arcillosas, hace que la inercia fluidodinámica de los flóculos aumente y contrarreste la atracción entre coágulos y flóculos, reduciendo la formación de flóculos continuos. Esto podría explicar que los sólidos en suspensión generen precipitaciones de flóculos más pequeños y disgregados. Que los flóculos sean más pequeños involucra a su vez mayor superficie y posibilidad de interacción entre los fosfatos y los sitios activos. Por lo tanto, la impureza superficial de los flóculos OHF-sedimento, se compensaría por el incremento de la superficie de contacto, lo cual fundamenta que los cambios introducidos por los SS no alteran los porcentajes de remoción de fósforo ortofosfato.

Sin embargo, es posible que concentraciones mucho más altas de sólidos en suspensión, y/o dosis más bajas de Fe modifiquen esta tendencia cómo demuestran los estudios de El Samrani et al (2005). Probablemente los resultados distintos se deban a un cambio en las fenomenologías de coagulación y remoción de fósforo ortofosfato. Las relaciones bajas Fe/P (transicionales), ensayadas por El Samrani, et al. (2005) incorporan un conjunto de transicionalidades complejas: 1) Coagulación: desestabilización de coloides por neutralización/adsorción vs barrido por precipitados de OHF, 2) Remoción de fósforo ortofosfato: interacción entre iones simples (PSF) vs. interacciones superficiales con los precipitados OHF. Por lo tanto los resultados de El Samrani, et al. (2005) respecto de la influencia del fosfato en la coagulación/floculación no serían extrapolables a procesos a relaciones Fe/P altas y bajas concentraciones de fósforo como las ensayadas.

1.2.1.3. Conclusiones parciales de ensayos exploratorios

Se puede afirmar que el material particulado, determina las características (cualitativas) del flóculo, tamaño y continuidad. Se obtienen flóculos más pequeños y dispersos a altas concentraciones de material en suspensión. Los sólidos en suspensión no inhiben la remoción de fósforo ortofosfato a altas relaciones Fe/P y pH básico, donde prevalecen la coagulación por barrido (OHF), por lo tanto puede que sean las sustancias solubles las que inhiban la remoción de fósforo ortofosfato. Una alternativa es la componente soluble de la DQO que, según

la interacción con el Fe descrita en la bibliografía, interfieren en la remoción de fósforo ortofosfato (Szabo, et al. 2008; Weber., 2006; Kinniburgh et al. 1999; Milne et al., 2001; Tipping 2002).

1.2.2. Efecto del pH en la dosis mínima

En la parte 1 del presente capítulo se obtienen una serie de curvas de remoción en muestras simples (K_2HPO_4) que permiten determinar para cada pH la dosis de Fe necesaria para lograr una remoción de fósforo ortofosfato superior al 92% (P_{final} menor a 50 ppb, para una concentración de fósforo inicial de 600 ppb). En los resultados que se muestran en la tabla 2, se determinan las dosis mínimas para pH ácido y básico en muestras de agua natural, comparándolas con los resultados obtenidos en muestras de agua sintética (sistemas simples). Las muestras corresponden a dos lagunas: laguna de Los Patos y laguna del Zoológico de La Plata (zoo). En la tabla 2, se caracterizan e identifican las muestras de laguna que fueron ensayadas.

Laguna	Muestra	pH	DQO (mgO_2/L)	P total ($\mu g/L$)	P sol ($\mu g/L$)
Los Patos	1	6,1	132,8	417,5	168,1
	2	7,09	1130	365,3	83,1
	3	7,35	101,7	288,7	94,2
	4	7,6	68,3	219,1	83,7
	5	7,6	117,0	421,9	32,9
Zoo	6	7,32	<10	132,4	68,5
	7	7,45	42	113,6	31,4
	8	7,05	0	74,1	42,9

Tabla 2. Características de las muestras de laguna de los Patos (tomadas entre el Mayo y Octubre del 2015), y laguna del Zoológico de La Plata (tomadas entre marzo 2015 y febrero del 2016).

De los resultados surge que a pH básico (próximo a 8) la dosis de Fe necesaria es mayor que a pH ácido (próximo a 5). Esto indica que la tendencia de incremento de la dosis de Fe con el pH se mantiene también para muestras de agua naturales (tabla 2). Estos resultados pueden ser explicados por la menor eficiencia de los procesos de remoción superficial (OHF), favorecidos a pH básico (Thistleton, et al. 2002). Se observa además que a pH ácido, el volumen de lodo

producido es mayor que a pH básico. El menor volumen de precipitado implica menor superficie de interacción, y menor densidad volumétrica de partículas (reducción del barrido). Esto se compensaría con el incremento de la dosis de Fe. Los diagramas de coagulación, coinciden en esta tendencia, a mayor pH son necesarias mayores dosis para lograr la coagulación (Barrenechea Artel, 2004). Una de las diferencias observadas respecto de los ensayos realizados con muestras sintéticas (Parte 1), es que a pH básico no existe un escalón pronunciado que defina la ocurrencia o no de la coagulación en función del pH, ni en función de la dosis de Fe. Los porcentajes de remoción por debajo de la dosis mínima disminuyen paulatinamente, y la dosis mínima alcanza un porcentaje mayor al 92% (concentración de fósforo menor a 50 ppb P-PO₄ para P_{inicial} = 600 P-PO₄). Esto nos da una idea de la influencia del medio iónico en los procesos de coagulación/floculación y en la remoción de fósforo.

Muestra	pH ácido (5-6)		pH medio (6-7,5)		pH básico (7,5-8)	
	Dosis mín. mg/L (Fe/P)	Vol lodo*	Dosis mín. mg/L (Fe/P)	Vol lodo*	Dosis mín. mg/L (Fe/P)	Vol lodo*
1	10.82 (10)		-		20.55 (19)	
2	20.55 (19)		-		30.83 (28,5)	
3	10.82 (10)	44	14.5 (15.7)	39	25.69 (27.8)	35
4	15,86 (14,7)	45	15,86 (14,7)	23	20,55 (19)	18
5	15,86 (14,7)				20,55 (19)	
6	2,7 (2,5)				8,11 (7,5)	
7	5,4 (5)				10.82 (10)	
E	2,7 (2,5)				10.82 (10)	
Sintética	2,7 (2,5)				8,11 (7,5)	

Tabla 3. Dosis mínima de FeCl₃ para máxima remoción de fósforo (≥92%). Comparación entre muestras de laguna con muestras sintéticas (medios simples).

La figura 2 muestra como la tendencia de incremento de la dosis mínima se ajusta a la DQO, tanto para la dosis mínima a pH básico como ácido. Por otro lado la DQO de la muestra 2 es significativamente más alta que las del resto de las muestras, la cual resultó ser la que mayores dosis de FeCl₃ necesita para remover el fósforo soluble aunque el incremento de la dosis no es proporcional al

incremento de la DQO. Estos resultados reafirman los obtenidos en los ensayos exploratorios, en los cuales también se corresponde el aumento de la dosis al aumento de la DQO. Se estima que la relación podría ajustarse con mayor precisión conociendo la componente soluble de la DQO, ya que la componente particulada no tendría efecto en la remoción de fósforo soluble (Caravelli, et al 2010). Cabe recordar que el fósforo soluble inicial para todos los ensayos de determinación de dosis mínima es el mismo (600ppb).

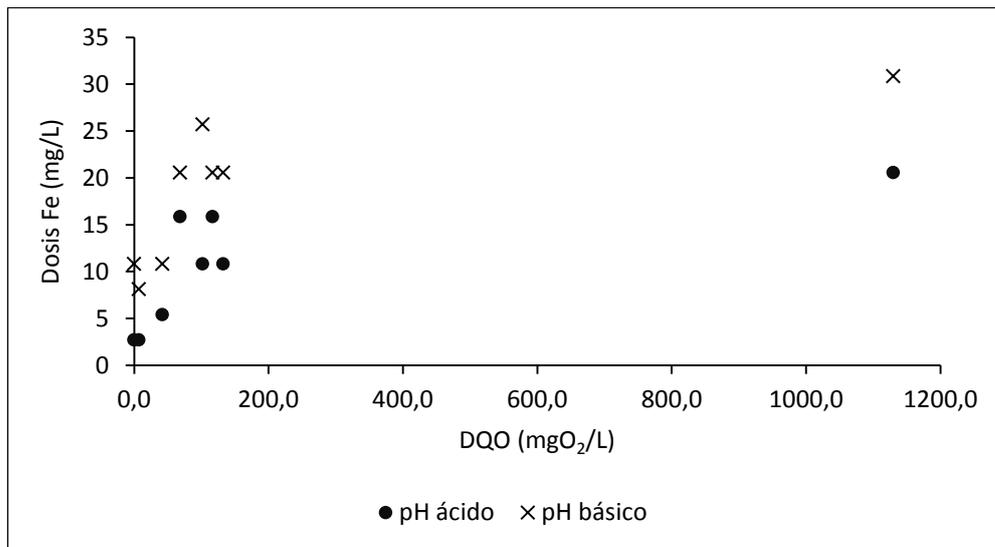


Figura 2. Variación de la dosis mínima de Fe para remoción de fósforo ortofosfato ($\geq 92\%$) con la DQO. Muestras de agua de laguna, pH ácido (5) y básico (8).

Cabe destacar que los resultados de los ensayos exploratorios, y los correspondientes a este apartado fueron totalmente independientes y se asociaron en la compilación final del trabajo de tesis. Estos resultados coinciden con los antecedentes mencionados sobre el efecto de la DQO en la remoción de fósforo soluble (Szabo, et al. 2008).

1.2.3. Efecto de la DQO soluble

Para poder identificar un efecto específico de la DQO soluble, se utiliza el ftalato de potasio, patrón que se utiliza para la determinación de DQO según la técnica analítica citada en la metodología). El ftalato de potasio es un ácido orgánico débil con un $pK_a = 5,4$ (figura 3):

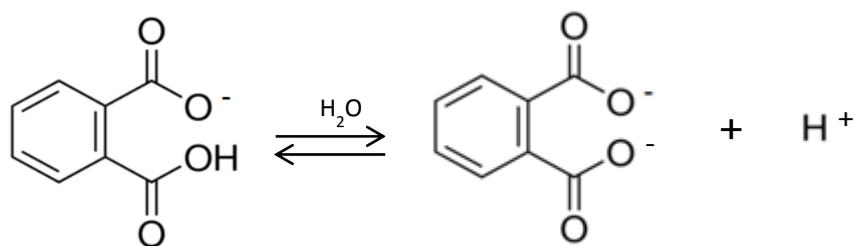


Figura 3. Reacción de disociación del anión ftalato en agua.

A pH cercano a 5 la concentración de ambos aniones es similar, en cambio a pH básico la especie mayoritaria es el anión Ft⁻².

Los resultados muestran que la DQO soluble, en este caso aportada por el ftalato de potasio, disminuye significativamente la remoción de fósforo a pH ácido (figura 3) estas diferencias se reducen en la medida que aumenta la dosis de Fe. Este efecto podría estar asociado a que a pH ácido la baja concentración oxhidrilos, incrementa la interacción entre las especies catiónicas del Fe con los aniones ftalato ácido y ftalato, compitiendo con el fosfato, pero principalmente inhibiría los procesos de polimerización que desencadenan la coagulación/floculación. Este proceso indica que es probable que al igual que los fosfatos y sulfatos inhiben los procesos de polimerización del Fe (El Samrani, et al. 2005), y los ácidos orgánicos interaccionan con el Fe el ftalato o ftalato ácido tengan el mismo efecto.

La muestra de laguna que se utiliza para los ensayos corresponde a la muestra 6 (DQO <10 mgO₂/L, Tabla 2).

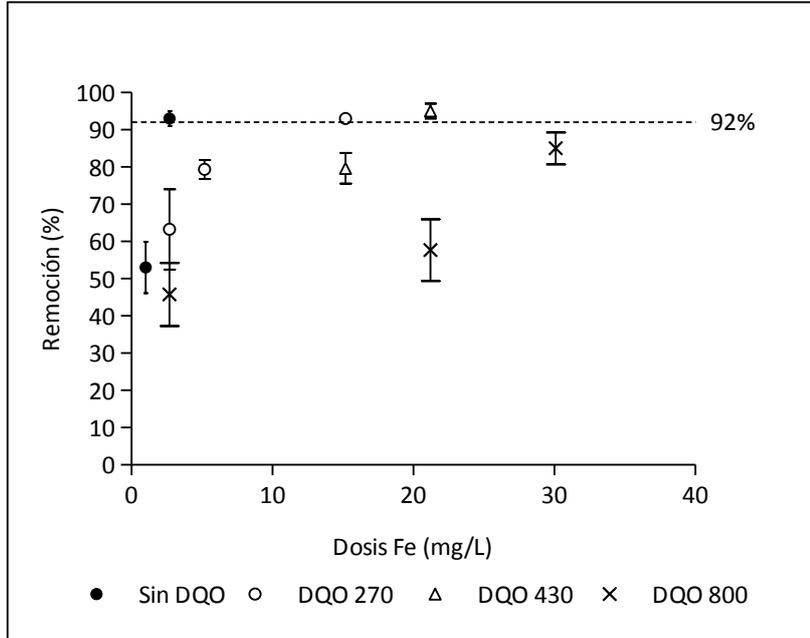


Figura 3. Variación de la remoción de fósforo con la dosis de $FeCl_3$ a pH ácido (cerca a 5) para distintas concentraciones de DQO soluble agregada en muestras de agua de laguna. Los valores corresponden a la media \pm ED, $n \geq 4$ para DQO 800.

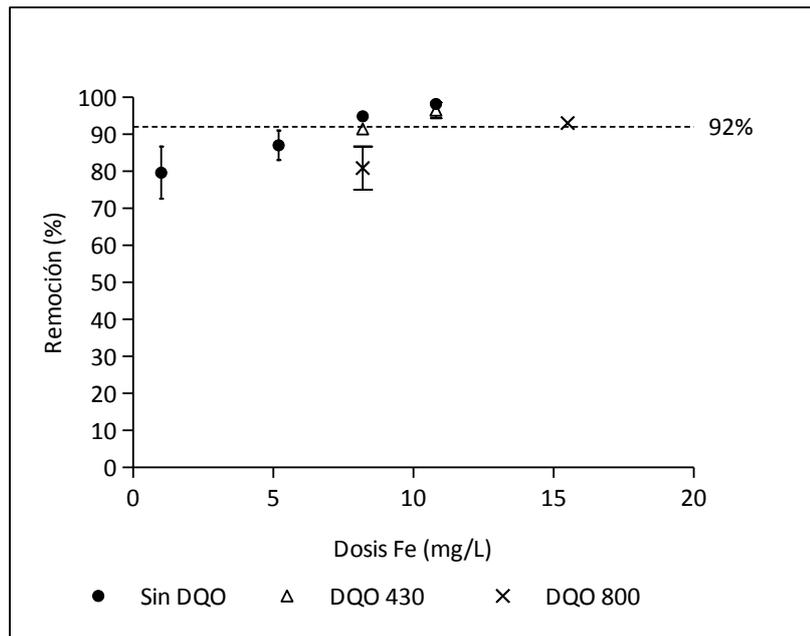


Figura 4. Variación de la remoción de fósforo con la dosis de $FeCl_3$ a pH básico (cerca a 8) para distintas concentraciones de DQO soluble agregada en muestra de agua de laguna. Los valores corresponden a la media \pm ED, $n \geq 4$.

La variación de la dosis mínima, a pH ácido y básico, se muestra en la figura 5. Estos resultados son muy interesantes, porque demuestran una excepción a los resultados obtenidos en la Parte 1 en medios simples, y comprobados con muestras naturales, que confirman que las dosis necesarias para remoción de

fósforo a pH ácido, cercano a 5 (dentro del amplio rango de pH de CFB), son menores que las necesarias a pH básico. Las muestras de 430 mgO₂/L y 800 mgO₂/L de DQO requieren una dosis mínima de Fe mayor a pH ácido que a pH básico, lo que sugiere que el rango de pH óptimo para la remoción de fósforo en muestras con alta DQO soluble, en este caso ftalato, puede encontrarse desplazado a pH básico. También nos indicaría que aguas con altas concentraciones de sustancias orgánicas solubles con características funcionales similares al ftalato, por ejemplo otros ácidos orgánicos, podrían reducir la capacidad de remoción de fósforo del FeCl₃ y/o desplazar el pH óptimo hacia pH básico. El hecho de que el pH óptimo se desplace a pH básico, involucra una limitación importante para el uso del FeCl₃ en aguas de pH ácido a neutro, o con baja capacidad buffer.

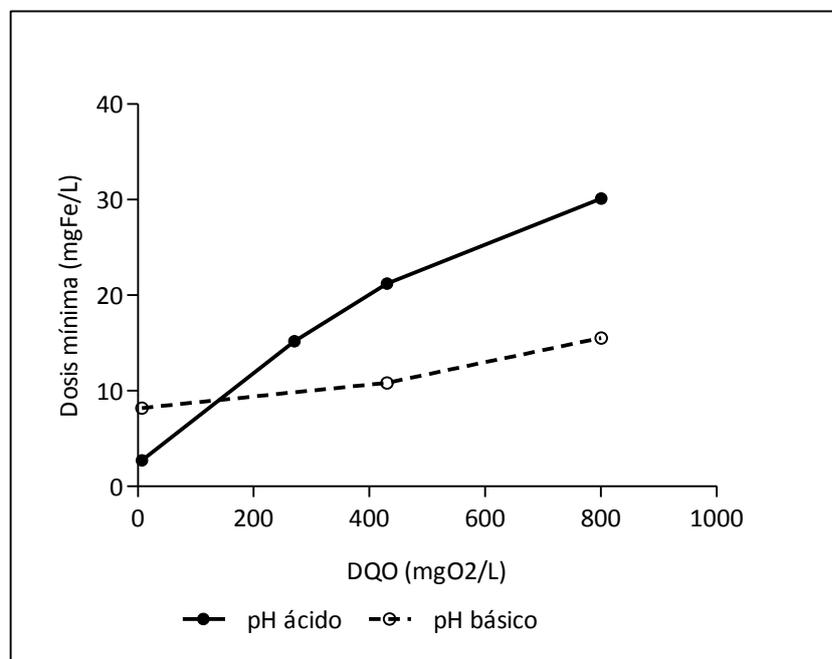


Figura 5. Efecto de la DQO soluble en la dosis mínima de FeCl₃ para maximizar la remoción de fósforo ($\geq 92\%$). Inversión de pH óptimo de remoción, de mayores dosis a pH básico (comportamiento general observado en todas las muestras sintéticas y naturales) a mayor a pH ácido producto del aumento de la concentración de ftalato (DQO soluble).

Los grupos carboxilos, protonados o desprotonados, son los sitios claves de interacción con los cationes férricos, como ha sido determinado para los ácidos fúlvicos y húmicos (Weber, et al. 2006), (Kinniburgh, et al. 1999), (Milne, et al., 2001), (Tipping, 2002). Adicionalmente la continuidad de las reacciones de polimerización y generación de estructuras fractales se inhibirían por el impedimento estérico y la baja reactividad del grupo fenilo. Esto no sucedería a pH

básico por la alta concentración de oxhidrilos respecto del resto de los aniones (figura 4).

Por otro lado, si se considera que a pH cercano a 5 la precipitación por interacciones entre especies iónicas simples del hierro y los ortofosfatos son relevantes (PSF), la interferencia provocada por otros aniones como el ftalato o ftalato ácido podría ocurrir por competencia directa sobre las especies catiónicas simples del Fe. Según estudios el fosfato inhibe la polimerización del Fe^{+3} en estado dímero (El Samrani, et al. 2004), y estas interacciones resultarían en la PSF. Si el ftalato interfiere a este nivel, sumado a una interferencia de la polimerización de los oxihidróxidos de Fe que se produciría por el exceso de Fe respecto del ortofosfato, es razonable observar a pH ácido una reducción significativa de remoción de fósforo. Por otro lado la inhibición puede darse por un efecto de estabilización estérica de las partículas de OHF y de sales fosfatoférricas precipitadas. El ftalato se adsorbería en la superficie de las partículas produciendo un impedimento estérico que evita que las mismas coagulen. Este efecto está asociado a los polímeros (Barrenechea Artel, 2004), pero es probable que la estructura del ftalato produzca un efecto similar.

Estos resultados aportan un criterio tecnológico importante, ya que son comunes los problemas de remoción de fósforo en diversas plantas de tratamiento, muchas de productos alimenticios. Gran parte de las decisiones que surgen de la bibliografía respecto del rol del pH, podrían llevar a pensar que la solución para mejorar la remoción de fósforo es acidificar, aproximarse a pH 5 para optimizar la remoción de fósforo. Es altamente probable que los efluentes tengan altas concentraciones de DQO soluble, implicando que la decisión tecnológica correcta pueda ser precisamente la opuesta. Restaría determinar si la interferencia provocada por el ftalato es por inhibición de la coagulación, o por competencia con el ortofosfato en la interacción con el Fe. Si solo fuese una inhibición de la polimerización de los OHF, que parece lo más probable según se ha reportado efecto similar para los polímeros, todavía sería ventajoso realizar la dosificación de cloruro férrico en condiciones ácidas y luego basificar para aumentar la eficiencia de remoción de fósforo en sistemas de tratamiento de aguas.

Las lagunas eutrofizadas pueden alcanzar pH muy básico, incluso superiores a 9. Esto sucede especialmente en primavera y verano cuando es altamente probable el desarrollo de blooms cianobacterianos. Es probable que las condiciones de anaerobiosis que se generan en la interface sedimento agua pueden provocar liberación de sustancias orgánicas solubles producto de metabolismos anaeróbicos. En estas condiciones de pH básico, que asumiríamos desfavorables para la remoción de fósforo con FeCl_3 , podrían ser en realidad favorables por el posible aumento de la DQO soluble.

Estos resultados muestran además un claro ejemplo de las dificultades de extrapolar resultados de remoción de fósforo en muestras complejas, mediante generalizaciones respecto de los procesos que gobiernan la remoción de fósforo con FeCl_3 y sus características.

1.2.4. Efecto del tiempo

Se evalúa la influencia del tiempo para distintas relaciones Fe/P a pH básico y pH ácido. Se utiliza una muestra de la laguna de Los Patos ($P_{\text{tot}}= 417,5 \text{ ug/L}$, $DQO=132,8 \text{ mgO}_2/\text{L}$). Los tiempos corresponden a mezcla rápida, (solo se añade 1 minuto final de mezcla lenta para floculación). Por lo tanto, estos resultados expresan el efecto del tiempo en condiciones de agitación rápida (condición óptima).

Los resultados obtenidos para pH básico (figura 6) muestran una mayor variabilidad de la remoción de fósforo en función del tiempo. La dosis mínima necesaria para la muestra ensayada corresponde a una relación Fe/P 19 (600 ppb P-PO_4 , 2 min). Son necesarios más de 15 min para maximizar los porcentajes de remoción a dosis menores a Fe/P 19. Estos resultados coinciden con Szabo, et al. (2008), que determina que son necesarios al menos 15min para estabilizar los niveles de remoción. El efecto del tiempo a pH básico disminuye con el aumento de la relación Fe/P, hasta alcanzar la dosis óptima de remoción.

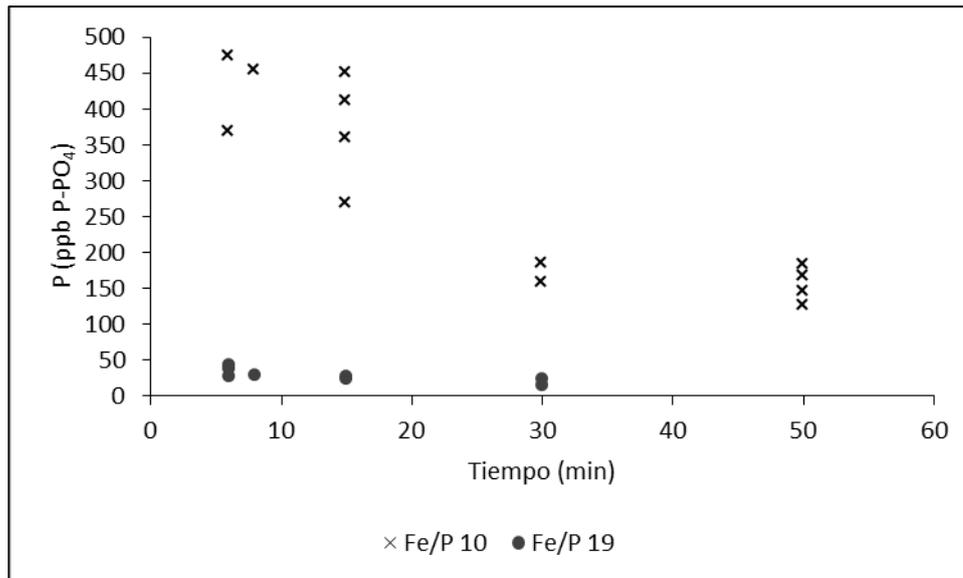


Figura 6. Efecto del tiempo en la concentración de fósforo soluble final para ensayos de remoción con $FeCl_3$ a pH básico (7,5 - 8).

A pH ácido los niveles de remoción se estabilizan en tiempos menores o iguales a 15 minutos, independientemente del porcentaje de remoción final y de la dosis respecto de la relación óptima Fe/P (figura 7). Esto coincide con los antecedentes que determinan que la precipitación del fósforo ortofosfato con $FeCl_3$ puede desarrollarse muy rápidamente (Thistelon, et al. 2002). Sin embargo, las sustancias orgánicas solubles podrían modificar esta dinámica, haciendo más relevante la acción del tiempo en la remoción a pH ácido (figura 3). En este caso, incluso a una alta dosis de Fe (más de 10 veces la dosis mínima sin DQO incorporada) encontramos que entre los 6 min y los 40 min la remoción varía del 80% al 91%. Para esta situación el tiempo puede significar alcanzar o no los niveles de fósforo final deseados.

Las diferencias encontradas entre pH ácido y básico pueden explicarse considerando la influencia de procesos de remoción alternativos. A pH básico, la remoción de fósforo se encuentra más ligados a procesos superficiales y mecanismos asociados a la precipitación de OHF. Los mismos dependen mayoritariamente del tiempo de contacto y de la agitación. A pH ácido las interacciones entre especies iónicas iniciales y la PSF se favorecería. Adicionalmente, el crecimiento de los precipitados OHF se encuentra limitado por la baja concentración de oxhidrilos. Esto indica que las especies iniciales de OHF, más pequeñas y activas, incrementarían su influencia en la remoción de fósforo.

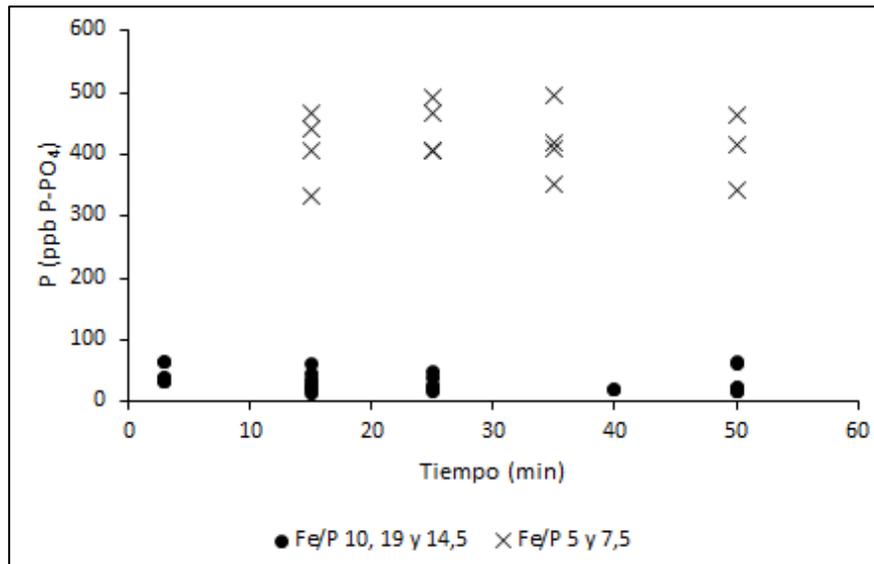


Figura 7. Efecto del tiempo en la concentración de fósforo soluble final para ensayos de remoción con $FeCl_3$ a pH ácido (5 - 6).

Ensayos a tiempos cortos con una muestra de la laguna del Zoo (figura 8), demuestran que a pH intermedio, entre 6 y 7, para la dosis óptima determinada a pH básico (10,81 mg/L (Fe/P=10), 2 min), a los 10 segundos ya se alcanzan porcentajes de remoción superiores al 85% (figura 8). Son necesarios 2 min para superar el 92% necesario para alcanzar concentraciones de fósforo menores a 50 ppb P-PO₄. Se utiliza floculante polimérico aniónico, en una dosis de 2 ppm como inhibidor de la remoción de fósforo ortofosfato, comprobando que el mismo tiene una acción inhibitoria.

Es probable, por la velocidad en la que se logró una alta remoción, que los procesos de PSF sean relevantes aún a pH medio para esta muestra. Sin embargo, sería la precipitación de OHF y la coagulación por barrido asociada lo que determinan si la remoción alcanza o no los máximos porcentajes.

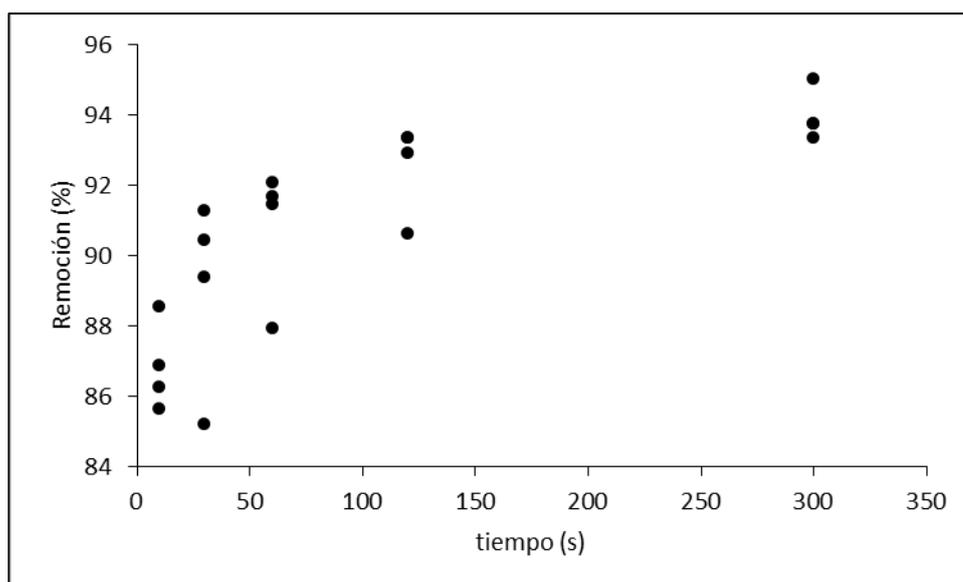


Figura 8. Efecto del tiempo de dosificación de floculante (10,81 mg/L (Fe/P=10), floculante 2 ppm).

El efecto inhibitorio del floculante se centraría en la reducción de contacto superficial entre los precipitados OHF y el ortofosfato, ya que los tiempos involucrados son superiores a los que corresponderían a la PSF (Recht and Ghassemi 1970), o bien a la presencia de especies iónicas simples del Fe (Canepa de Vargas, 2004) que permitan la PSF. Esto indica que, en la medida que el pH es más básico, y la relevancia de los procesos superficiales de remoción de fósforo ortofosfato aumentan, el tiempo de contacto entre el FeCl_3 y la corriente a tratar adquieren importancia.

1.2.5. Conclusiones

Las dosis mínimas requeridas para remover fósforo ortofosfato en porcentajes superiores al 92% en las muestras naturales ensayadas (laguna de Los Patos y laguna del Zoológico) son mayores a pH básico que a pH ácido, corroborando la tendencia encontrada en muestras sintéticas. Sin embargo con la DQO soluble (ftalato de potasio), en niveles del orden de los 400 $\mu\text{gO}_2/\text{L}$ o más, puede invertir esta tendencia. En muestras con un alto contenido de compuestos orgánicos disueltos, la zona de pH que favorece la remoción de fósforo soluble puede hallarse a pH básico. El tiempo en muestras con alta DQO soluble puede ser importante para alcanzar porcentajes de remoción adecuados. Otras variables como los sólidos en suspensión, turbidez (materia orgánica e inorgánica, algas, arcillas, etc.) solo afectarían las características morfológicas de los flóculos

formados, en relación a su tamaño y dispersión, influyendo probablemente en la sedimentabilidad/filtrabilidad de los mismos. En general, tiempos de remoción del orden de los 15 minutos o más a pH básico (cercano a 8) pueden favorecer la remoción dado que influiría el tiempo de contacto del fósforo con los OHF. A dosis de Fe suficientes los porcentajes de remoción se logran rápidamente (menos de 5 min). Este resultado involucra que a pH básico los procesos de remoción de fósforo no ocurren instantáneamente. A pH cercano a 5 los porcentajes de remoción no varían con el tiempo a los tiempos considerados, serían muy rápidas, tanto las remociones adecuadas como las insuficientes a relaciones Fe/P bajas. A pH intermedio y a una relación Fe/P = 10, a los 10 segundos la remoción es superiores al 85%, y recién a los 2 minutos se alcanzan remociones iguales o superiores al 92%. Esto evidencia la importancia de los procesos de contacto con los precipitados OHF para garantizar porcentajes de remoción óptimos, y que los procesos de remoción incluso en rangos donde se favorece la POHF, pueden ser rápidos, no descartando la posibilidad de ocurrencia significativa de la PSF o bien una interacción estructural de los aniones ortofosfato en la conformación inicial de los POHF. Todos los resultados cuantitativos son relativos a la complejidad de las muestras, con una alta influencia de la DQO soluble.

Se propone, tomando como base lo propuesto por Hauduc, et al. (2015), que los procesos de remoción de fósforo ortofosfato por interacciones superficiales con los OHF dentro del rango de pH característico de la CFB son variables. A pH más ácido se reduce la velocidad de producción y el tamaño de los productos oxhidrilados del hierro (OHF) (por la menor concentración de oxhidrilos), el menor tamaño implica un incremento de la superficie y sitios activos de remoción, y aumenta la influencia de otras especies aniónicas presentes en competencia con los oxhidrilos y el fosfato. En la medida que el pH aumenta, la velocidad de producción y el tamaño de los OHF aumentan, se reduce la superficie y sitios activos, se reduce la influencia de otras especies iónicas, aumenta la influencia del mezclado como factor que limita el crecimiento de las estructuras floculadas de los OHF y favorece el contacto superficial. El tiempo adquiere mayor relevancia.

Capítulo 3

Desarrollo tecnológico de un Sistema hídrico renal SHR para recuperación de lagunas

1. Construcción y prueba de SHR en la Laguna del Zoológico de La Plata

1.1. Desarrollo tecnológico

La definición de desarrollo tecnológico reviste algunas complejidades, y tiene un amplio marco teórico que sobrepasa los objetivos de la presente tesis. Sin embargo, es necesario precisar las implicancias del concepto en las metodologías que resultan del proceso de producción tecnológica, que involucran, en muchos casos, un entorno de variables y factibilidades complejas y/o específicas, difíciles de precisar y controlar que aportan mayor incertidumbre al sistema, y por lo tanto a la práctica (metodologías) y producción científica/tecnológica (conocimiento) respecto de la ciencia experimental en laboratorio. En este sentido, en los últimos años, a modo de ruptura/continuidad del marco epistemológico propuesto por

Thomas Kuhn (1971), se desarrolló el concepto de ciencia posnormal (Funtowics y Ravetz, 1993), que reconoce a la incertidumbre como la variable principal en los procesos de aplicación a escala real, en marcos ambientales, socioculturales y sociotécnicos diversos. En este marco se reconoce que la incertidumbre en interacción con los riesgos de las decisiones es la guía en la elección de estrategias apropiadas para la resolución de problemas (Funtowics & Ravetz, 1993). En esta misma línea otros estudios indican que "... la racionalidad tecnológica tiene una forma de hacer y de ser, que la distinguen profundamente del conocimiento científico" (García Moreno, 2004).

Desde otra perspectiva, otros autores plantean que desde un enfoque científico, tecnológico y social, la investigación debe promover una visión socialmente contextualizada de la ciencia y la tecnología (González, et al. 1996), (Waks, 1990).

El desarrollo tecnológico desde una perspectiva desvinculada del contexto, se puede entender como un proceso acumulativo, con la lógica de aproximación sucesiva de invenciones o innovaciones que se conduce naturalmente la una a la otra (Aibar Puentes, 2001), en un proceso de subordinación mutua entre la ciencia y la tecnología. En este marco, el cambio tecnológico se produce a través de la selección de la mejor alternativa en un conjunto de innovaciones existentes. Sin embargo, incluso en este marco, se asume que la práctica es el método más común utilizado a lo largo de la historia, y los procesos de ensayo y error son la forma en que se han generado una gran cantidad de cambios tecnológicos, ayudando significativamente al desarrollo tanto científico como tecnológico (Elster, 2000).

Aunque no se pretende considerar que el desarrollo propuesto implica algo similar a un cambio de tal trascendencia en términos tecnológicos, sí se plantea desde un enfoque metodológico ajustado a las complejidades de la implementación a escala real. Esto es sin someter/exigir las factibilidades a las metodologías consideradas "correctas", sino adaptando las metodologías a las factibilidades, jerarquizando lo que debe ser factible, con la seguridad y el control necesario para que se concreten los objetivos planteados. Es decir, lo que debería ser factible en un proceso de desarrollo tecnológico, es la construcción e implementación de esa tecnología en el marco sociotécnico y económico correspondiente. Por otro lado la factibilidad técnica y sociotécnica se centra en

los materiales y equipos utilizados y el conocimiento sobre los mismos de quienes llevan adelante la producción tecnológica y de quienes la implementarían; formación científico-académica y experiencia en desarrollo tecnológico. El conjunto de factibilidades económicas y sociotécnicas, se propone sintetizarlas como *factibilidad constructiva*.

Por lo anteriormente planteado, y considerando que los objetivos del desarrollo de un sistema tecnológico para la recuperación de cuerpos de agua eutrofizados no tiene como horizonte próximo un rédito económico-financiero que lo haga económicamente sostenible, es la factibilidad económica una de las bases fundamentales. Las lagunas pampeanas se ubican en contextos ampliamente diversos, y los interesados en remediarlas pueden ser sectores de análoga diversidad (organismos estatales, privados, comunidades, instituciones, particulares). El bajo costo es una condición estrictamente necesaria para que pueda ser una alternativa posible de implementar en cualquier laguna, y en cualquier contexto.

El desarrollo del SHR es posible a partir del trabajo conjunto entre el Programa Ambiental de Extensión Universitaria de la Facultad de Cs. Exactas (en el marco de la presente tesis), la empresa Faisan, S.A. que realizó la construcción, instalación del sistema, y el Zoológico de La Plata (donde se ubica la laguna).

En este marco, considerando que los procesos a implementar son tradicionalmente utilizados en la potabilización de aguas, y por lo tanto existen una variedad de alternativas tecnológicas para su implementación (Canepa de Vargas, 2004), se propone un desarrollo que se basa principalmente en la factibilidad constructiva (económica y sociotécnica). La configuración inicial factible se considera como el escenario inicial a mejorar (de “mal” funcionamiento, siempre probable). Para garantizar que el sistema no genere un impacto sobre la laguna se propone diversificar y aumentar las etapas propuestas para garantizar la efectividad global del sistema y su inocuidad. Esto permite la búsqueda de la alternativa óptima desde la práctica como criterio de desarrollo. A este proceso de optimización centrado en la práctica a escala se propone denominar proceso de optimización activo. Las configuraciones ineficientes, a su vez operan como referencia e indicadores del proceso de mejora tecnológica.

El desarrollo tecnológico propuesto se basa en modos tecnológicos existentes para la implementación de procesos de coagulación/floculación en base a cloruro férrico, adaptados para el abordaje de la problemática de eutrofización de lagunas pampeanas y a las factibilidades constructivas.

En el capítulo 2 se profundiza en la complejidad de reacciones que desencadenan la hidrólisis de sales férricas, y en los procesos de remoción de fósforo soluble, concluyendo que es la Coagulación/Floculación el proceso de mayor relevancia tecnológica para la remoción de fósforo soluble (PSF se favorecería a pH ácido y bajas relaciones Fe/P y procesos sup. OHF a pH básico dentro del rango de CF). También se ha identificado a la turbidez, como una de las variables más relevantes en la recuperación de lagunas eutrofizadas, porque sintetiza un conjunto de variables ecológicas y de calidad de agua que hacen a la eutrofización, y el mayor porcentaje de fósforo total se encuentra particulado. Su remoción también es consecuencia de los procesos de CF y por lo tanto determina la eficiencia del tratamiento, y un parámetro de seguimiento del sistema tecnológico.

La implementación tecnológica del FeCl_3 consiste en 2 etapas. Coagulación/Floculación (CF) (unidades de dosificación y mezclado), y la remoción de flóculos precipitados. La CF hace décadas que constituye las bases fundamentales de las tecnologías de protección ambiental, tratamiento de efluentes y potabilización de aguas (Moussas, 2008), y por lo tanto son conocidas también las unidades operacionales para su implementación.

En el capítulo 2 se determina que una dosis igual a superior a 10,8 mgFe/L es necesaria para la remoción de fósforo en porcentajes que garanticen una concentración final de fósforo menor o igual a los 50 ppb-P- PO_4 para muestras de laguna del zoológico de La Plata. En este sitio se construye y ensaya un prototipo de sistema con características que se detallan en el transcurso del capítulo.

1.2. Coagulación/floculación

En general la bibliografía comprende a la coagulación como los procesos de desestabilización coloidal por neutralización de cargas y aglomeración de partículas (Mangini, 2003). Sin embargo, a concentraciones por encima de saturación de las sales férricas los oxihidróxidos precipitan espontáneamente,

formando coágulos y flóculos por reacciones de polimerización de OHF. Son estos precipitados voluminosos los que arrastran y atrapan los coloides y las partículas, y no la neutralización y desestabilización electrostática la que las aglomera. Como ya se describió, la coagulación característica de este último proceso se denomina coagulación por barrido (Larrubia, 1995).

Los productos de hidrólisis de las sales férricas tienen propiedades floculantes. Normalmente, la floculación se analiza como un proceso causado por la colisión entre partículas. Se destacan tres mecanismos de transporte asociados al tamaño de las partículas, y las energías en juego que ocurren secuencialmente: 1) Floculación pericinética o browniana (energía térmica del fluido). 2) Floculación ortocinética o gradiente de velocidad, (masa del fluido en movimiento). 3) Sedimentación diferencial. Colisión y aglomeración de partículas grandes con pequeñas por diferencia de velocidad de sedimentación. El movimiento browniano actúa en partículas menores a un micrómetro para formar el microflóculo inicial (Canepa de Vargas, 2004).

1.3. Variables tecnológicas de CF

Tecnológicamente, al igual que fenomenológicamente, la CF se distinguen por ser dos procesos sucesivos en la línea de tratamiento. La coagulación se inicia una vez dosificado el FeCl_3 . La mezcla en la dosificación es el momento en que se producen los primeros precipitados, coágulos característicos de los productos de hidrólisis del hierro. Es la etapa clave para la remoción de fósforo soluble (interacción con los OHF iniciales, contacto inicial con cationes simples de Fe^{+3}) (Hauduc, et al. 2015). Los productos de hidrólisis de hierro se forman casi instantáneamente. Existe consenso en que son muy importantes las condiciones de mezcla instantánea en la dosificación. La dosificación es seguida de una unidad de mezcla rápida, para garantizar la distribución uniforme del reactivo, y el contacto con las especies con las especies que aún quedan sin interaccionar con los OHF precipitados.

En la floculación los coágulos, y pequeños flóculos formados comienzan a crecer favorecidos por una agitación lenta. Es importante el crecimiento de los flóculos y sus características finales ya que determina la posibilidad de removerlos por las metodologías seleccionadas. Los métodos de separación mecánicos pueden

ser sedimentación, filtración o flotación. Lo más utilizado y mencionado por la bibliografía, es la sedimentación seguida de la filtración. Los procedimientos de coagulación y floculación deben ser realizados correctamente, ya que la producción de flóculos pequeños o muy ligeros puede producir una decantación insuficiente, ocasionando problemas de saturación y ensuciamiento de filtros. Por otro lado, cuando el floculo es frágil, se rompe en pequeñas partículas que pueden atravesar el filtro (Cárdenas, 2000). La mezcla y el tiempo de mezcla, además de la dosis de coagulante y floculante utilizada, son los factores que determinan las características de los flóculos a remover. La variable de diseño para los sistemas de mezclado es el gradiente de velocidad ($G [s^{-1}]$), que representa el esfuerzo cortante característico de la mezcla.

Desde la perspectiva del tratamiento de aguas para reducción de turbidez y color, la mezcla está asociada al mecanismo de coagulación involucrado. Cuando se trabaja en condiciones de desestabilización electrostática de coloides (bajas concentraciones de coagulante) es muy importante propiciar la transferencia y el contacto entre las especies catiónicas hidrolizadas del coagulante y los coloides, y por lo tanto se necesita una agitación rápida instantánea (menos de 0,1 s) (Canepa de Vargas, et al. 2004). En condiciones de coagulación por barrido, que necesita más tiempo para desarrollarse (de 1 a 7 s) las condiciones de mezcla rápida instantánea no afectarían. Son importantes los aspectos químicos y de transporte (mezcla) en la etapa de floculación, para favorecer la distribución y el contacto. Por otro lado las etapas iniciales de la floculación están influenciadas por la mezcla rápida (Amirtharajah y Mills, 1982; Letterman 1974).

Cuando se trabaja a dosis bajas de coagulante, y son relevantes los procesos de transporte de materia para la desestabilización coloidal, los gradientes de velocidad (G) recomendados varían entre 700 y 1000 s^{-1} y de 3000 a 5000 s^{-1} para coagulantes inorgánicos, dependiendo del tipo de mezclador. Por otro lado, de acuerdo con el análisis expuesto, para remoción de turbidez y color de origen coloidal, cuando el mecanismo predominante es el de barrido, la mezcla inicial debe limitarse a producir una distribución homogénea del coagulante en la masa de agua. Sin embargo, gradientes de velocidad mayores de 1000 s^{-1} y menores de 3000 s^{-1} afectan negativamente el proceso (Amirtharajah, 1989).

La remoción de fósforo ortofosfato necesita una mezcla inicial rápida para favorecer el contacto entre las especies iónicas iniciales, productos de la hidrólisis del Fe, antes de su polimerización. Por lo tanto, independientemente de que la coagulación sea por barrido o desestabilización electrostática, es importante la mezcla instantánea en la dosificación. En relación a los procesos involucrados en la remoción fósforo ortofosfato, es necesario maximizar el contacto entre las especies catiónicas iniciales de Fe y/o los primeros precipitados y los aniones fosfato para maximizar los porcentajes de remoción. Cuanto menos se favorece el contacto inicial, la remoción de fósforo se encuentran más asociada a los procesos de interacción superficial y se reduce la superficie de interacción por unidad de masa (precipitados OHF de mayor tamaño) y por lo tanto dependen más del tiempo de contacto y de la dosis. Ha sido corroborado que los OHF previamente formados son menos eficientes para la remoción de fósforo ortofosfato (Thistleton et al. 2002)

Es muy común el uso de coadyuvantes de floculación para mejorar el proceso y la calidad del flóculo resultante. En general, se utilizan polielectrolitos sintéticos, aunque también los hay de origen natural pero de menor eficiencia. Pueden ser polímeros aniónicos o catiónicos, formados por poliacrilamidas o poliaminas, o incorporando grupos carboxílicos. Estos compuestos aceleran la floculación, y producen flóculos más resistentes. Su uso depende de la calidad de flóculo necesaria (tamaño y resistencia) para los métodos de separación utilizados. Los mecanismos asociados a los floculantes poliméricos son los puentes interpartícula y neutralización de cargas, y se asume que no necesitan una mezcla muy rápida (altos gradientes de velocidad) (Canepa de Vargas, 2004). Sin embargo, se debe garantizar el contacto con los coágulos/flóculos de Fe y una distribución uniforme. La dosificación de coadyuvantes debe ser seguida por una agitación rápida, y luego una agitación lenta para favorecer la floculación. Estudios de coagulación con polímeros orgánicos recomiendan gradientes de velocidad de 400 a 800 s^{-1} y tiempos de retención de 60 s a 30 s, respectivamente. Gradientes superiores a 800 s^{-1} rompen las cadenas poliméricas y reducen la eficiencia (Canepa de Vargas, 2004).

Para el proceso propuesto el polímero orgánico se utiliza como un coadyuvante para la floculación, por lo tanto es probable que estos valores no se

ajusten. En general, gradientes muy altos (superiores a 5000 s^{-1}) retardan la formación del flóculo (Canepa de Vargas, 2004).

Es importante garantizar, previo a la adición de coadyuvantes, un tiempo de contacto adecuado para que la remoción de fósforo alcance los porcentajes requeridos, o en todo caso para requerir menores dosis para alcanzarla. Este tiempo está influenciado por la dosis (Szabó, et al. 2008). Por otro lado, se ha determinado que la reacción entre el Fe^{+3} y el fosfato sucede en menos de 1 s (Recht and Ghassemi, 1970). Todos los autores coinciden en que es necesaria una distribución rápida y uniforme para favorecer el contacto entre las especies. Datos relevados de plantas de tratamiento por la Asociación Alemana de Saneamiento (1992) proponen tiempos necesarios de mezcla de 1 minuto para optimizar la remoción de fósforo con sales de metales ternarios como las sales férricas. Sin embargo, son muchas las variables específicas, tecnológicas, que afectarían los tiempos necesarios.

Hay dos tipos de agitación, hidráulica y mecánica. La diferencia fundamental es que el mezclado hidráulico utiliza la energía de flujo de la corriente, y el mecánico utiliza agitadores que precisan energía extra para funcionar. Dentro de los mezcladores hidráulicos se utilizan canales o cámara con deflectores, o simplemente la energía de la corriente circulando por los conductos.

Una de las formas de mezcla hidráulica rápida utilizadas para la dosificación es el resalto hidráulico. El mismo ocurre cuando la corriente líquida pasa de un régimen rápido a uno tranquilo. Además se pueden utilizar codos u otros accesorios que provoquen cambios de flujo. Al avanzar sobre el conocimiento de la rapidez de las reacciones de hidrólisis, se comenzaron a desarrollar una serie de metodologías de mezclado que se centran en la inyección de los reactivos, en el método de dosificación (Canepa de Vargas, 2004). Uno de los criterios más simples es la dirección de la dosificación respecto al flujo, que recomienda dosificar en contracorriente (Cárdenas, 2000). La dosis de coagulante debe añadirse a una tasa constante para que se disperse uniformemente en el agua.

Diversos autores han predefinido el dimensionamiento tanto de los tanques de coagulación como el de floculación de modo que los tiempos de ambos procesos sean de 3 y 15 minutos respectivamente (Meza, et al. 2002; Díaz et al. 2007). Otros

autores determinaron mediante ensayos en jarra tiempos óptimos de floculación para favorecer la sedimentabilidad de 40 min (Cárdenas, 2000). Estos tiempos dependen también del gradiente de velocidad. Estudios determinaron la influencia de la variación del gradiente de velocidad en los diversos compartimientos de un floculador, concluyendo que es necesario graduar el gradiente en forma decreciente, evitando tramos intermedios con altos gradientes, que es el caso más desfavorable. Los valores recomendados para floculación se encuentran dentro de un rango de $100 - 10 \text{ s}^{-1}$ (Tekippe y Ham 1971), y $20 - 75 \text{ s}^{-1}$ para tiempos entre 10 y 30 min dependiendo de la calidad del agua (Camp, 1955). La relación entre el gradiente de velocidad y el tiempo es inversa, cuanto mayor es el gradiente de floculación, menor es el tiempo necesario (Villegas y Letterman, 1976). El mezclado hidráulico es flexible para el proceso de floculación porque cuando aumenta el caudal, aumenta el gradiente de velocidad y el tiempo de retención disminuye.

Además, los estudios indican que debe tenerse gran cuidado en la conducción del agua floculada hasta los decantadores, los gradientes de velocidad en los canales, compuertas, o cualquier otra estructura de paso no deben ser mayores de 20 s^{-1} (Canepa de Vargas, 2004).

Sin embargo, las experiencias son muy diversas, y son múltiples las variables que condicionan los tiempos empleados. Los datos derivados de ensayos en laboratorio, deben considerarse relativos a la escala y a los sistemas de separación propuestos, y los mismos deben tomarse como referencia a ajustar a escala real. Esto sucede por ejemplo con los clarificadores de contacto por manto de lodos, donde las dosis no se ajustan a los ensayos en jarra (Canepa de Vargas, 2004).

1.4. Sistemas de remoción de flóculos

Las operaciones de separación de partículas más utilizadas a gran escala se dividen en gravimétricas o mecánicas. Dentro de las gravimétricas están la sedimentación o flotación, cuya elección depende de la densidad y tamaño de las partículas. La separación mecánica convencional es la filtración. Para la separación mecánica son relevantes el tamaño y la rigidez de los precipitados. Para los

métodos gravimétricos es relevante la densidad, tamaño y concentración de precipitados. En general se dispone primero la sedimentación para remover las partículas más densas o grandes, y luego la filtración para remover aquellas partículas que tienen una densidad muy cercana a la del agua o que han sido resuspendidas y no pudieron ser removidas en el proceso anterior.

Los sistemas tecnológicos de tratamiento de aguas que utilizan estas unidades operativas se clasifican en sistemas de filtración rápida o lenta. Las plantas de filtración rápida se denominan así porque los filtros que las integran operan a tasas altas, entre 80 y 300 m³/m².d, de acuerdo con las características del agua, el medio filtrante, y de los recursos disponibles para operar y mantener estas instalaciones (Maldonado Yactayo, 2004). Los filtros se colmatan en un lapso de 40 a 50 h en promedio, requiriendo el retrolavado o lavado ascensional de la unidad durante un lapso de 5 a 15 min para descolmatar el medio filtrante y reanudar la operación de la unidad. Las plantas de filtración lenta, por otro lado, simulan los procesos de depuración natural, mediante la percloración lenta del agua en lechos de grava, arena y otros estratos seleccionados (Maldonado Yactayo, 2004).

Cuando la filtración rápida se complementa con procesos de coagulación se denomina planta de filtración rápida completa. La misma normalmente está integrada por los procesos de coagulación/floculación, decantación, filtración y desinfección. Para el propósito propuesto la desinfección no se considera. El proceso final de filtración desempeña una labor de acabado o de pulimiento final del agua. Una alternativa a la sedimentación es la flotación que requiere inyección de aire (Maldonado Yactayo, 2004).

1.5. Sedimentación

La sedimentación es uno de los métodos más utilizados para la separación de los precipitados producidos por coagulación/floculación. El producto de la sedimentación es el líquido clarificado, y un líquido concentrado en lodos.

Existen distintos tipos de partículas que pueden ser separadas por sedimentación. Las características de las partículas y su concentración hacen al diseño del sedimentador. De modo general se pueden identificar las *partículas discretas* que no cambian de características (forma, tamaño, densidad) durante la

caída, y las *partículas floculentas*. Las características de este tipo de partículas — forma, tamaño, densidad- cambian durante la caída.

A pesar de que son muy variados los sistemas de sedimentación y diseños de equipos, los sedimentadores más simples son los estáticos o convencionales. Los mismos se valen de altos tiempos de residencia de la corriente en flujo laminar para lograr una remoción adecuada de partículas (grandes dimensiones, disponibilidad de espacio). Estos sedimentadores forman parte de los sistemas convencionales de tratamiento. Son los sistemas más antiguos, ocupan una gran superficie (sobre todo los rectangulares de flujo horizontal) y generalmente se diseñan con tasas de 10 a 60 m³/m²*d. Esta es la base tecnológica de las primeras plantas de potabilización, que aún se siguen utilizando (Maldonado Yactayo, 2004).

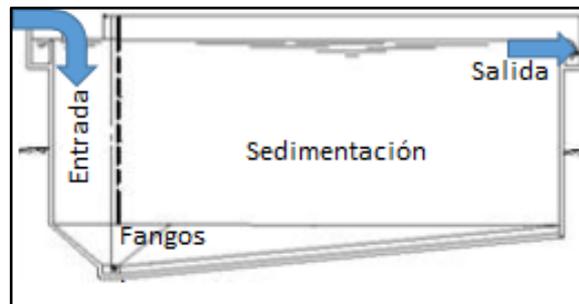


Figura 1. Sedimentador convencional. Sedimentador rectangular de flujo horizontal.

En un depósito teórico de sedimentación ideal, pueden distinguirse cuatro zonas bien diferenciadas (figura 1): zona de entrada, zona de salida, zona fangosa y zona de sedimentación. El estado de mezcla en estas zonas, las características de los flóculos y la distribución del flujo determinan la eficiencia de la decantación.

1.6. Filtración

La filtración es un proceso complejo que debe ser evaluado en las múltiples variables que lo determinan. Los sistemas comúnmente utilizados son de lechos de arena, grava, o antracita, y combinaciones. Los filtros ascendentes logran los mejores resultados para filtración directa de corrientes coaguladas, ya que la resuspensión del lecho no interrumpe el flujo y produce una agitación uniforme que favorece la floculación y retención de partículas. Los lechos descendentes en cambio son más efectivos, logran filtrados más seguros y valores de turbidez bajos luego de la decantación previa. La alineación con la gravedad de las dos

configuraciones permite uniformidad del flujo en la sección filtrante, y facilita su modelado, aún complejo.

Un tipo de filtro que ha sido implementado en diversas experiencias de remediación de suelos, tratamiento de sedimentos y aguas son los geotubos. Son sistemas fabricados con materiales geosintéticos especiales, para confinamiento y filtrado y desecado de sedimentos y lodos (Cuenca, 2011) (figura 1).

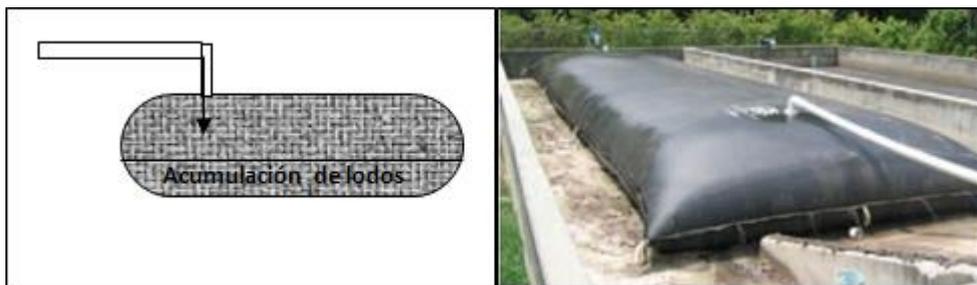


Figura 2. Sistema Geotubo para filtración y confinamiento de lodos.

Estos sistemas se fabrican con geotextiles permeables de alta resistencia. El agua drena por los pequeños poros del geotextil quedando los sedimentos retenidos dentro. Tienen una alta capacidad de acumulación ya que aprovechan todo el volumen disponible para acumular sedimentos.

Desde el punto de vista bacteriológico para potabilización, los filtros constituyen una barrera sanitaria a los microorganismos, al tener una eficiencia de remoción superior al 99%. La turbidez necesaria a la salida de los filtros debe ser menor a 5 NTU, o de preferencia menor a 1 NTU de acuerdo a estudios de la EPA para potabilización de agua (EPA, 2000). Otras investigaciones de la EPA para sistemas de potabilización, dicen que el filtro debe producir un efluente con una turbiedad menor o igual a 0,1 NTU para garantizar que esté libre de huevos de parásitos (Giardia, Cryptosporidium, etc.). Para lograr esta eficiencia es necesario que los decantadores produzcan un agua con 2 NTU como máximo. Las guías de calidad de agua de bebida de Canadá y las guías de calidad para aguas de consumo humano de la Organización Mundial de la Salud (OMS) recomiendan como valor guía máximo 5 NTU para el agua potable (OMS, 1996; Health and Welfare Canadá, 1978). Para el proceso de recuperación propuesto estas variables solo son una

referencia de comparación para evaluar el funcionamiento de los sistemas de separación, en relación a la eficiencia esperada en plantas de potabilización.

El funcionamiento de los filtros nunca es estacionario. Los sólidos retenidos involucran un cambio en la porosidad del filtro, mayor resistencia a la filtración, y cambios en la eficiencia. Los polielectrolítos mejoran el funcionamiento de los filtros extendiendo las carreras de filtración (Maldonado Yactayo, 2004). Sin embargo, el uso de coadyuvantes para la filtración pueden incrementar la pérdida de carga del filtro (la misma aumenta con la dosis de polielectrolíto), aunque mejoran considerablemente la turbidez del filtrado y toleran variaciones en la corriente a tratar (Gaise, 1967).

En este capítulo se presenta en detalle el SHR construido inicialmente. Se caracteriza el diseño, y la construcción del mismo por parte de la empresa FAISAN y la Facultad de Cs. Exactas.

El objetivo general del capítulo es desarrollar las características del SHR construido inicialmente y determinar los criterios para su optimización a partir de la prueba a escala en la Laguna del Zoológico de La Plata.

Los objetivos específicos son:

- Determinar la dosis óptima de floculante polimérico necesaria para su implementación con un sistema de separación de lodos por sedimentación y filtración.
- Caracterizar el funcionamiento del SHR identificando aspectos claves a mejorar a fin de optimizar su funcionamiento.
- Desarrollar criterios para identificar las variables técnicas relevantes de cada unidad de proceso a fin de poder proponer mejoras.

La hipótesis de trabajo es que es posible la construcción de un SRH con características particulares definidas en función de las factibilidades constructivas (materiales económicos, dimensiones y ubicación ajustada a las posibilidades del lugar, capacidades sociotécnicas y de desarrollo tecnológico limitadas a la experiencia de quienes llevan adelante el diseño y construcción), y que a partir de esta configuración inicial “ineficiente” se puede optimizar su funcionamiento en base a la práctica a escala (proceso de optimización activo) identificando las variables claves.

2 Metodología

2.1 Elección de floculante

La etapa más importante que hace al éxito del sistema de tratamiento es la remoción de los flóculos, donde queda retenido el fósforo y la turbidez. La metodología de separación de lodos se realiza mediante decantación y filtración. El floculante cumple la función de mejorar las características del flóculo para facilitar su remoción. A fin de seleccionar entre floculante aniónico y catiónico se realizan una serie de ensayos para determinar el efecto en la reducción de turbidez y fósforo total luego de la decantación y la filtrabilidad de los flóculos formados en la malla seleccionada a utilizar a escala. La filtración no solo depende del material filtrante empleado, sino también de la característica de los sólidos a filtrar. Se propone expresar la filtrabilidad como el tiempo que demora un cierto volumen de suspensión de flóculos en filtrarse sobre una superficie de malla filtrante y a presión atmosférica.

Además, se define la labilidad de los flóculos como la diferencia entre la turbidez del filtrado de la suspensión (T_{filt}) y el sobrenadante (T_{sob}) luego de la decantación (Ec. 1). La misma determina la capacidad de los flóculos de ser retenidos por la malla filtrante en relación a la turbidez del sobrenadante luego del decantado de la suspensión. Cuando la labilidad es cercana a 0, significa que un alto porcentaje de los flóculos pueden ser retenidos por la malla propuesta.

$$T_{filt} - T_{sob} = \text{Labilidad} \quad \text{Ec. 1}$$

Los ensayos se realizan en vasos de 250 ml, a una dosis de FeCl_3 de 15,15 mgFe/L, y dosis de floculante de 0.5 ppm. Los tiempos de coagulación y floculación se fijaron de acuerdo al protocolo brindado por la empresa Faisán SA. Dosificación de FeCl_3 , agitación rápida durante 2 min, dosificación de Floculante polimérico, agitación rápida 1 min, 2 min de agitación lenta (floculación) y 10 min de decantación. Cada muestra se ajusta a una concentración de fósforo inicial de 600ppb P- PO_4 mediante adición de una solución de KH_2PO_4 (100 ppm P- PO_4). Se usa solución de HCl para ajustar pH para ensayos a pH cercano a 5 y NaOH para ensayos a pH cercano a 8. Una vez finalizada la agitación lenta se vierten

cuidadosamente en el recipiente con fondo filtrante y se determina el tiempo de filtrado. Se mide turbidez y fósforo total al filtrado.

2.2 Determinación de dosis de floculante polimérico

La dosis mínima de floculante necesaria se define como la dosis que minimiza la turbidez y concentración de fósforo total luego del filtrado, también es la dosis que reduce la labilidad del flóculo (ec. 1). La sedimentabilidad de las suspensiones floculentas con las muestras tratadas es difícil de medir por las características cambiantes de las partículas floculentas, y la dificultad práctica observada para identificar una interface de sedimentación.

Se realizan los ensayos de remoción aplicando floculante de acuerdo a la siguiente metodología:

Se trabaja con vasos de precipitado de 50 ml y agitadores magnéticos. Cada ensayo se realiza con 50 ml de muestra (agua de laguna). Se fijan las variables iniciales: pH, concentración de P-PO₄ (600 ppb) mediante adición de una solución de KH₂PO₄ (100 ppm P-PO₄). Se usan soluciones de FeCl₃ 4.78% P/V, y floculante polimérico aniónico o catiónico (1g/L), ambos provistos por la empresa FAISAN.

Los ensayos se realizan con tiempos de coagulación y floculación de acuerdo al protocolo brindado por la empresa. Dosificación de FeCl₃, agitación rápida durante 3 min, dosificación de floculante polimérico (en el procedimiento experimental que corresponda) agitación rápida 1 min, 2 min de agitación lenta (floculación) 10 min de decantación. Cada muestra se ajusta a una concentración de fósforo inicial de 600ppb P-PO₄, y al pH correspondiente al ensayo, usando HCl para ensayos a pH cercano a 5 y NaOH para ensayos a pH cercano a 8. También se realizan ensayos a pH medio (pH natural de las muestras).

2.3 Caracterización del SHR

Se caracterizan los estados de mezcla en las distintas instancias de proceso mediante el cálculo de gradientes de velocidad (G) y tiempos de residencia (tr). Los cálculos de gradiente de velocidad para agitación hidráulica se realizan asociando el gradiente de velocidad a la potencia disipada por la pérdida de carga, a partir de la ecuación de Camp y Stein (ec. 2) (Canepa de Vargas, 2004).

$$G = (P_v/u)^{(1/2)} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

P_v : potencia disipada por unidad de volumen

u : coeficiente de viscosidad dinámica

El cálculo de los tiempos de mezclado/tiempos de residencia en tanques se realizan asumiendo mezclado perfecto (tiempo de residencia medio) o flujo pistón (tiempo de residencia) como el cociente entre el volumen de mezcla y el caudal (V/Q).

2.4 Ensayos cortos de funcionamiento del SHR

Una vez instalado el sistema en la laguna del Zoológico de La Plata, se realizan una serie de ensayos de funcionamiento en continuo para evaluar su funcionamiento. Los tiempos de ensayo apenas superan el tiempo de residencia global del sistema (<90 min). El tiempo entre cada ensayo es variable, 7 días, 2, 13 días y 3 meses, en orden sucesivo.

La puesta en funcionamiento del sistema, involucra la preparación de reactivos y llenado de tarros dosificadores cuando así se requiera. Se usan soluciones de FeCl_3 de 26 g/L, y de floculante aniónico 7g/L. Una vez iniciado el ensayo, mediante encendido de bombas, se realiza un seguimiento del mismo tomando muestras a la entrada y salida de cada unidad de proceso, a distintos tiempos. Los caudales de dosificación se determinan por disminución de nivel en tarro dosificador, y los caudales de la corriente tratada se miden en 2 puntos: a la salida del decantador (SD) y a la salida del humedal (SH); SH es a su vez la salida del sistema. De este modo se evalúa el funcionamiento del decantador, filtro, humedal, y del sistema en conjunto tomando muestra de la alimentación y la salida del sistema (SH) nuevamente hacia la laguna. Cada muestra fue llevada al laboratorio y caracterizada en base a las variables de interés.

Para funcionamiento de decantador y filtros, se determinó volumen de lodos, como los sólidos sedimentables (SM, 2540 F), fósforo total (SM, 4500-P), y turbidez (SM, 2130 B) principalmente.

Se miden adicionalmente pH, conductividad, sólidos totales disueltos, temperatura, oxígeno disuelto (determinados *in situ* mediante multiparamétrico),

y en algunos casos cloruros (SM, 4500 Cl B) y fósforo soluble (SM, 4500 P) en la entrada y salida del SHR.

Para evaluar el funcionamiento del sistema, se determina la evolución de la remoción en cada unidad de la línea de tratamiento respecto de la alimentación al sistema, o remoción acumulada (%RemAcum)

$$\%RemAcum = (C_{SU} - C_{AlimSHR}) / C_{AlimSHR} * 100 \quad Ec 3$$

Donde C_{SU} y $C_{AlimSHR}$ son la concentración/valor de la variable a la salida de la unidad y en la alimentación del SHR respectivamente. Cuando C_{SU} es la salida del humedal (salida del SHR) la remoción resultante es la total producida por el sistema para la variable considerada.

Para evaluar el funcionamiento de cada unidad se define la remoción específica (%RemEsp), respecto de la alimentación a cada unidad.

$$\%RemEsp = (C_{SU} - C_{EU}) / C_{EU} * 100. \quad Ec. 4$$

Donde C_{EU} es la concentración a la entrada de la unidad.

Para determinar la distribución de lodos en el sistema, se define el porcentaje de distribución (%Distribución) como el porcentaje que representa lo acumulado en cada unidad respecto del total removido. El total removido se determina en relación a la alimentación o la entrada al decantador para el fósforo, y en relación a la entrada al decantador (ED) para la turbidez y volumen de lodos, ya que son variables mayormente incorporadas por la adición de coagulante y floculante.

$$\%Distribución = (C_{SU} - C_{EU}) / (C_{SU} - C_{AlimSHR}(C_{ED})) * 100. \quad Ec. 5$$

3 Resultados y discusión

3.1 Selección de floculante y determinación de dosis

Los resultados de selección de floculante se muestran en la tabla 1. Se observa que tanto para pH básico o ácido la filtrabilidad, dada por el tiempo de filtración, es menor para el floculante aniónico. La remoción de fósforo no presenta

diferencias significativas para los objetivos considerados, ninguno alcanza concentraciones menores a los 50 ppb en el filtrado. La remoción de turbidez a pH básico resultó mejor con el floculante catiónico. La labilidad del flóculo a pH ácido es menor que a pH básico, igualándose la turbidez del filtrado con la del sobrenadante, aunque la turbidez en ambos casos es elevada. Según estos ensayos a dosis de floculante (0,5 ppm) resultaría insuficiente para garantizar una remoción adecuada de fósforo y turbidez (tabla 1). Solo a pH básico el sobrenadante en ambos casos alcanza una turbidez menor a 1 NTU. De acuerdo a los resultados obtenidos en el capítulo 2 con muestras de agua natural, los precipitados a pH básico son menos voluminosos (tabla 3, Cap. 2). La mayor densidad de los oxihidróxidos de Fe formados (menor volumen), implicaría una mejor decantabilidad y mejor funcionamiento del floculante que actúa por interacción superficial. Menor volumen de OHF para una misma masa, menor superficie, mayor eficiencia del floculante por unidad de masa de OHF.

Los resultados cuantitativos de la tabla 1 se refuerzan con características cualitativas de la suspensión de flóculos, las cuales muestran diferencias. El floculante catiónico produce flóculos ramificados, y una dispersión heterogénea de tamaños de flóculos, algunos muy pequeños y aglomeraciones ramificadas. En cambio el floculante aniónico produce flóculos con una menor dispersión de tamaños, menos ramificados y con menos dispersión de flóculos pequeños. Las características de los flóculos formados con el polímero catiónico estarían asociadas a la menor filtrabilidad obtenida, dado que los flóculos pequeños y formas ramificadas aumentan la posibilidad de obstruir el filtro.

Estas diferencias cualitativas en las características del flóculo suelen estar asociadas a la interacción de los floculantes con el medio iónico. El floculante catiónico en un medio básico tiende a neutralizarse, mientras que el floculante aniónico tiende a cerrar su estructura por afinidad a los precipitados férricos y por repulsión a un medio con su misma carga. Es común que se recomiende el uso de floculantes aniónicos para pH básico y catiónicos para pH ácido ya que de esta forma conservan sus propiedades iónicas. Las características ramificadas, y la obstrucción del filtro (reducción de tamaño de los canales de filtración) justificaría la mayor remoción de la turbidez a pH básico para el floculante catiónico.

Floculante	pH	P _{final} (filt.) (ppb P-PO ₄)	Turbidez (NTU)			Filtrabilidad t de filt. (min. seg.)
			Sobrenadante	Filtrado	Labilidad	
Aniónico	Ácido	135	4,2	3,3	-0,9	4' 41"
	Básico	127	0,7	8,2	7,5	4' 28"
Catiónico	Ácido	158	3,6	3,4	-0,2	8' 20"
	Básico	201	0,2	4,2	4	5' 30"

Tabla 1. Determinación de filtrabilidad (*t* de filt., 500ml), labilidad (según ec. 1) remoción de turbidez y fósforo. Dosis de FeCl₃ 15,15 mg/L, y floc. 0,5 ppm. Los valores corresponden a la media de n=2, tomados en base a la mezcla de los ensayos independientes (2 vasos de 250 ml).

3.1.1 Efecto de la escala

Los mismos ensayos volcados en la tabla 1, se repiten a menor escala, en vasos de 50 ml. En la figura 3 se muestran los resultados para floculante aniónico y catiónico y se comparan con los resultados obtenidos en vasos de 250 ml, sin diferenciar entre ácido y básico. Se observa que existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos a distinta escala y además una tendencia a la linealidad entre la turbidez y la concentración de fósforo total del filtrado. La concentración de fósforo total del filtrado para ensayos en 50 ml es menor a 100 ppb en todos los casos, con más del 50% de los puntos por debajo de los 50 ppb (figura 3). En 250 ml las concentraciones de fósforo total luego del filtrado son superiores a 100 ppb, superando 150 ppb en 2 ensayos. En 50 ml no se observan diferencias significativas entre la remoción de fósforo y turbidez para distintos floculantes (test de t de student, $p > 0,05$). A menor escala (50 ml) la filtración se desarrolla sin la carga hidrostática de la altura de líquido, reduciendo esfuerzos y velocidades intersticiales, y evitando que la malla filtrante se expanda por el peso del líquido, lo cual puede justificar las diferencias entre ambas escalas. Las diferencias en las condiciones de mezclado también podrían influir en los resultados obtenidos. La agitación (dada por el gradiente de velocidad) es un factor importante para la remoción de fósforo con FeCl₃ (Szabò, et al. 2008).

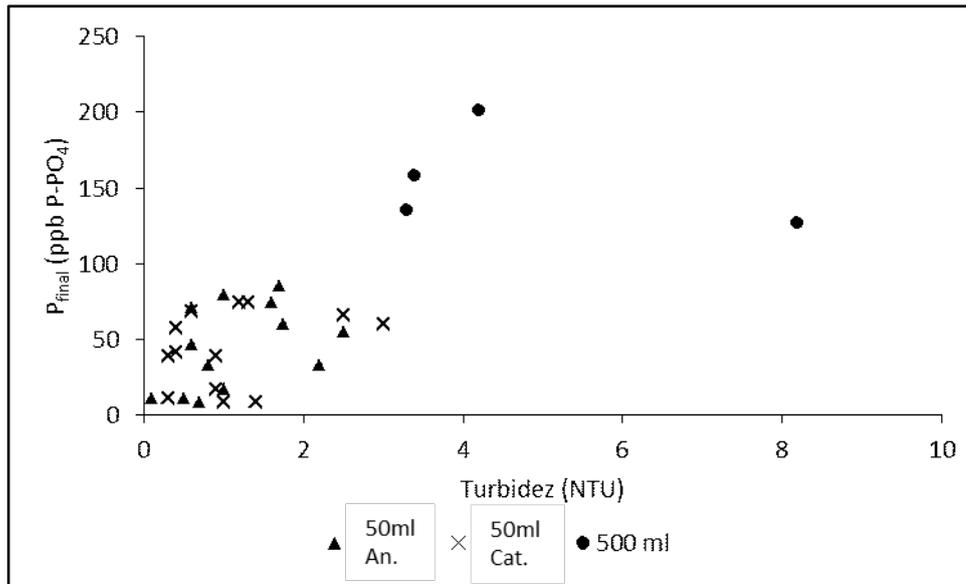


Figura 3. Efecto de la escala (50 ml, 500 ml) en el fósforo total final (P_{final}) del filtrado luego de la remoción con $FeCl_3$ (15,15 mgFe/L) y floculante aniónico y catiónico (0,5 ppm). Filtrado con malla a utilizar a escala real.

En función de los resultados se selecciona el floculante aniónico. Esta elección se sustenta en las características cualitativas de los flóculos formados, y la carga iónica que lo hace compatible con su uso a pH básico según recomendaciones, lo cual se refuerza por la mayor filtrabilidad observada (tabla 1). Sin embargo no se descarta la posibilidad de que el floculante catiónico tenga un buen funcionamiento.

3.1.2 Determinación de dosis de floculante aniónico

Los ensayos se realizan a dosis superiores o iguales a la dosis óptima mínima de remoción de fósforo ortofosfato con $FeCl_3$ al pH correspondiente. Se utilizan muestras de la laguna del Zoo y laguna de Los Patos que se detallan en la tabla 2. Se ensayan dosis de $FeCl_3$ iguales o superiores a la dosis mínima a pH ácido (5,4 mgFe/L) y pH básico (10,81 mgFe/L). Las dosis de floculante varían de 0,5 ppm a 6 ppm.

Muestras	pH	P total (µg/L)	DQO (mgO ₂ /L)	Turbidez (NTU)
Lag. Los patos	6,61	87,5	57	13,3
	7,03	85,7	82	17,8
Lag. del Zoo	7,50	70,0	< LD	5,4
	6,52	45,7	22	14
	7,60	131,3	< LD	17

Tabla 2. Características de las 5 muestras de agua de laguna (laguna de Los Patos, y laguna del Zoológico) utilizadas para la determinación de dosis mínima de floculante aniónico. LD corresponde al límite de detección de la técnica utilizada.

En los ensayos de determinación de dosis de floculante mediante filtración en malla plástica, lo que gobernaría la remoción de fósforo son las propiedades físicas o mecánicas de los flóculos (tamaño y resistencia), que determinan la capacidad de la malla filtrante para retenerlos, y no la dosis de Fe.

En las figuras 4 y 5 se correlacionan los valores finales de turbidez y fósforo total luego del filtrado en función de la dosis de floculante. Se observa que hay una clara tendencia que correlaciona tanto la concentración final de fósforo como la turbidez. Ambas variables disminuyen con la dosis de floculante. Para todas las dosis de floculante ensayadas, la turbidez luego del filtrado es menor a 5 NTU (OMS, 1996), (Health and Welfare Canadá, 1978). En cambio solo a partir de 1 mg/L de floculante la concentración de fósforo total final es menor a 50 ppb P-PO₄ (remociones superiores al 92%, 600 ppb de fósforo inicial).

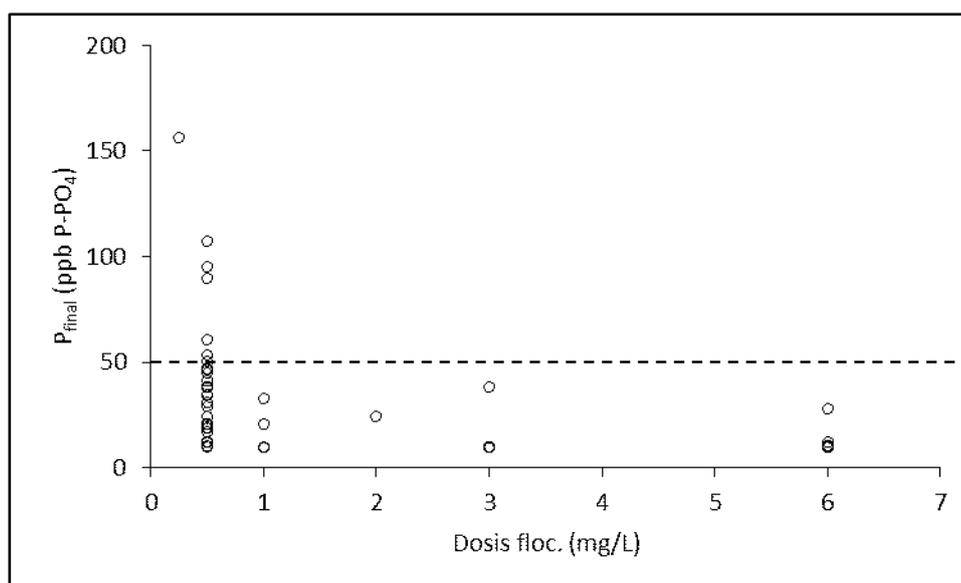


Figura 4. Fósforo total después del filtrado en función de la dosis de floculante. Dosis de Fe superiores a la mínima (5,4 - 35 mgFe/L), dosis de floculante entre 0,5 - 6 ppm. A dosis 0 mg/L de floculante no se observa una remoción de fósforo significativa. Se señala el límite de 50 ppb P-PO₄.

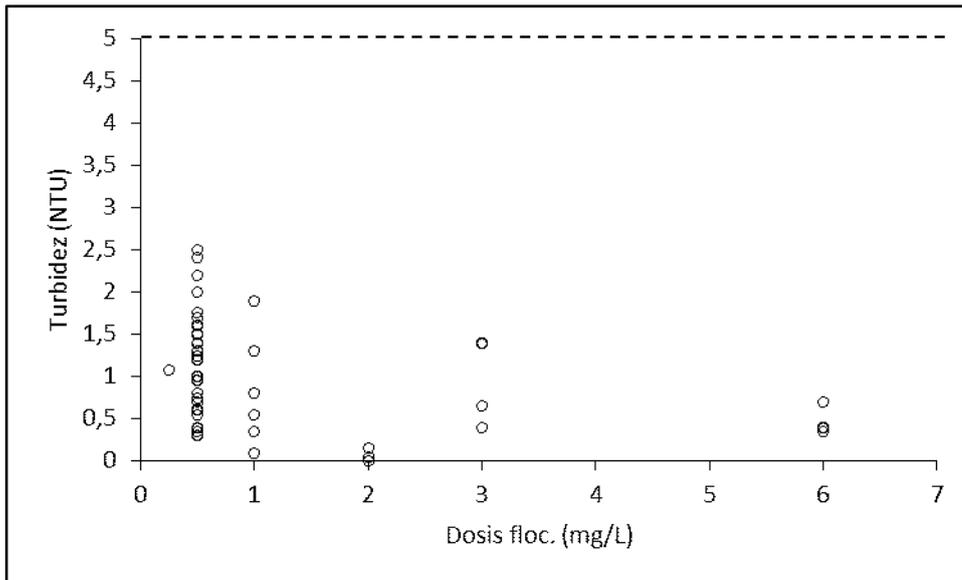


Figura 5. Turbidez después del filtrado en función de la dosis de floculante. Dosis de Fe superiores a la mínima (5,4 - 35 mgFe/L), dosis de floculante entre 0,5 - 6 ppm. Se señala el límite de 5 NTU, valor aceptable incluso para el agua potable (OMS, 2000).

En la figura 6 se grafica la labilidad de los flóculos en función de la dosis de floculante. Se observa que a partir de una dosis de 1 ppm de floculante la diferencia entre la turbidez del sobrenadante luego de decantación y el filtrado disminuyen a valores por debajo de 1,5 NTU, lo que se considera un valor aceptable. En función de los resultados expuestos la dosis floculante mínima necesaria para lograr porcentajes de remoción adecuados de fósforo y turbidez es 1 ppm.

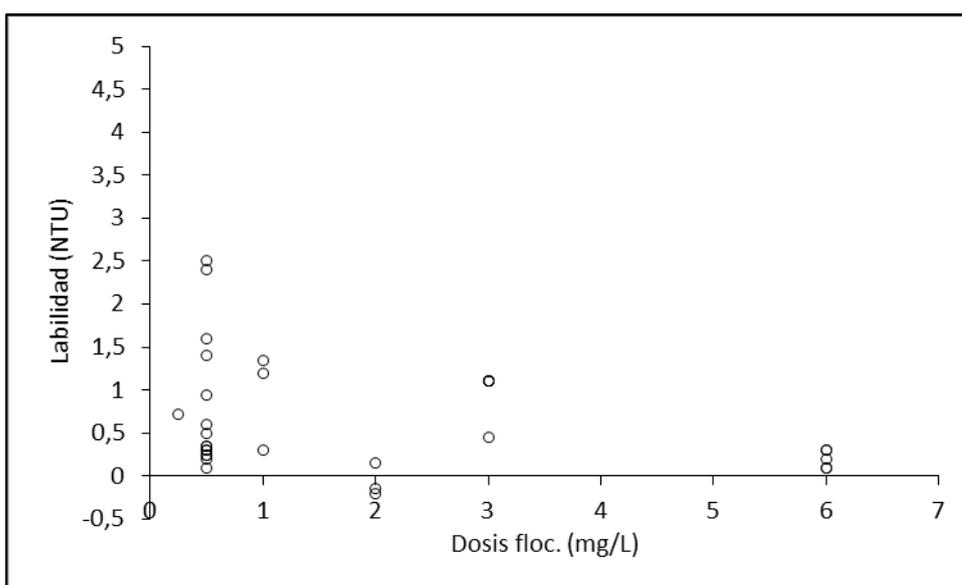


Figura 6. Labilidad del flóculo en función de la dosis de floculante. Dosis de Fe superiores a la mínima (5,4 - 35 mgFe/L), dosis de floculante entre 0,5 - 6 ppm.

En el capítulo 2 se determina que la remoción de fósforo depende principalmente de la dosis de Fe y del pH. A dosis superiores o iguales a la mínima (al pH correspondiente), los porcentajes de remoción de fósforo (definidos en función de la concentración de fósforo total luego de la separación de los precipitados) no deberían modificarse significativamente con el aumento de la dosis de Fe. En correspondencia, no se obtienen diferencias significativas en la concentración de fósforo final con el aumento de la dosis de Fe. En cambio sí hay diferencias significativas en la turbidez después del filtrado para dosis superiores a 25 mgFe/L (figura 7). El aumento de la concentración de Fe (en exceso significativo respecto al fósforo, relaciones Fe/P > 10) se traslada en un incremento de la turbidez producto del aumento de la concentración de precipitados OHF.

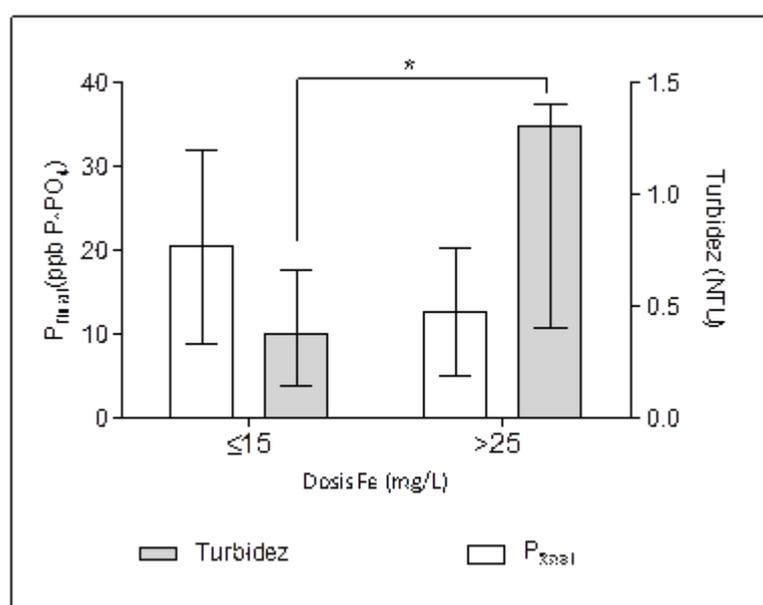


Figura 7. Efecto de la dosis de Fe (mg/L) (≤ 15 y > 25), en la concentración de fósforo total (P_{final}) y la turbidez después del filtrado. Dosis de Fe superiores a la mínima, dosis de floculante mayores a 1 mg/L. Los valores corresponden a la media \pm ED, $n \geq 10$ (turbidez), y $n \geq 6$ (P_{final}). * = diferencias significativas (test de t de student, $p < 0,05$).

3.2 Construcción del SHR. Especificaciones técnicas y dimensiones

A inicios del 2014 comienza la construcción de un SHR con el objetivo de instalarlo y ponerlo en funcionamiento a modo de prueba a escala en una de las lagunas del Zoológico de La Plata, Laguna Pampa (mejor conocida como donde

crucza el puente ferroviario). El sistema es construido en los talleres de la empresa Faisan SA, a partir de la idea presentada por la Facultad de Cs. Exactas. Las especificaciones técnicas, y los detalles son resueltos en base a la experiencia, posibilidades y facilidades constructivas de la empresa, poniendo en el centro la simplicidad y principalmente el menor costo. Se realiza un intercambio de bocetos iniciales que respetaron la propuesta inicial (figura 8), sin profundizar en los aspectos técnicos específicos que surgen luego de la evaluación de su funcionamiento.

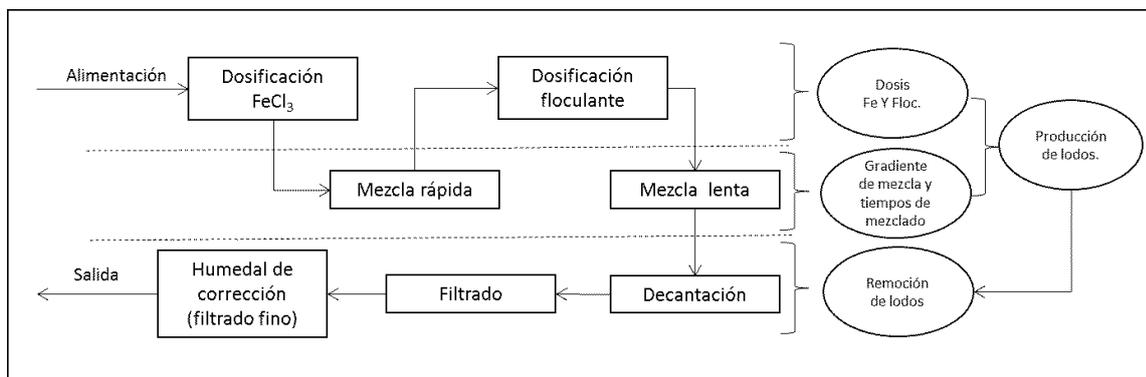


Figura 8. Diagrama de bloques del Sistema Hídrico Renal. Etapas generales: producción de lodos (dosificación de Fe y floculante, mezclado) y remoción de lodos (decantación, filtración y corrección).

La variabilidad problemática y fenomenológica del salto de escala, los conocimientos y experiencias constructivas y operativas diversas de la empresa en sistemas de tratamiento por coagulación/floculación, guían la construcción inicial con una preponderancia de criterios de factibilidad constructiva, y de disponibilidad de materiales. El uso de materiales y tanques comúnmente utilizados en la construcción de viviendas y de uso domiciliario, garantizan la posibilidad de que pueda ser construido e implementado en cualquier laguna de la región. En el anexo 1 se muestra el esquema del diseño inicial instalado.

3.2.1 Alimentación

Se utiliza una bomba centrífuga de 1 hp (figura 9). El sistema de bombeo incluye una recirculación interna para reducción de caudal. La toma se encuentra regulada por un flotante a 50 cm de profundidad, con una malla metálica que evita el ingreso de elementos que puedan dañar la bomba u obstruir la circulación del agua. El encendido de la bomba de alimentación y de las bombas de dosificación se

maneja desde un tablero con 3 selectores, uno para cada bomba. El selector de encendido de la bomba de alimentación habilita el encendido de las bombas de dosificación.



Figura 9. Bomba centrífuga para alimentación de SHR. El agua recorre 70 metros hasta llegar a la alimentación del sistema.

3.2.2 Dosificación y mezcla

Según recomendaciones técnicas la dosificación debe garantizar un estado de mezcla inmediato, y por lo tanto es adecuado dosificar en contra corriente (Cárdenas, 2000).

El sistema de dosificación de FeCl_3 que se emplea tiene características intermedias a las recomendadas. Consiste en una inyección transversal al flujo de la corriente (figura 10). En general, los sistemas de dosificación tienen una válvula de retención para evitar el contraflujo hacia los tanques de dosificación.

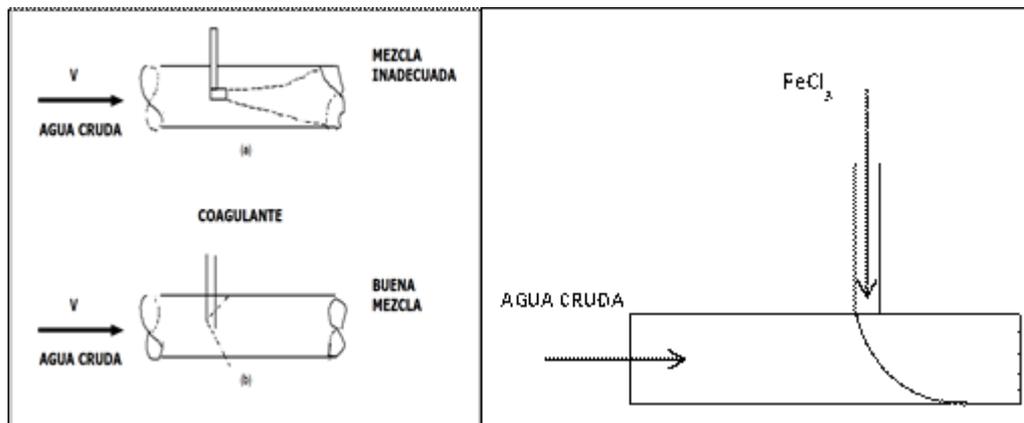


Figura 10. Sistema de dosificación y mezcla instantánea recomendado (Cárdenas, 2000), no recomendado, y sistema de dosificación empleado.

La primera mezcla se produce en el punto de dosificación. Las bombas dosificadoras son bombas de diafragma y por lo tanto el flujo es pulsante. La agitación y mezcla del FeCl_3 se hace por flujo turbulento en cañería. En la figura 11 se grafica la configuración de la dosificación y la mezcla instantánea de FeCl_3 y el polímero.

El estado de mezcla del sistema de dosificación y mezclado se puede caracterizar por los gradientes de velocidad en cada etapa de mezclado:

1) Dosificación y mezcla rápida de FeCl_3 : la perturbación que provoca el flujo de dosificación es muy pequeña por lo tanto no se considera. La inyección transversal favorece la distribución en la corriente (aunque es recomendable que sea a contracorriente). La mezcla rápida instantánea inicial se produce en menos de medio segundo (duración aproximada de un pulso de bombeo) en un tramo de 20 cm para un caudal de 10 L/min de flujo recto turbulento, y principalmente en el codo de 90° donde inicia la serpentina de mezclado. El gradiente de velocidad de la mezcla instantánea es alto (entre 13000 y 500000 s^{-1}) (tabla 3). Luego la corriente pasa por 20 m de manguera de 20 mm a flujo turbulento con un codo de 90° al final, aportando tiempo de contacto con el FeCl_3 . El codo produce un gradiente de velocidad similar a la mezcla instantánea que contribuye a la agitación rápida inicial del floculante dosificado a 50 cm en flujo recto del codo.

Q (L/min)	Mezcla instant. FeCl_3	Mezcla	
	G (s^{-1})	G (s^{-1})	t_{res} (s)
10	13180	969	37,7
30	68485	2228	12,6
50	147357	3390	7,5
100	416788	5811	3,8

Tabla 3. Gradientes de velocidad de mezcla (G) según ec. 2, y tiempo de residencia (t_{rec}) de mezclado para el FeCl_3 (mezcla instantánea y mezcla) para distintos caudales de tratamiento. Datos teóricos en base a dimensión y especificaciones técnicas de la dosificación.

Para la mezcla de FeCl_3 , el gradiente de velocidad se relaciona linealmente con el caudal de acuerdo a la siguiente ecuación $G (\text{s}^{-1}) = 53,242 * Q (\text{L/min}) + 570,3 \text{ s}^{-1}$.

2) Dosificación y mezcla rápida de floculante: la mezcla rápida instantánea y dosificación se realiza en un codo de 90° (20mm de diámetro) a contracorriente. Luego pasa al tanque de mezclado lento de 50L, donde la mezcla

está afectada por la alimentación al tanque de 50L y la salida al caño de 60 mm que conecta al decantador.

	Mezcla instant. Floc.	Mezcla lenta	
Q (L/min)	G (s ⁻¹)	G (s ⁻¹)	t _{res} (s)
10	13180	158,528	300
30	68485	300,364	100
50	147357	442,2	60
100	416788	796,79	30

Tabla 4. Gradientes de velocidad de mezcla (G) (mezcla instantánea y mezcla lenta) según ec. 2, y tiempo de residencia (t_{rec}) de mezclado para el floculante para distintos caudales de tratamiento. Datos teóricos en base a dimensión y especificaciones técnicas de la dosificación.

La relación lineal entre el caudal y el gradiente de velocidad en la mezcla lenta de floculante para el rango de caudales evaluados es:

$$G \text{ (s}^{-1}\text{)} = 7,0918 \cdot Q \text{ (L/min)} + 87,612$$

3) Conexión y alimentación al decantador. Las factibilidades constructivas resultan en la salida al caño de 60 mm considerada en el gradiente de mezcla en el tanque de 50L (mezcla lenta de floculante), y una alimentación al decantador con un codo de 90° hacia el fondo del decantador (figura 10).

Los gradientes de velocidad para las mezclas instantáneas son elevados. Para la mezcla del FeCl₃ esto resulta adecuado, para favorecer el contacto y la remoción de fósforo. Para el caso del floculante, por encima de los 19,6 L/min la agitación instantánea supera los 5000 s⁻¹, lo que significa que es probable que tenga un efecto negativo en la floculación. La mezcla lenta se realiza a gradientes adecuados en relación a los recomendados (10 s⁻¹ a 100 s⁻¹) hasta los 26,5L/min. La conexión y alimentación al decantador sobrepasa ampliamente los gradientes de velocidad recomendados (menores a 20 s⁻¹), el tiempo de floculación se encuentra también muy por debajo de los recomendados para aumentar la sedimentabilidad de los flóculos (15 min, 40min). En el mejor de los casos (10L/min) el tiempo de floculación es de 5 min. Los tiempos de mezcla del FeCl₃ podrían ser suficientes dada la intensidad de la mezcla, según recomendaciones técnicas para remoción de fósforo. Sin embargo esto depende de la dosis. Para una relación Fe/P de 2,5, 30 segundos serían suficientes según Szabó, et al. (2008). Las dosis necesarias para remoción de fósforo en la laguna son próximas a Fe/P =10 (10,81mgFe/L, para

600ppb P-PO₄ inicial), la concentración de fósforo ortofosfato en la laguna es significativamente menor. Por lo tanto consideramos que es muy probable que los tiempos sean suficientes.

El mezclado instantáneo inicial de floculante, y los procesos de mezclado posteriores al mezclado lento hasta la alimentación al decantador son muy enérgicos, por lo tanto es altamente probable que en el decantador se complete el crecimiento de los flóculos, y que la decantación se vea dificultada.

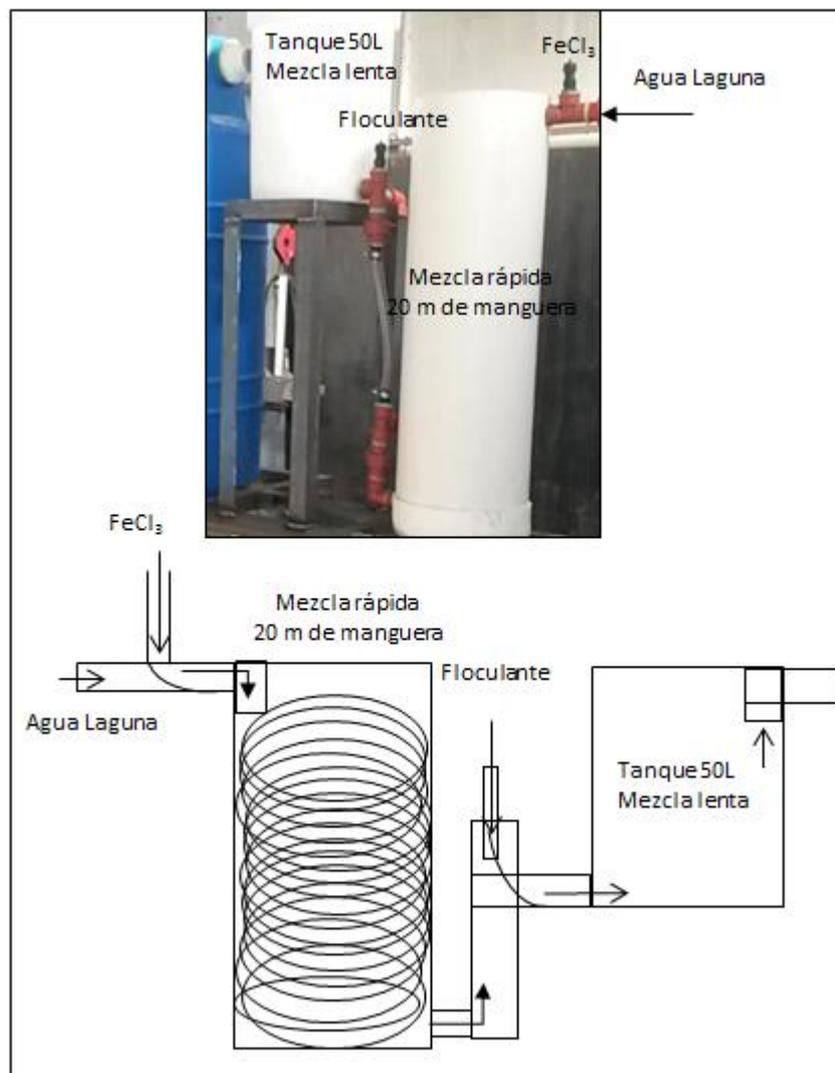


Figura 11. Sistema de dosificación y mezclado de FeCl₃ y floculante aniónico.

Del mezclado depende la calidad final de los flóculos formados, y la eficiencia de los procesos de separación. Luego de la mezcla lenta de floculante, la corriente ingresa al decantador, produciéndose otro gradiente de mezclado. Los procesos mezclado que ocurren en el fondo del sedimentador no son uniformes en

la sección diametral de flujo por la forma de la alimentación, que no logra una distribución uniforme del flujo. La mezcla lenta en esta instancia es necesaria para poner en contacto eficientemente los lodos, flóculos acumulados por la decantación, y los flóculos entrantes para retenerlos en el fondo por contacto, o filtro de flóculos. Este proceso de contacto es característico de la separación, porque es una propiedad de los flóculos del FeCl_3 .

3.2.3 Remoción de lodos

3.2.3.1 Sedimentación

La opción más simple constructivamente para un decantador es utilizar un tanque como sedimentador estático, es decir un tiempo de residencia suficiente para la decantación en volumen libre. Se utilizó un tanque de agua domiciliario de 870 L. La primera configuración probada fue la que se muestra en la figura 12.



Figura 12. Tanque decantador estático convencional.

No hay especificaciones técnicas en la bibliografía para decantadores convencionales de este tipo, adaptados al uso de un tanque cilíndrico. Los sedimentadores estáticos, que se valen de altos tiempos de residencia son en general rectangulares, de flujo longitudinal, y tienen tiempos de residencia elevados del orden de las 2 horas. Los tiempos de retención (t_{ret}) en el decantador se muestran en la tabla 6 para distintos caudales posibles.

En la práctica, no existe un decantador ideal, ya que se producen remolinos, el viento puede crear ondas en la superficie, se originan corrientes de convección por diferencia de temperaturas y de densidad, etc. En lo posible se debe intentar conseguir una circulación laminar y estable, ya que cuanto más estable es la circulación del agua, más uniforme es la distribución de las velocidades en toda la sección del depósito y mejor la sedimentación. En el caso propuesto se dificulta la uniformidad de la circulación del fluido por la forma del tanque, la alimentación y la salida puntual. Estas dificultades se acentúan con el aumento del caudal.

3.2.3.2 Filtración

Luego de la decantación, el sobrenadante pasa a los filtros (figura 13). Se considera la posibilidad de utilizar bolsas del material de la malla filtrante probada en laboratorio, a partir de la cual se determina la dosis de floculante. Las bolsas son de uso comercial para la distribución de materiales de construcción (arena y piedra). Se prueba inicialmente un sistema de una bolsa abierta, que resulta saturarse rápidamente. Se implementa un sistema de 4 bolsas colocadas en celdas. Las bolsas tienen forma cúbica, de 1m por 1m, por lo tanto en las celdas las mismas quedan aplanadas. En relación al uso de una única bolsa abierta como filtro, esta configuración multiplica por 4 la superficie de filtrado para el mismo caudal, en el mismo espacio destinado para filtración.

El filtrado pasa a una zona de acumulación para alimentar por rebalse un humedal de grava y arena, que tiene como objetivo el control y corrección previo el vertido en la laguna. El humedal funciona como un filtro fino, amortiguando cualquier mal funcionamiento del filtro y el decantador.

Como se observa en la figura 13, la alimentación a las bolsas filtro desde el sobrenadante del decantador tiene una elevación significativa, una caída de agua de casi 2 metros hasta el fondo de la bolsa filtro, y 1 metro hasta el ingreso a la

bolsa en la parte superior. El grado de agitación y mezclado brusco que produce la caída genera la ruptura y el licuado de flóculos. En esta situación resulta clave la regeneración de los flóculos en el volumen acumulado en el filtro, para que puedan ser retenidos.

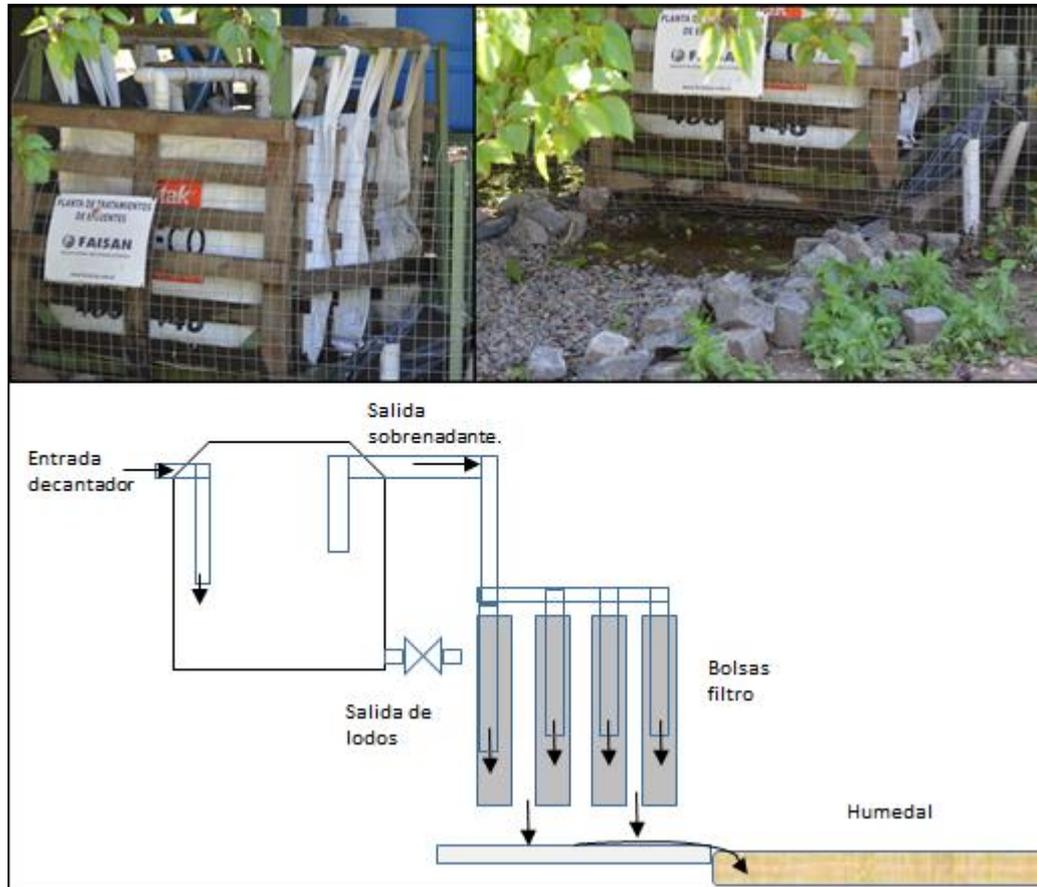


Figura 13. Sistema de separación de lodos. Decantador, filtro, y humedal.

El nivel de agua en los filtros es variable, aumentando desde el vacío inicial. El nivel se estabiliza a la mitad de llenado de las bolsas aproximadamente, cuando la altura de la columna de agua comienza a compensar la resistencia a la filtración. Cuando la bolsa se satura el nivel aumenta con mayor velocidad, y en este punto finaliza el ensayo. El volumen total de filtrado es de 1m^3 . Considerando un llenado del 50% (500L) se puede estimar el tiempo de residencia en el filtro para caudales variables (tabla 5).

Q (L/min)	Tiempos de residencia (min)		
	Decantador	Filtro	Humedal
10,00	85,00	58,82	107,10
30,00	28,33	29,41	35,70
50,00	17,00	17,65	21,42
100,00	8,50	5,88	10,71

Tabla 5. *Tiempos de residencia en las unidades de separación de precipitados.*

3.2.3.3 Humedal de corrección y control

El humedal tiene como objetivo remover los flóculos que pasan el filtro, amortiguando cualquier mal funcionamiento del sistema, permite además el control acumulativo del agua que vuelve a la laguna. Las dimensiones del humedal propuesto no están descriptas en la teoría. La remoción de flóculos y clarificación mediante unidades similares se describen en la bibliografía como clarificadores de contacto por capa de grava (Cruz et al, 2000), o filtro rápido horizontal de arena y grava. El dimensionamiento para estos depende de los tiempos de saturación tolerados. Por otro lado no tiene las dimensiones de un humedal de remoción, porque su objetivo no es la remoción biológica. Los humedales de remoción deben garantizar tiempos de residencia elevados, que permita a las comunidades microbianas y plantas que se desarrollan en el sustrato consumir los nutrientes y contaminantes de la corriente tratada.

La carga calculada para el humedal es comparable con los sistemas de filtrado rápido que utilizan lechos de arena grava u otros materiales filtrantes (80 a 300 m³/m²*d) (Maldonado Yactayo, 2004) (tabla 6).

Q (L/min)	Carga Humedal (m ³ /m ² *d)
10,00	41,1
30,00	123,4
50,00	205,7
100,00	411,4

Tabla 6. *Carga del humedal para distintos caudales, (sección de flujo 0,35 m²).*

El humedal se construye con dimensiones relativas a la disponibilidad de espacio, y facilidad de alimentación y desagüe, resultando en una circulación de 4 metros de longitud, 1 metro de ancho (ancho de la unidad de filtrado) y una profundidad de grava con fondo de arena de 35 cm. La sección de flujo es de 0,35

m². El volumen libre dado por la porosidad del humedal determina el tiempo de residencia en el mismo. A una porosidad medida para la grava de 0,45 (de 0 a 1), el volumen libre es igual 630 L. En la tabla 5 se detalla el tiempo de residencia en el humedal para distintos caudales. Al final del humedal, un caño colecta la corriente y devuelve el agua a la laguna.

El SRH resulta del ensamblado de las unidades de dosificación y mezcla y las de separación. El tiempo de residencia global del SRH es la sumatoria de tiempos de residencia medio de cada una de las unidades. En el Anexo 1 del capítulo se muestra el plano del SHR inicialmente ensayado. Los tiempos de retención global para caudal variable se indican en la tabla 7.

Qt (L/min)	t_{rg} (min)
10,00	203,63
30,00	67,88
50,00	40,73
100,00	20,36

Tabla 7. Tiempo de residencia global del SHR para distintos caudales.

Independientemente del caudal este sistema se puede caracterizar por el porcentaje de tiempo que la corriente de proceso se encuentra en cada etapa (dosificación y mezcla, separación de precipitados) respecto del tiempo de retención global (t_{rg}). El caudal de procesamiento se distribuye un 97% en la etapa de separación (decantador, filtro y humedal) y un 3 % en la dosificación y mezcla.

3.2.4 Ensayos cortos de funcionamiento continuo

Se realizan 6 ensayos cortos para evaluar el funcionamiento del sistema. Los tiempos de ensayo (t_e), las dosis de FeCl₃ y floculante utilizadas y la concentración de fósforo total y turbidez de la laguna (alimentación al sistema para cada ensayo) se especifican en la tabla 8. La duración de los ensayos está limitada por el tiempo de saturación de los filtros, por lo tanto son variables.

La concentración de fósforo total y turbidez en la laguna varían entre los ensayos alcanzando valores mínimos de 11,3 NTU y 56,3 ppb de fósforo total (ensayo 2), y valores máximos de 24,5 NTU 125,4 ppb de fósforo total.

Ensayos	Dosis			Laguna		
	t_e (min)	Fe (mgFe/L)	Floc (mg/L)	pH	Turbidez (NTU)	Ptot (ppb P-PO ₄)
1	120	13,64	10,02	7,05	22,9	110,3
2	180	7,51	4,13	7,15	11,3	56,3
3	75	7,43	3,85	7,77	15	115,4
4	90	8,84	3,44	8,3	13	79,6
5	110	32,89	9,95	7,21	19	111,9
6	90	36	10,89	7,66	24,5	220,2

Tabla 8. Parámetros característicos de los ensayos. Tiempo de ensayo (t_e), dosis de $FeCl_3$ y floculante, y características (pH, Turbidez y Ptot) del agua de laguna alimentada.

La puesta en marcha del sistema involucra un proceso inicial de estabilización del régimen hasta el estado estacionario. Se puede aproximar/predecir cómo variaría ese proceso en las distintas etapas, comparando los tiempos de ensayo (t_e) con los tiempos de residencia medios en el SHR (t_{rG}), y con los tiempos de residencia hasta la salida o entrada de las distintas unidades operativas. Desde el minuto 0, lo que se mantiene constante y va trasladando el estado estacionario al sistema, es la alimentación y los caudales de dosificación de $FeCl_3$ y floculante. En la medida que la corriente de proceso avanza, la estacionalidad de la alimentación comienza a verse perturbada por el estado inicial previo de cada uno de los volúmenes de proceso. Considerando el volumen de las unidades y el caudal tratado (Qt) se determina la relación entre los tiempos de ensayo (t_e) y los tiempos de residencia acumulados hasta la entrada o salida de cada unidad de proceso: entrada decantador (ED, t_{ED}), salida decantador (entrada filtro) (SD, t_{SD}), salida filtro (SF, t_{SF}) y salida del humedal (SH) que corresponde al tiempo de residencia global del sistema (t_{rG}). El volumen total del SHR de acuerdo a las determinaciones realizadas en los detalles técnicos y constructivos es 2036 L (tabla 9).

Ensayo	t_e (min)	Q_t (L/min)	t_{rG} (min)	t_e/t_{rG}	t_e/t_{ED}	t_e/t_{SD}	t_e/t_{SF}
1	120	37,3	54,5	2,2	79,6	4,9	3,2
2	180	37,3	54,5	3,3	119,4	7,4	4,8
3	75	37,3	54,5	1,4	49,7	3,1	2,0
4	90	37,3	54,5	1,7	59,7	3,7	2,4
5	110	30,1	67,6	1,6	58,8	3,7	2,4
6	90	27,5	74,0	1,2	44,0	2,7	1,8

Tabla 9. Comparación entre tiempo de ensayo (t_e) con los tiempos de residencia acumulados a cada instancia de proceso.

Las relaciones t_e/t_{rG} indican que los ensayos se extendieron entre 1,2 y 2,2 veces el tiempo de residencia en el SHR, con una media de 1,9 veces. Anticipadamente indicaría que por la complejidad y no idealidad en términos de flujo del sistema, los datos recabados por los ensayos cortos podrían corresponderse a un estado no estacionario. Sin embargo, el sistema se va estabilizando desde la alimentación hasta la salida a tiempos distintos. La entrada al decantador por ejemplo al final del ensayo lograría una estabilidad significativa, de entre 44,0 y 79,6 tiempos de residencia de la etapa previa de mezclado. En la salida al decantador la estacionalidad se ve afectada por el volumen del decantador, siendo la 2,7 a 4,9 la relación entre el tiempo de ensayo y el tiempo de residencia acumulado a la salida del decantador. Así la dinámica se alejaría del estado estacionario en la medida que nos acercamos a la salida del sistema.

El comportamiento de la concentración de fósforo total y la turbidez (figuras 14 y 15) a la salida del sistema (SH) varía significativamente con el tiempo de forma gráficamente potencial. La concentración de fósforo total inicial alcanzó un máximo de fósforo de 698 ppb P-PO₄ a los 15 min. Solo luego de los 45 minutos, se observa un quiebre y la concentración de fósforo total a la salida del humedal comienza a estabilizarse a concentraciones por debajo de los 120 ppb (figura 11). La turbidez en SH disminuye de 13,3 NTU y 12,9 NTU a valores entre 1,7 NTU y 2,7 NTU, y solo a partir de los 45 min se estabiliza a valores por debajo de los 5 NTU (figura 15).

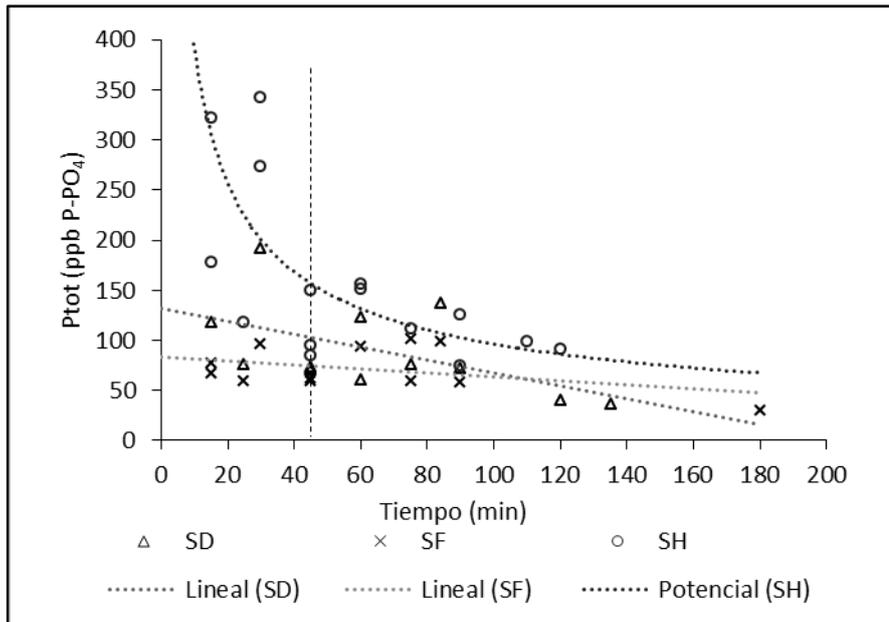


Figura 14. Variación de la concentración de fósforo total (P_{tot}) en función del tiempo a la salida de cada unidad: SD (Salida Decantador), SF (Salida de Filtro) y SH (Salida de Humedal). Se señala el punto de quiebre (estabilización), a los 45 min de ensayo.

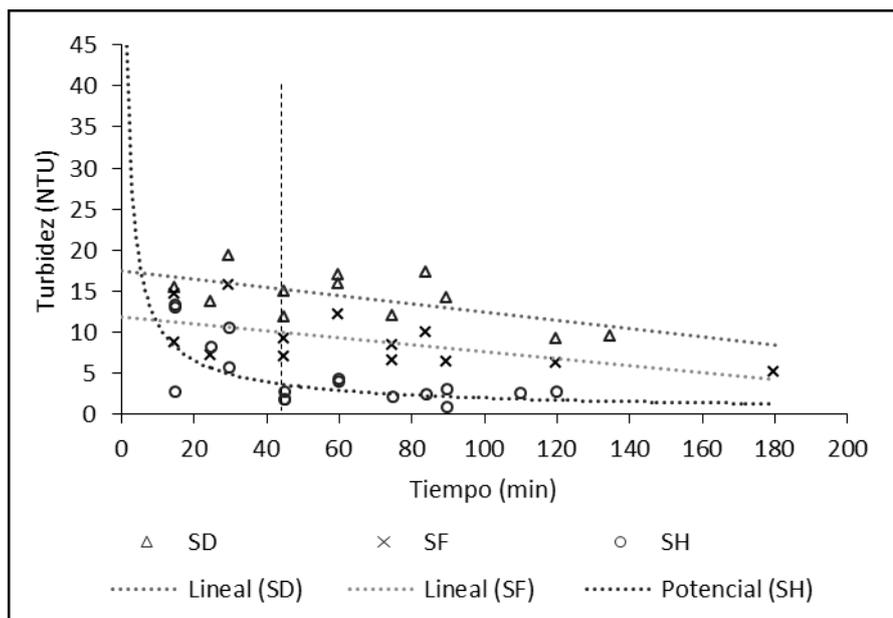


Figura 15. Variación de la turbidez en función del tiempo a la salida de cada unidad: SD (Salida Decantador), SF (Salida de Filtro) y SH (Salida de Humedal). Se señala el punto de quiebre (estabilización), a los 45 min de ensayo.

A pesar de que no se alcanza el estado estacionario para los tiempos de ensayo, los resultados indican que a partir de los 45 min se puede considerar que el sistema comienza a estabilizarse.

La turbidez lograda a la salida del decantador se encuentra muy por encima de los valores recomendados para eficientizar el funcionamiento de los filtros

rápidos en sistemas de potabilización (figura 12) (2 NTU, (EPA, 2000)). Sin embargo a la salida del humedal se alcanza a partir de los 45 min una turbidez menor a 5 NTU, valor aceptable incluso para estándares de potabilización (OMS, 1996; Health and Welfare Canadá, 1978).

A pesar de la alta turbidez a la salida del decantador las unidades de filtración propuestas (filtros y humedal) logran disminuirla aceptablemente.

Con los resultados volcados en las figuras 14 y 15, se puede determinar la evolución temporal de la remoción acumulada de fósforo y turbidez en el decantador, filtro y humedal, respecto del agua de laguna según la ec. 3 (figura 16 y 17). El volumen de lodos es una variable incorporada a la corriente de proceso por los coagulantes/floculantes dosificados, los que además incrementan la turbidez del agua.

En los primeros minutos la remoción de fósforo total del sistema (remoción a la salida del humedal) es negativa lo que indica que está introduciendo fósforo a la laguna. Sin embargo en el decantador y en el filtro, las remociones son positivas. Hasta los 45 min el humedal libera fósforo acumulado y a partir de los 45 minutos la remoción de fósforo del sistema comienza a ser positiva, con porcentajes altamente variables entre el 2% y 51%, y una media del $25,7 \pm 18,4\%$ (figura 16).

La remoción de turbidez en el humedal se comporta de modo similar a la de fósforo, pero los valores son siempre positivos (figura 17).

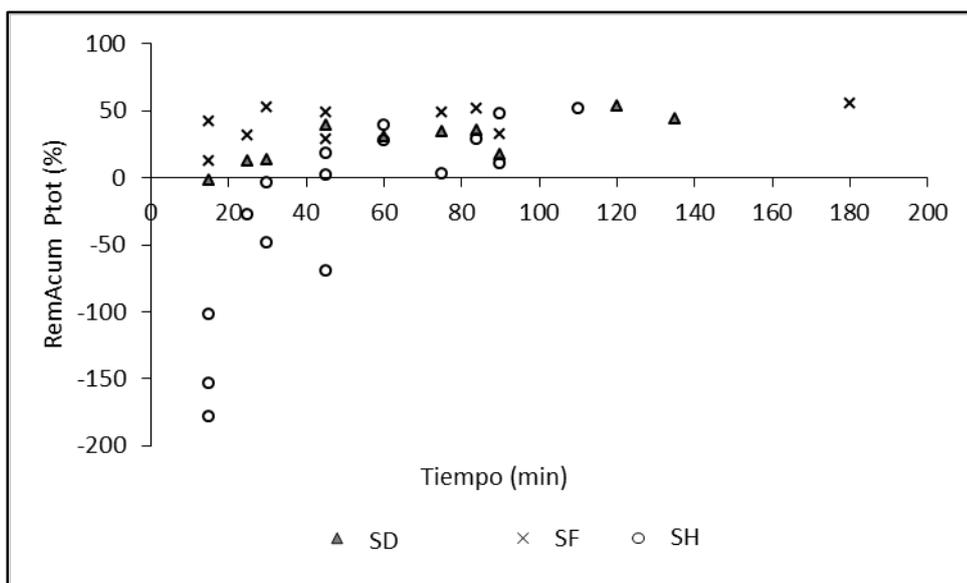


Figura 16. Remoción acumulada (%RemAcum) de fósforo total a la salida del decantador (SD), filtro (SF) y humedal (SH) (salida del sistema, remoción total).

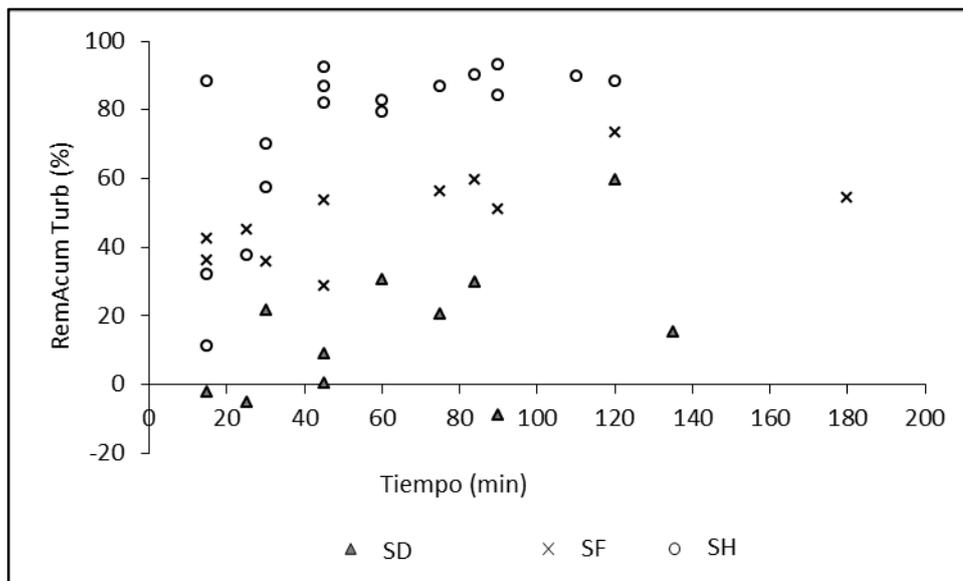


Figura 17. Variación temporal de la remoción acumulada (%RemAcum) de turbidez a la salida del decantador (SD), filtro (SF) y humedal (SH) (salida del sistema, remoción total).

La remoción de turbidez se incrementa significativamente en la medida que avanza cada etapa de separación. Entre el filtro y el decantador (mayormente en el filtro) la remoción de turbidez alcanza una media del $48,0 \pm 12,3\%$. A partir de los 45 minutos la eficiencia de remoción media de turbidez y fósforo total a la salida del humedal es de $87,0\%$ y $25,7\%$ respectivamente (figura 18). A diferencia de la turbidez, la remoción de fósforo no varía significativamente entre las distintas etapas de separación. Sin embargo, se observa que la remoción de fósforo total a la salida de los filtros es mayor que a la salida del humedal. Esta diferencia es significativa si se hace una comparación sólo entre esas dos etapas (test de t de student, $p < 0,05$). Es probable que a mayor tiempo la remoción de fósforo aumente igualándose, como mínimo, a la lograda en el filtro ($43,6\%$). Esto indica que para ensayos a tiempos cortos (hasta los 180 min) el SHR no estabilizaría completamente su funcionamiento, principalmente por la carga de fósforo que se acumula en el humedal.

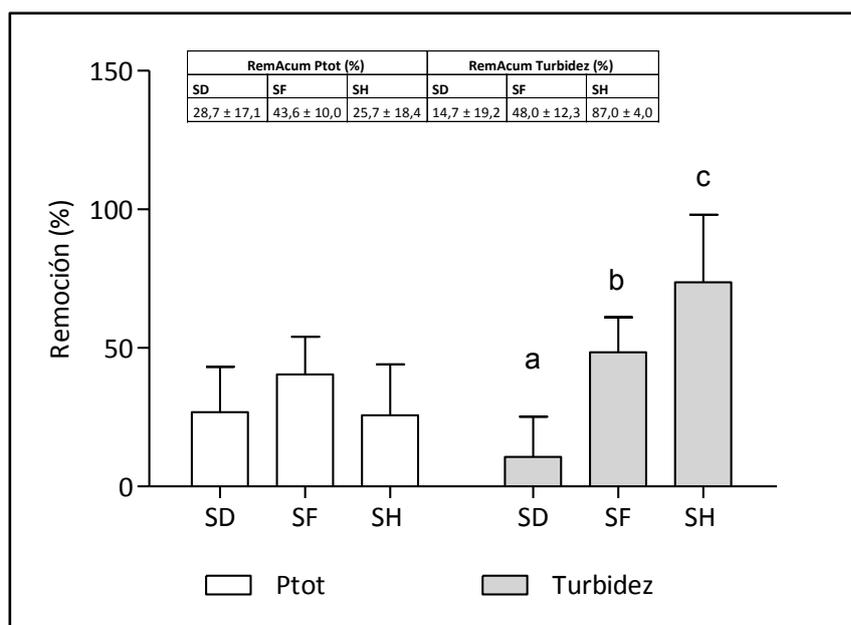


Figura 18. Remoción acumulada (RemAcum (%)) de fósforo y turbidez a la salida de cada unidad de separación, salida del decantador (SD), salida de filtro (SF) y salida del humedal (SH) (salida del sistema), tiempos ≥ 45 min. Los valores corresponden a la media \pm ED, $n \geq 6$. Diferentes letras significan diferencias significativas entre grupos (ANOVA seguido por un test de Tukey a posteriori, $p < 0,05$).

La acumulación de fósforo en el humedal se puede deber a ensuciamiento (restos vegetales, frutos y desechos de animales), y aportes del ambiente en general, y además a la acumulación de los flóculos que pasan el filtro, y que entre ensayos sucesivos (días) pueden liberar el fósforo.

Para el ensayo 5 se mide la evolución de la concentración de fósforo soluble, entre la alimentación (Alim.), la salida del decantador (SD), salida de filtro (SF), y salida de humedal (SH), (figura 19) donde la concentración de fósforo reactivo soluble en la alimentación (laguna) es de 17,4 ppb, y a la salida del humedal la concentración de fósforo soluble media para todo el ensayo incrementa a $48,3 \pm 8,7$ ppb ($n=3$).

Se observa como el aumento de fósforo total, de 40 ppb en el humedal (entre SF y SH), coincide con un aumento de casi 40 ppb de fósforo soluble. Además se observa un incremento del porcentaje de fósforo soluble respecto del total a la salida del humedal, desde un 10% a 50 %.

En la medida que la corriente avanza por el decantador y el filtro, el fósforo soluble va disminuyendo hasta llegar por debajo de los 10 ppb ($<LD$) a la salida del filtro.

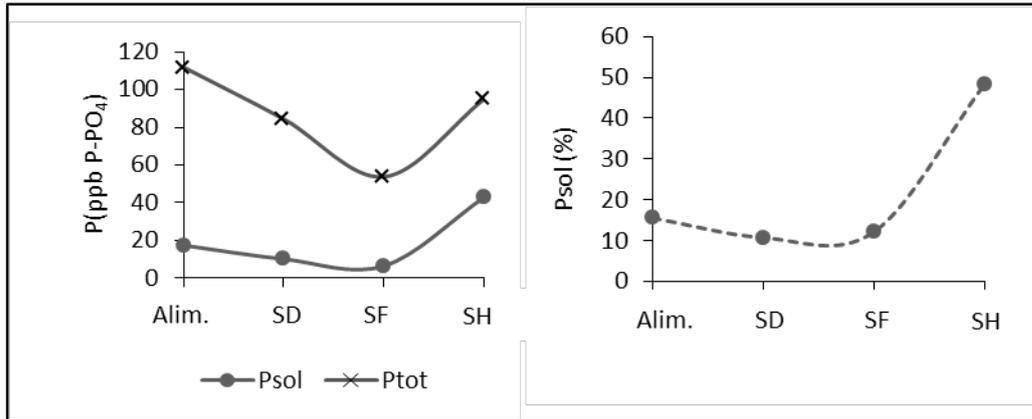


Figura 19. Variación de la concentración del fósforo soluble (*Psol*) y total (*Ptot*) en el sistema (izq.), y variación del porcentaje de fósforo soluble respecto del total (der) para el ensayo 5 a los 45 min de ensayo. Alimentación al sistema (*Alim.*), Salida Decantador (*SD*), salida Filtro (*SF*), Salida Humedal (*SH*).

3.2.4.1 Influencia de la dosis de FeCl₃

Los primeros 4 ensayos se realizan con dosis cercanas a la mínima determinada en el laboratorio (10,81 mgFe/L), en los últimos 2 ensayos la dosis se incrementó 3 veces (tabla 10).

Ensayos	Fe	pH	Δ pH	Ptot
	(mgFe/L)			(≥ 45 min) (ppb P-PO ₄)
1,3,4	7,43 - 13,64	7,05 - 8,3	0,55-1,1	100,2 \pm 20,3
5,6	32,89 - 36	7,21 - 7,66	0,64-0,86	72 \pm 11,4

Tabla 10. Efecto de la dosis de FeCl₃ en la reducción de pH (Δ pH) y en el Ptot a la salida del sistema (*SH*) (valores \pm ED, n \geq 5). Tiempos \geq 45min.

En todos los casos el pH a la salida del humedal se mantiene entre 6 – 7. La caída de pH entre la alimentación y la salida no se correlaciona con la dosis, probablemente por los cambios ocurridos en la laguna entre ensayos sucesivos. Las menores concentraciones de fósforo total a la salida del sistema se lograron a mayores dosis de Fe (ensayos 5 y 6), incluso cuando la concentración de fósforo en la alimentación aumentó (tabla 8 y 10).

Por otro lado, el aumento de la dosis de hierro produce un incremento de la turbidez en el sistema, corroborando los resultados obtenidos en el laboratorio (inciso 3.1.2, figura 3). El aumento es significativo a la salida del decantador y a la salida de los filtros (test de t de student, p<0,05), sin embargo no es significativo a la salida del humedal donde se observa solo un leve incremento (figura 20).

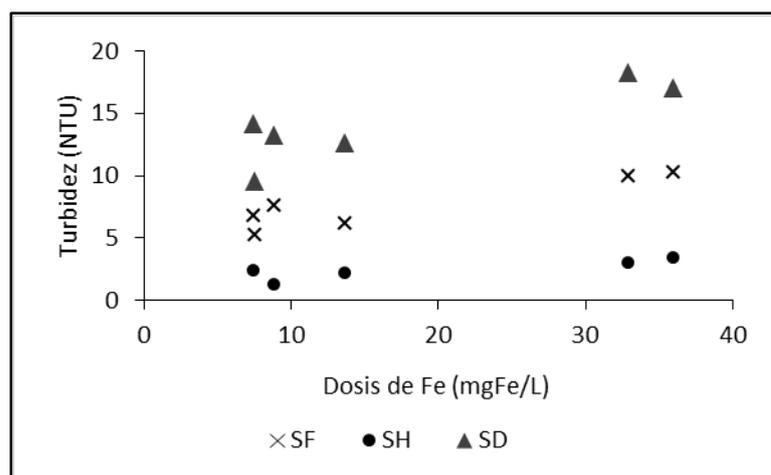


Figura 20. Turbidez a la salida del filtro (SF), decantador (SD) y humedal (SH) en función de la dosis de Fe. Tiempos finales de ensayo, mayores a 45 min. Existen diferencias significativas entre la turbidez en SF y SD para distintas dosis de Fe (test de t de student, $p < 0,05$), no así para SH.

3.2.4.2 Decantador

La remoción específica producida por el decantador para cada variable se muestra en la figura 21.

La corriente en la entrada al decantador es una suspensión floculada, y es probable que su distribución en el volumen de mezclado lento no sea uniforme. La toma de muestras correspondiente a la entrada al decantador se realiza por el fondo del tanque de mezclado lento, y aunque se garantiza desechar el volumen inicial, es factible el arrastre de zonas acumuladas. Sin embargo la concentración de fósforo en la alimentación (laguna) y en ED no mostraron diferencias significativas (test de t de student, $p < 0,05$). Por lo tanto la remoción específica de fósforo se considera equivalente a la acumulada (figura 21).

La remoción específica de turbidez y volumen de lodo determinan la eficiencia de remoción de lodos del decantador. Ambas son significativamente mayores a la remoción de fósforo total. Estas son variables directamente asociadas a los precipitados producidos por el FeCl_3 .

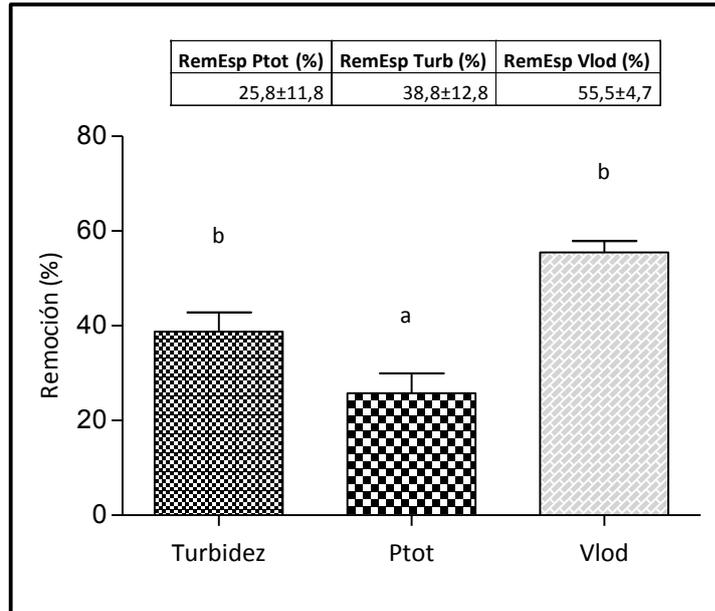


Figura 21. Remoción específica de fósforo total, turbidez y volumen de lodos en el decantador según ec. 4, para tiempos ≥ 45 min. Los valores corresponden a la media \pm ED, $n \geq 6$. Diferentes letras significan diferencias significativas entre grupos (ANOVA seguido por un test de Tukey a posteriori, $p < 0,05$).

La concentración de fósforo total, la turbidez y volumen de lodos se reducen significativamente a la salida (SD) respecto de la entrada (ED). Las reducciones son de 56,18 ppb P-PO₄, 16,14 NTU y 3,9 ml/L respectivamente (figuras 22, 23 y 24).

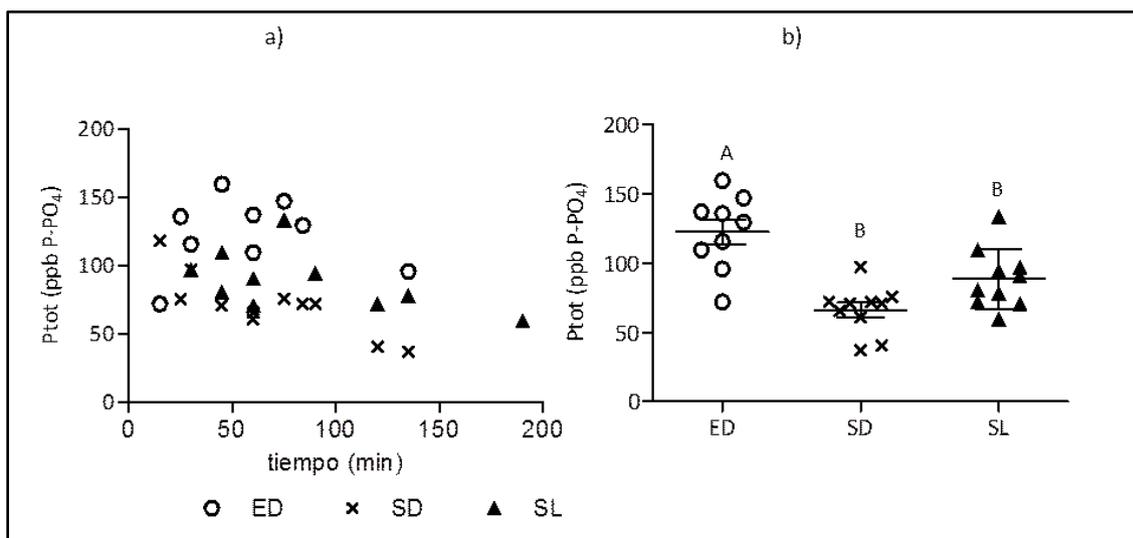


Figura 22. a) Evolución temporal de la concentración de fósforo total en el decantador (Entrada decantador (ED), Salida (SD), Salida de Lodos (SL)). b) comparación entre las concentraciones de fósforo total en ED, SD y SL. Se señala el valor medio \pm ED. Diferentes letras significan diferencias significativas entre grupos (ANOVA seguido por un test de Tukey a posteriori, $p < 0,05$).

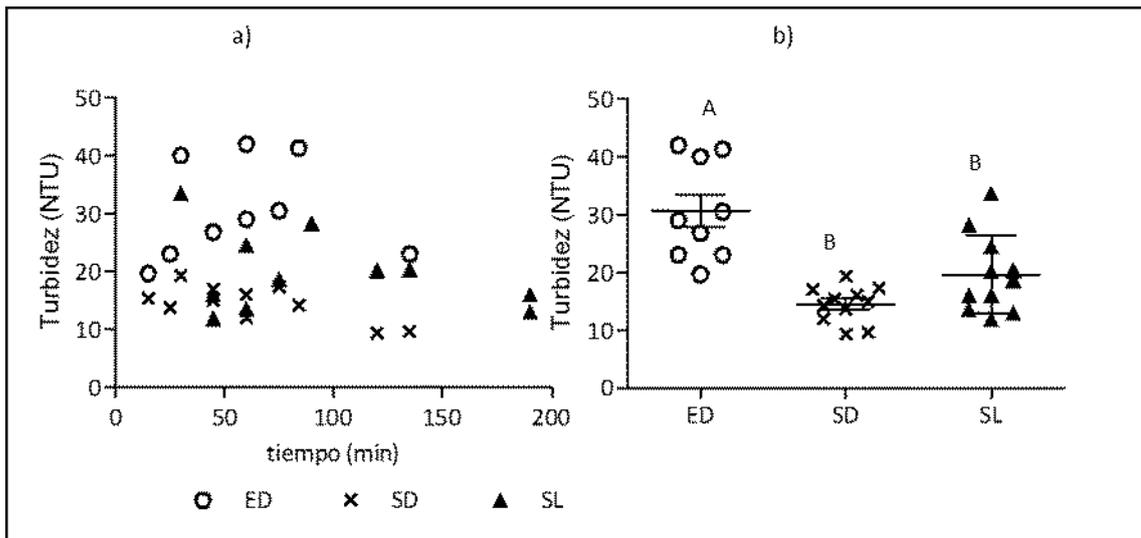


Figura 23. a) Evolución temporal de la turbidez en el decantador (Entrada decantador (ED), Salida (SD), Salida de Lodos (SL)). b) comparación entre las concentraciones de fósforo total en ED, SD y SL. Se señala el valor medio \pm ED. Diferentes letras significan diferencias significativas entre grupos (ANOVA seguido por un test de Tukey a posteriori, $p < 0,05$).

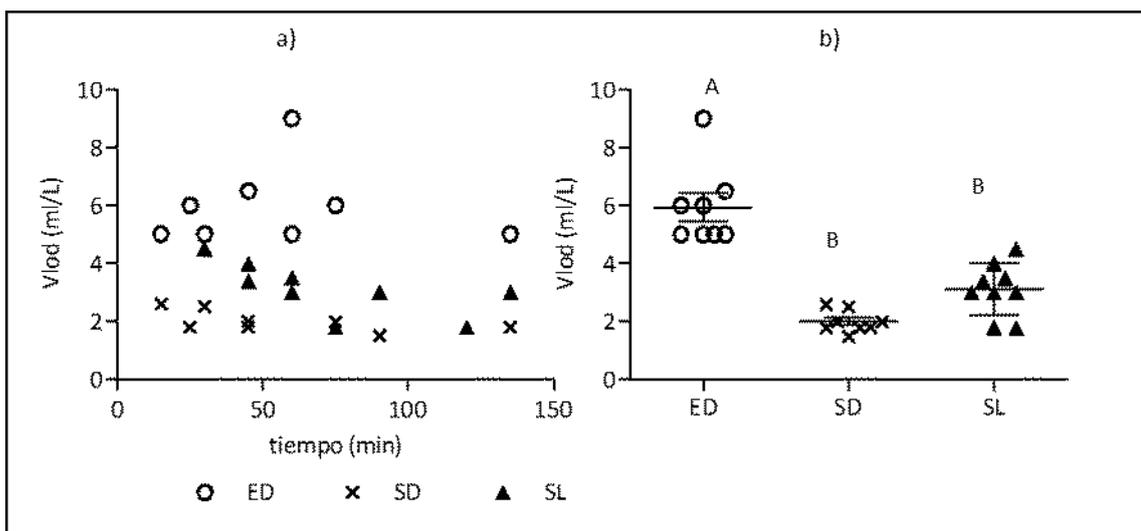


Figura 24. a) Evolución temporal del volumen de lodos en el decantador (Entrada decantador (ED), Salida (SD), Salida de Lodos (SL)). b) comparación entre las concentraciones de fósforo total en ED, SD y SL. Se señala el valor medio \pm ED. Diferentes letras significan diferencias significativas entre grupos (ANOVA seguido por un test de Tukey a posteriori, $p < 0,05$).

En un funcionamiento correcto, los lodos removidos en el decantador, deben acumularse en el fondo, por lo tanto se esperaría que la concentración de lodos en SL sea mayor a los lodos alimentados (ED). Sin embargo en la salida de lodos (SL), la turbidez, fósforo total y volumen de lodos se reducen significativamente respecto de la entrada, y no se registran diferencias significativas entre SL y SD. Por otro lado se observa un patrón de incremento leve en las tres variables a la salida de lodos (SL) respecto de SD, que refleja el

funcionamiento esperado del decantador. De hecho, aunque mediante comparación múltiple la acumulación en SL no es significativa respecto SD, mediante comparación de medias las diferencias resultan significativas (P_{tot} solo a partir de los 30 min) (test de t de student, $p < 0,05$) (figuras 22, 23 y 24).

El hecho de que todas las variables (P_{tot} , turbidez, V_{lod}) en la toma de salida de lodos (SL) dieran significativamente menores a las de la entrada al decantador (ED) indica que estas muestras no son representativas de la acumulación que se produce en el decantador. En este caso los precipitados se distribuirían en el volumen de manera no uniforme, acumulándose en zonas que no es posible identificar mediante las muestras tomadas, para tiempos de ensayo cortos. Es posible que los flóculos removidos se distribuyan en el fondo por debajo de la toma y sobre las paredes del decantador. La poca diferencia entre las concentraciones de fondo (SL) y las de sobrenadante (SD), indican que la distribución vertical no se ajusta al funcionamiento esperado en un decantador (acumulación en fondo), y que podría haber una componente de mezclado que tiende a homogenizar verticalmente las concentraciones en el decantador, limitando considerablemente el volumen estanco de sedimentación necesario.

3.2.4.3 Filtros

Los filtros, al igual que el decantador, mostraron un funcionamiento relativamente estable durante todo el ensayo. Los porcentajes de remoción específica para los filtros se observan en la figura 25. El volumen de lodo a la salida de los filtros es de $0,92 \pm 0,1$ ml/L ($n=4$), $9,1 \pm 3,3$ NTU ($n=13$) y la concentración de fósforo total es la más baja en las etapas del sistema, de $71,5 \pm 21,8$ ppb P- PO_4 ($n=12$).

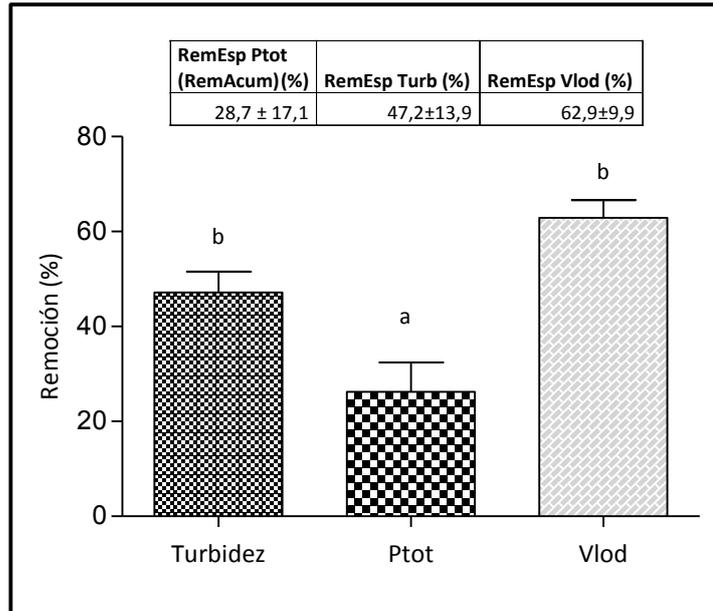


Figura 25. Remoción específica de fósforo total (Ptot), turbidez (Turb) y volumen de lodo (Vlod) de los filtros. Los valores corresponden a la media \pm ED, $n \geq 8$ (turb. Y Ptot), $n=4$ (Vlod), tiempos ≥ 45 min. Diferentes letras significan diferencias significativas entre las medianas (Kruskal-Wallis test seguido por un test de Dunn's a posteriori, $p < 0,05$).

El humedal no aporta a la remoción de fósforo, sino al contrario produce un incremento significativo, incluso sin considerar las medidas realizadas antes de los 45 minutos (test de t de student, $p < 0,05$). Como se observa en la figura 26, la remoción específica de fósforo en el humedal es negativa. Esto confirma que el sistema no logra estabilizarse a los tiempos de ensayo considerados, por la carga de fósforo acumulada en el humedal. El volumen de lodos a la salida del humedal fue en todos los casos menor al límite de detección de la técnica utilizada (0,05 ml), es decir que el porcentaje de remoción fue en todos los casos el máximo medible ($> 93\%$) (figura 26). La turbidez a la salida del humedal luego de los 45 min, se mantuvo debajo de las 5 NTU (límite estipulado por la OMS (2000) como aceptable para el agua potable), con una media de $2,6 \pm 1,0$ NTU ($n=10$). La diferencia entre la remoción de turbidez y volumen de lodos es significativa, en contraste con lo que ocurre en el filtro (no contribuye al volumen de lodo), a diferencia de los aportes de los sólidos sedimentables (coágulos, flóculos, sedimentos) que son parte constitutiva del volumen de lodos. Es decir que los lodos no atraviesan el humedal, y por lo tanto es una etapa efectiva para garantizar la inocuidad del sistema.

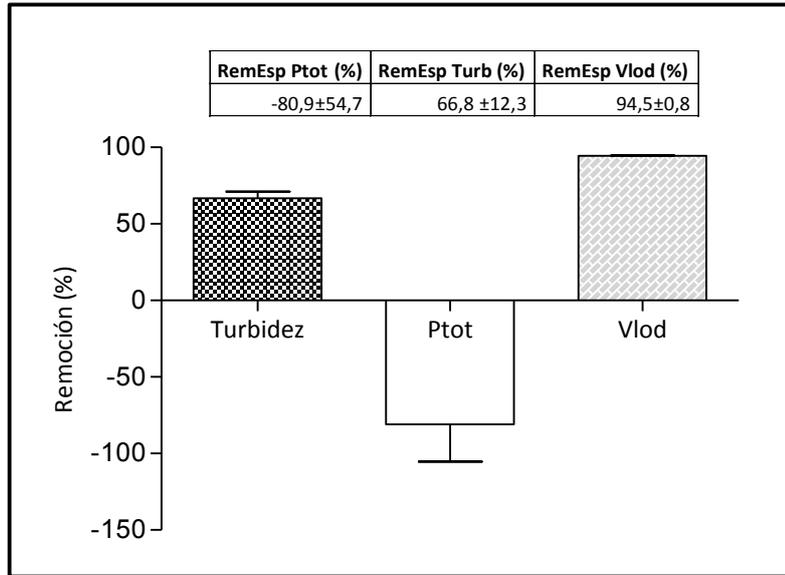


Figura 26. Evolución temporal de la remoción específica de fósforo total (Ptot), turbidez (Turb) y volumen de lodo (Vlod) en el humedal. Los valores corresponden a la media ± ED, n≥5.

3.2.4.4 Distribución de lodos en el sistema

La distribución permite planificar un sistema de gestión de lodos adecuado. En función del volumen de lodos y la turbidez, el mayor porcentaje se remueve en el decantador, 60,2% para la turbidez, y 63,3% para el volumen de lodos. El resto de los lodos se distribuyen entre 22,1% y 26% en los filtros y entre 19,1% y 16,55% en el humedal, turbidez y volumen de lodos respectivamente (tabla 11).

Distribución (%)					
Decantador		Filtro		Humedal	
Turb	Vlod	Turb	Vlod	Turb	Vlod
60,2±8,5	63,3±11,4	22,1±9,6	26,0±16,0	19,1±2,5	14,3±2,9

Tabla 11. Distribución de lodos en el SHR (ec. 5) en cada etapa de separación. Los valores corresponden a la media ± ED, n ≥6.

3.2.4.5 pH, conductividad y cloruros

Se determina para los ensayos 3, 4, 5 y 6 la variación de la conductividad entre la salida del sistema (SH) y la alimentación (laguna), a partir de los 45 min de ensayo. No se identifica un incremento significativo de la conductividad a la salida del sistema respecto de la alimentación (laguna) (test de t de student, p<0,05). La conductividad en la alimentación para los ensayos es de 0,89±0,13 mS (n=8) y a la salida del sistema (SH) es de 0,93±0,14 mS (n=10). Todas las mediciones de

temperatura a la salida del sistema resultan menores que la de la laguna, con una diferencia de aproximadamente 1,5°C, lo cual puede explicarse por la ubicación del sistema que se encuentra en la sombra durante todo el día. Esto involucra un amortiguamiento al aumento de la conductividad por disminución de la temperatura. Por lo tanto, es posible que el incremento de la conductividad sea mayor si el sistema alcanza el equilibrio térmico. La disminución de la temperatura es importante para controlar el desarrollo de algas, e incrementar la concentración de saturación de oxígeno.

Para el ensayo 3 se mide la variación de la conductividad de la corriente en la medida que pasa por las distintas unidades de proceso (figura 27). Se observa que hasta la salida de los filtros se produjo un leve aumento, y a la salida del humedal se observa un pico inicial a los 15 min de 0,814 mS, que a los 45 min cae a 719 mS. Esta variación podría estar asociada, al igual que los picos iniciales de fósforo soluble, a la acumulación en el humedal previo al ensayo (aportes externos), concentración por evaporación.

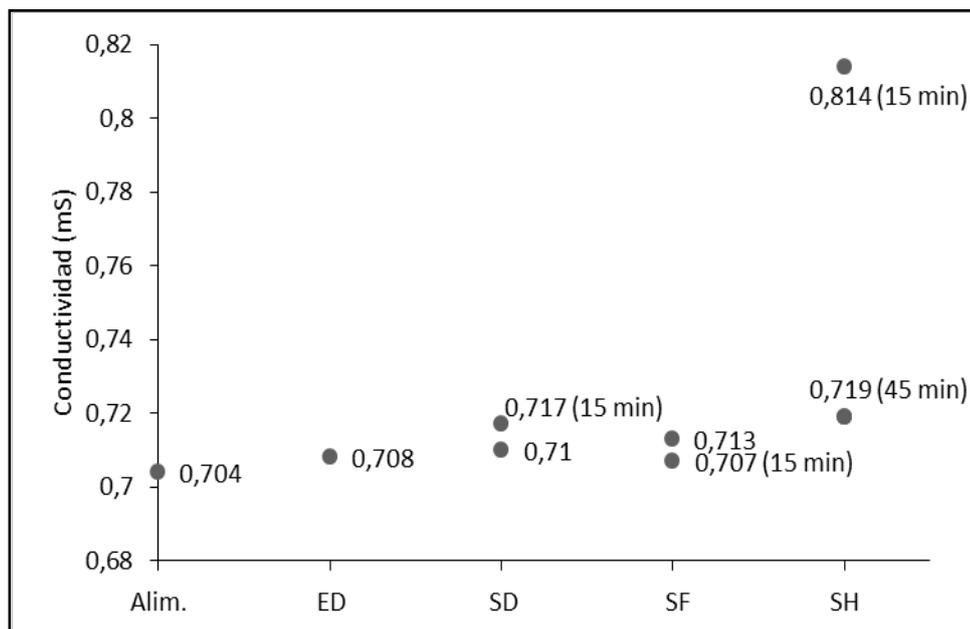


Figura 27. Evolución de la conductividad en las distintas etapas del sistema (ensayo 3). Alimentación del sistema (Alim.), entrada al decantador (ED), salida del decantador (SD), salida filtro (SF), salida de humedal (SH).

Se observan también comportamientos opuestos a la salida del humedal, con conductividades menores en los primeros minutos, probablemente debido a la acumulación de agua de lluvia de días previos al ensayo. El único factor de

modificación de la conductividad es la adición del FeCl_3 , producto del aporte de cloruros. Sin embargo no se encuentra correlación con la dosis de Fe, lo cual puede estar asociado a la baja temperatura de los ensayos realizados a la mayor dosis de Fe ($11,8^\circ\text{C}$ y $12,8^\circ\text{C}$ ensayos 5 y 6) respecto del resto de los ensayos donde la temperatura de alimentación vario entre 24°C y 25°C .

La concentración de cloruros para los ensayos 5 y 6, de mayor dosis de FeCl_3 , $32,9\text{mgFe/L}$ y 36 mg/L , aumenta un $13,6\%$ y $20,0\%$ respectivamente. El pH final, como era de esperar, siempre es menor al pH de alimentación, la caída de pH al final del ensayo varía entre -0.64 y -2.02 con un valor medio de $-1,2$.

4 Conclusiones

Es posible la construcción y puesta en funcionamiento de un Sistema Hídrico Renal en base al principio de factibilidad constructiva, a partir del trabajo conjunto Universidad – PYME y zoológico municipal. El conjunto de pruebas desarrolladas constituyen una base práctica suficiente para iniciar un proceso de optimización y mejoramiento del sistema.

Las variables tecnológicas incorporadas en el salto de escala, producen modificaciones en las variables que determinan la eficiencia del proceso estudiado. Se determinó que la remoción de fósforo y turbidez dependen de la dosis de floculante, usando la malla filtrante utilizada en escala y no la dosis de Fe cuando esta se encuentra por sobre la dosis mínima necesaria. El floculante determina la capacidad del floculo para ser retenido por la malla seleccionada (labilidad del floculo)

El funcionamiento global del SHR es adecuado para la remoción de turbidez con un porcentaje de remoción del $87,0 \pm 4,0\%$ luego de 45 min de estabilización. El porcentaje de remoción de fósforo es de un $25,7 \pm 18,4\%$ que no llega a estabilizarse por la carga inicial de fósforo en el humedal, por lo que se estima que la remoción global se igualaría con el tiempo a la de los filtros ($43,5 \pm 10,0\%$).

El funcionamiento del decantador es deficitario, correspondiéndose con las dificultades técnicas en relación a las especificaciones necesarias para un decantador estático, y principalmente por los bajos tiempos de residencia que distan significativamente con los normalmente necesarios para esta configuración. Sin embargo, los porcentajes de remoción específica de turbidez y volumen de

lodos indican que al menos aproximadamente un 60% de los lodos producidos por coagulación/floculación se remueven en el decantador.

El humedal resulta una etapa efectiva para garantizar que los lodos que atraviesan el decantador y los filtros no alcancen la laguna, con remociones específicas de turbidez y volumen de lodos de $66,8 \pm 12,3\%$ y $94,5 \pm 0,8\%$. La turbidez a la salida del humedal disminuye por debajo de 5 NTU luego.

Se observa que el incremento de la dosis de Fe produce un aumento significativo de la turbidez en el sistema (en la salida de decantador y filtros significativamente), aunque no logra expresar un aumento significativo a la salida del sistema, por la alta eficiencia de remoción de lodos del humedal.

Es recomendable una mejora en el funcionamiento del decantador, principalmente para evitar que se saturen los filtros y el humedal, aumentando el riesgo de que comiencen a llegar a la laguna. La saturación de los filtros no permiten extender los ensayos por más tiempo por lo tanto es necesario también una mejora de los mismos que permita un funcionamiento continuo a tiempos prolongados.

Capítulo 4

Mejoramiento de etapas de remoción de lodos

En el capítulo 3, se caracteriza el funcionamiento del SHR construido y se identificaron las etapas necesarias de mejorar a fin de garantizar un funcionamiento continuo, más eficiente y al menor costo de trabajo operativo. La sedimentación es una de las etapas claves y necesarias de optimizar para mejorar el funcionamiento del SHR. También la filtración se debe modificar para garantizar un funcionamiento continuo durante tiempos prolongados que minimicen las tareas de limpieza y hagan factible la remediación.

La sedimentación es uno de los métodos más utilizados para la separación de los barros producidos por coagulación/floculación. El producto de la sedimentación es el líquido clarificado, y un líquido concentrado en lodos. Se habla de *clarificación* cuando hay un especial interés en el fluido clarificado, y de *espesamiento* cuando el interés está puesto en la suspensión concentrada.

Los tipos de partículas que es posible separar mediante sedimentación se clasifican de modo general como *partículas discretas* y *partículas floculentas*. Las características de las partículas y su concentración hacen al diseño del sedimentador. Queda claro de los capítulos anteriores, que para el sistema desarrollado las partículas que es necesario separar son partículas floculentas. Las características de este tipo de partículas —forma, tamaño, densidad- cambian durante la caída (Maldonado Yactayo, 2004).

1. Sedimentación de partículas floculentas

El fenómeno de sedimentación de las partículas floculentas es esencialmente diferente al de las partículas discretas. Se pueden reconocer 3 tipos de sedimentación (Pérez López y Espigares García, 1995) (figura 1):

-Sedimentación libre o discreta (Tipo I): se dificulta la floculación debido a la baja concentración de partículas, depositándose sin interacciones significativas por sedimentación libre (gravedad y resistencia por rozamiento en el fluido). La gráfica que representa este tipo de sedimentación es lineal.

-Sedimentación difusa de partículas floculadas (Tipo II): en suspensiones con una concentración relativamente baja de sólidos floculantes, las partículas se pueden aglutinar, flocular y sedimentar con una velocidad creciente de acuerdo al incremento de la concentración de partículas en el transcurso de la sedimentación. La gráfica que representa la velocidad de sedimentación en función del tiempo es curvilínea.

-Sedimentación zonal, o frenada (Tipo III): es característica de suspensiones con una concentración muy elevada de partículas, floculentas o no, tales como los fangos activados o las suspensiones con concentración de sólidos superior a 500 mg/L. Las partículas se adhieren entre sí y la masa sedimenta en bloque o pistón. Las interacciones entre las partículas provocan una disminución de la velocidad de sedimentación individual de cada una de ellas, lo que provoca la disminución de la velocidad del conjunto. Se caracteriza por una separación netamente definida entre la masa fangosa y el líquido sobrenadante.

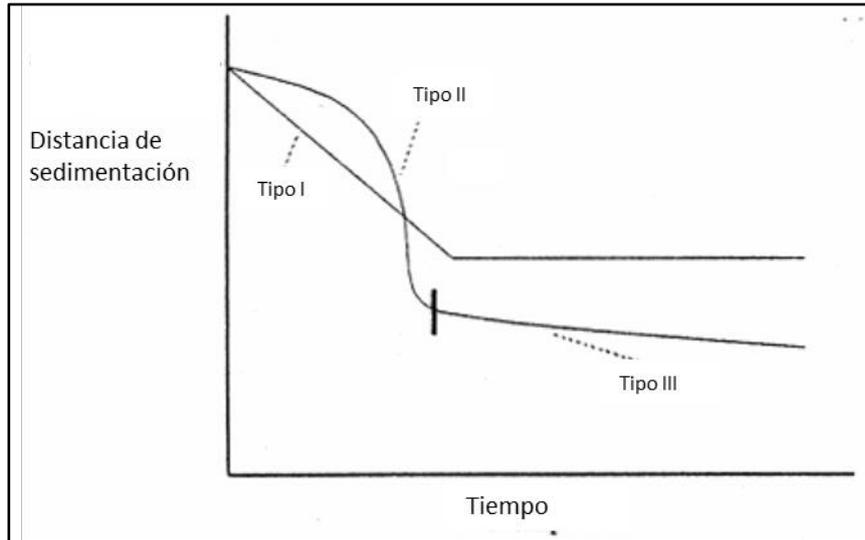


Figura 1. Tipos de sedimentación de partículas floculentas. (Pérez López y Espigares García, 1995)

1.1 Alternativas tecnológicas de sedimentación

Con el avance de la tecnología en sedimentación, los sedimentadores convencionales comenzaron a ser modificados para aumentar su capacidad y eficiencia. Las grandes áreas que los mismos ocupan, permiten incorporar etapas y modificaciones que mejoran el proceso sin requerir espacio adicional (Maldonado Yactayo, 2004; OPS-CEPIS, 2005).

A pesar de que son muy variados los sistemas de sedimentación y diseños de equipos, existen dos tipos de sedimentadores que permiten mejorar la separación optimizando el uso de espacio, a menores tiempos de retención necesarios respecto de los sedimentadores estáticos convencionales: sedimentadores de contacto y sedimentadores laminares.

Los criterios y parámetros hidráulicos de diseño tienen gran influencia en la eficiencia de los sedimentadores o decantadores. En la zona de sedimentación el número de Reynolds debe ser lo más bajo posible y el flujo laminar. El flujo pistón en la sedimentación mejora el proceso. La zona de entrada debe garantizar una distribución uniforme del flujo, y evitar perturbaciones que puedan alcanzar la zona de sedimentación (Maldonado Yactayo, 2004).

1.2 Sedimentadores de contacto

Hay distintas variantes de sedimentadores de contacto, pero uno de los más conocidos e implementados es el de manto de lodos, donde el agua coagulada se filtra a través de un manto de lodos decantados.

La sedimentación de partículas floculentas depende de la concentración de flóculos, se considera que a concentraciones menores a 500 mg/L los flóculos sedimentan en caída libre, y a concentraciones mayores se produce una sedimentación interferida, la cual también se conoce como zonal. En este caso, las partículas se adhieren entre sí y la masa sedimenta en bloque o pistón generando una separación netamente definida entre la masa fangosa y el líquido sobrenadante. Este fango producido por las altas concentraciones, sustenta el funcionamiento de los sedimentadores de contacto, manto o filtro de flóculos. Los barro funcionan como una malla o red que facilita los procesos de floculación y sedimentación. Para lograr una concentración adecuada de flóculos que facilite la aglomeración de partículas coloidales en el agua cruda se requiere un periodo de formación en función de la naturaleza de las partículas, la dosis aplicada de coagulantes. Estos sistemas se conocen también como sedimentadores dinámicos. La teoría de la decantación interferida se aplica a este tipo de unidades ya que se requiere una alta concentración de partículas para incrementar las posibilidades de contacto con el manto de lodos (Maldonado Yactayo, 2004).

El clarificador de manto de lodos opera con flujo vertical generando 3 zonas, (desde abajo hacia la superficie del tanque): la capa del manto de lodos donde las partículas se reacomodan y compactan; la capa de interface, en la que el floc está en constante choque por la velocidad de caída de las partículas y la velocidad de ascenso del flujo, y por último la capa de agua clarificada que es recogida por canales superficiales. A mayor concentración de partículas menor velocidad de caída de la interface, menor velocidad de ascenso de las partículas, lo que lleva al equilibrio de la interface. La mayor porosidad del manto de lodos y densidad de las partículas mejora la separación, a mayor densidad mayor velocidad de caída. El floculo viejo, dado su mayor grado de deshidratación, tiene velocidades de asentamiento mayores que el floculo recién formado (Cruz Vélez, 2014).

A diferencia de otros sistemas, la eficiencia de los sedimentadores de contacto es menos dependiente de las condiciones de mezcla de coagulación/floculación, solo es necesario garantizar una distribución uniforme del coagulante (Maladonado Yactato, 2004).

1.3 Sedimentadores laminares

La incorporación de superficie de sedimentación es una alternativa para mejorar la eficiencia de sedimentación de los sedimentadores convencionales. Las bases conceptuales que más utilizadas fueron desarrolladas por Hazen (1904) y luego exploradas por Camp, (1946). Las mismas dicen que la proporción de sedimento removido es función del área superficial, de las características de asentamiento del sedimento, y de la cantidad de agua tratada por unidad de tiempo y completamente independiente de la profundidad del sedimentador. Esta teoría asocia la eficiencia de la sedimentación con la superficie de sedimentación.

El término sedimentación laminar hace referencia a sedimentadores poco profundos, formados por un módulo compuesto por una serie de tubos: circulares, cuadrados, octogonales, o sucesión de láminas paralelas, sean estas planas u onduladas, por donde circula el agua en régimen laminar. Hay una zona transicional en la cual el flujo laminar se desarrolla, y es necesario conocerla para su diseño.

De esta forma los tiempos de retención se reducen significativamente y las velocidades de sedimentación aumentan hasta 10 veces las normales. La eficiencia es significativamente superior a las usuales en sedimentadores convencionales (Yao Kuan, 1972; Pérez, 1978).

Los antecedentes indican que se han conseguido mejores resultados con los decantadores de ductos o placas con números de Reynolds inferiores a 500. Las cargas superficiales normales fluctúan entre 60 y 240 m³/m²·d, con valores medios de 120 a 180 m³/m²·d (Maldonado Yactayo, 2004; Martinez Lozano, 2011).

La combinación de los principios de funcionamiento de la sedimentación de contacto y laminar, resulta en una sedimentación de alta eficiencia, conocidos como sedimentadores de alta rata. Estos equipos tienen eficiencias similares a los grandes sedimentadores convencionales, pero con tiempos de residencia significativamente menores, de no más de 15 minutos (Yao Kuan, 1972).

2. Filtros

En la mayoría de los sistemas de tratamiento la filtración es una de las últimas etapas, y cumple una función de acabado. A diferencia de los sedimentadores, los filtros declinan el flujo por acumulación de partículas. En el sistema propuesto y probado (capítulo 3), los filtros se saturan entre los 90 y 120 min, lo cual hace inviable un funcionamiento continuo del SHR para los objetivos propuestos.

Los mecanismos involucrados en los procesos de filtración se dividen en procesos de transporte y adherencia. En superficies, de los procesos de transporte, el cernido y la sedimentación suelen ser los mecanismos dominantes. La adherencia (fuerzas de Van der Waals, fuerzas electroquímicas, puente químico) puede resultar de la interacción con el medio filtrante, o entre las mismas partículas a remover (Maldonado Yactayo, 2004).

La carga hidráulica que se debe fijar en un filtro influye significativamente en la duración de la carrera de filtración. Este parámetro es empírico y normalmente es seleccionado por el proyectista. Según estudios realizados, los filtros de tasa declinante producen carreras de filtración más largas que los de tasa constante para una misma pérdida de carga en el medio filtrante y la misma tasa de filtración promedio (Di Bernardo, 1980). Los filtros que operan por gravedad, como los propuestos, son naturalmente de tasa declinante.

Alternativamente a los filtros superficiales, de malla filtrante, los filtros de lechos (arena y grava por ejemplo) son unidades que optimizan la relación superficie de contacto/volumen, incorporando además mecanismos de adherencia y sedimentación.

Los objetivos del presente capítulo son diseñar un sedimentador laminar a partir del decantador convencional propuesto, elaborando criterios específicos para el caso; y mejorar los filtros potenciando mecanismos de adherencia en profundidad (incrementar superficie de contacto) y sedimentación, para evitar saturación de bolsas, y lograr funcionamiento continuo.

3 Metodología

3.1 Diseño de un sedimentador laminar

El diseño del sedimentador laminar se realiza a partir de un tanque comercial de 850 L que fue inicialmente presentado y testeado como decantador convencional.

Se selecciona la superficie tubular, la cual se considera más adecuada y simple para tanques cilíndricos, y resulta más fácil de conseguir en el mercado (caños plásticos para usos varios en construcción). El diseño consiste en definir diámetro de caños a utilizar, disposición, ángulo de inclinación y largo de los caños. Estos parámetros determinan la altura de la zona de sedimentación y acumulación de lodos. La zona de acumulación de lodos, indirectamente determina el alcance de la perturbación provocada en la zona de alimentación, y la posibilidad de potenciar el contacto con lodos sedimentados.

Los criterios sobre los que se sustenta el diseño fueron los siguientes (en orden según ponderación):

-Flujo laminar en los tubos ($Re < 500$), (Perez, 1978)

-Minimizar v_s y v_s/v_0 (aumenta la eficiencia de sedimentación, removiendo potencialmente todas las partículas con velocidad de sedimentación mayores a v_s), (Ec. 11)

-Maximizar volumen de acumulación de lodos (permite una mejor alimentación del flujo a la zona de sedimentación, evita flujos o canales turbulentos que eleven los lodos y partículas sedimentadas, permite mayor acumulación de lodos y mayor contacto con la corriente entrante)

-Minimizar el porcentaje de flujo transicional respecto del laminar desarrollado (minimizar l/l , maximizar el aprovechamiento superficial).

Se seleccionan 3 medidas de caños comerciales, 0.11m, 0.10m, 0,06m y 0.05m de diámetro. Las longitudes (l) de caño consideradas son 0.4m, 0.5m y 0.6m. Los ángulos de inclinación 60° , 70° y 80° . Se considera de manera aproximada para la corriente de alimentación, densidad y viscosidad iguales a las del agua a 25°C (999.1 kg/m^3 y $0,00114 \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$).

Las ecuaciones que se utilizan son las siguientes:

$$S_d = \pi \cdot (D/2)^2 \cdot s_e \quad \text{Ec. 1}$$

$$s_t = \pi \cdot (d/2)^2 \quad \text{Ec. 2}$$

$$N = S_d / s_t \quad \text{Ec. 3}$$

$$q = Q / N \quad \text{Ec. 4}$$

$$Re = \rho \cdot (q / s_t) \cdot d / \mu \quad \text{Ec. 5}$$

$$l' = 0.1 \cdot Re \cdot d \quad (\text{Gomella, 1974, } Re < 200) \quad \text{Ec. 6}$$

$$l_{des} = l - l' \quad \text{Ec. 7}$$

$$V_{lod} = V - V_{sed} - V_{sob} \quad \text{Ec. 8}$$

$$V_{sed} = \text{sen}(\theta) \cdot l \cdot S_d \quad \text{Ec. 9}$$

Ecuación de diseño para sedimentadores laminares:

$$v_s / v_0 = S / (\text{sen}(\theta) + L \cdot \cos(\theta)) \quad L = l / d \quad (\text{Perez, 1978}) \quad \text{Ec. 11}$$

Donde D es el diámetro del tanque, S_d superficie del tanque, s_e es la superficie del caño de alimentación, d el diámetro de tubos, s_t superficie del tubo, Q caudal de alimentación, N número de tubos, q caudal por tubo, Re número de Reynolds, l' la longitud de flujo transicional, V_{lod} es la altura de la zona de acumulación de lodos, V es el volumen total de líquido, V_{sed} es el volumen de la zona de sedimentación, V_{sob} es el volumen del sobrenadante, v_s velocidad de sedimentación, v_0 velocidad de ascenso del caudal por la superficie del tanque, S es un parámetro característico de cada tipo de sedimentador laminar ($S=1.33$ para tubos circulares), θ es el ángulo de inclinación de los tubos, y l es el largo.

3.2 Mejoramiento de sistema de filtrado

No se encuentran en la bibliografía metodologías específicas, o modelos, para desarrollar propuestas de mejoramiento de los filtros propuestos (bolsas de malla filtrante). Se propone como metodología general, el reconocimiento de los mecanismos de filtración actuantes en la configuración a mejorar, desventajas y variables a modificar. Finalmente el desarrollo de alternativas viables con el fin de potenciar y diversificar los mecanismos de filtración, y optimizar el uso del espacio.

Uno de los criterios generales de optimización y selección de alternativas, se basa en la simplicidad y adaptabilidad a la configuración previa. Es decir, propuestas que no requieren cambios estructurales, sino modificaciones puntuales, que puedan conducir un proceso de optimización activo, donde la práctica aporte los criterios para repensar sobre los fundamentos teóricos y proponer pequeñas modificaciones viables a corto plazo.

4. Resultados

En base a los caudales de procesamiento de los ensayos cortos desarrollados en el capítulo 3, se selecciona como caudal de diseño 50 L/min, entre un 40% y 50% mayor a los de funcionamiento del SHR. En la tabla 1 se muestran las dimensiones y datos constantes para las distintas posibilidades de diseño (las propiedades de la corriente se aproximan a las del agua a 25°C):

D (m)	s_e (m ²)	S_d (m ²)	S	Q (L/min)	ρ (kg/m ³)	μ (N*s/m ²)	V_0 (m/s)	h_{sob} (m)*
1,07	0,0095	0,89	1,33	50	999,1	0,00114	0,00094	0,15

Tabla 1. Dimensiones y datos que permanecen constantes para las distintas alternativas de diseño.
*corresponde a la altura del sobrenadante, por encima del bloque de tubos.

4.1 Módulos simples

Inicialmente se evalúan módulos constituidos por un único diámetro de tubo, al que se denomina módulo simple.

Se consideran 2 alternativas surgidas de posibilidades prácticas: A) colocación vertical (paralela al tanque) del sistema de tubos e inclinación del tanque (número de tubos/superficie de sedimentación constante e independiente del ángulo de inclinación; volumen de líquido/tiempo de residencia variable con el ángulo de inclinación); y B) colocación inclinada del módulo de tubos con el tanque vertical (número de tubos/superficie de sedimentación variable con el ángulo de inclinación; volumen de líquido/tiempo de residencia constante) (figura 1).

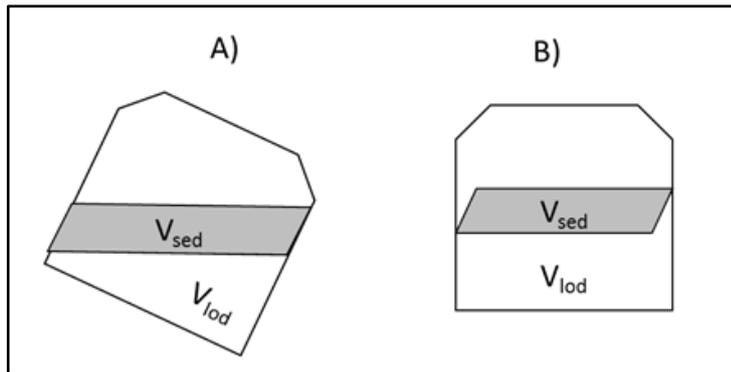


Figura 2. Alternativas de colocación e inclinación de módulo laminar, A) y B).

4.1.1 Alternativa A)

La carga superficial es de $81.4 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, la cual se encuentra dentro de los parámetros normales (Maldonado Yactayo, 2004) (Martinez Lozano, 2011). Para este caso la sección de flujo está limitada por la sección del tanque, independientemente de la inclinación y longitud de los tubos.

Para los caños de 0.11m de diámetro, colocados paralelamente al tanque resulta: $N=67$, $q=1.24 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ y $Re=126,1$, y un $l^*=1,39\text{m}$. Esto indica que no se logra desarrollar el flujo para ninguno de los casos, incluso la longitud necesaria es superior a la altura del tanque.

Para los caños de 0,05m de diámetro, colocados paralelamente al tanque resulta $N=345$, $Re=52,25$, $l^*=0.26\text{m}$. En la tabla 2 se muestran los resultados de los cálculos de diseño (ec. 1 – 11).

θ (°)	l (m)	l_{des} (m)	v_s (m/s)	v_s/v_0	$v_{s,des}$ (m/s)	$v_{s,des}/v_0$	V_{lod} (m ³)	V (m ³)	V_{sed} (m ³)
60	0,4	0,14	0,00026	0,27	0,00055	0,59	0,14	0,59	0,36
	0,5	0,24	0,00021	0,23	0,00038	0,41	0,05	0,59	0,44
	0,6	0,34	0,00018	0,19	0,00029	0,31	0,00	0,59	0,53
70	0,4	0,14	0,00034	0,36	0,00066	0,70	0,24	0,69	0,36
	0,5	0,24	0,00029	0,31	0,00048	0,52	0,15	0,69	0,44
	0,6	0,34	0,00025	0,26	0,00038	0,41	0,06	0,69	0,53
80	0,4	0,14	0,00052	0,56	0,00085	0,91	0,34	0,78	0,36
	0,5	0,24	0,00046	0,49	0,00069	0,73	0,25	0,78	0,44
	0,6	0,34	0,00041	0,43	0,00058	0,62	0,16	0,78	0,53
90	0,4	0,14	0,00125	1,33	0,00125	1,33	0,42	0,87	0,36
	0,5	0,24	0,00125	1,33	0,00125	1,33	0,33	0,87	0,44
	0,6	0,34	0,00125	1,33	0,00125	1,33	0,24	0,87	0,53

Tabla 2. Resultados de variables características del diseño de un sedimentador laminar, para distintos ángulos de inclinación (θ), y longitudes de tubo (l). Número de tubos (N) = 345, diámetro de tubo (d_t) = 0,05m.

En la figura 3 se puede observar que la combinación que minimiza $v_{s,des}/v_0$ es: $\theta=60^\circ$ y $l=0.6$ m, longitud e inclinación máxima (ángulo mínimo). También se observa una menor diferencia entre 60° y 70° respecto de 80° .

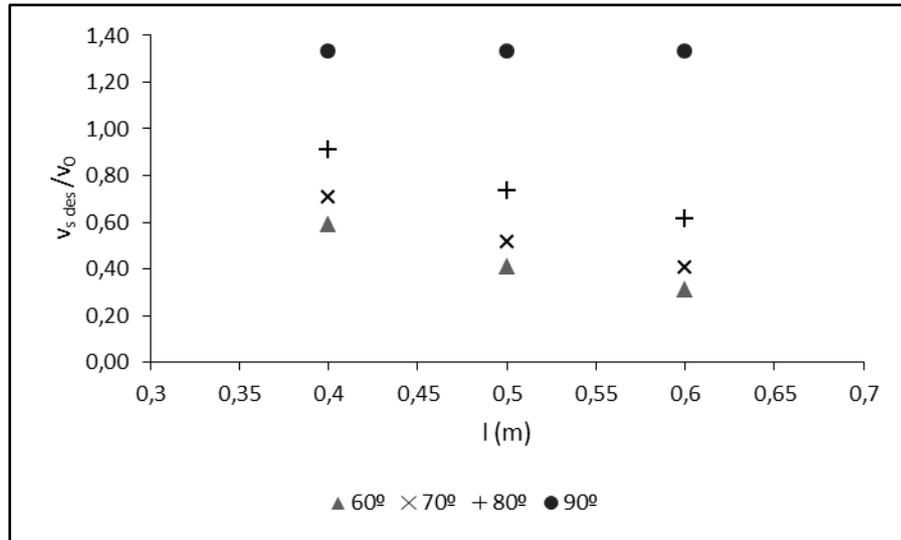


Figura 3. Variación de la velocidad de sedimentación en la longitud desarrollada normalizada por v_0 ($v_{s,des}/v_0$), para distintas combinaciones de longitud de tubo y ángulo de inclinación (l y θ) de la alternativa A).

La tendencia para V_{lod} es opuesta (figura 4), incluso hace inviable la alternativa óptima $\theta=60^\circ$ y $l=0.6$ m por no existir espacio suficiente para la zona de sedimentación propuesta ni para la zona de acumulación de lodo a una inclinación de 60° .

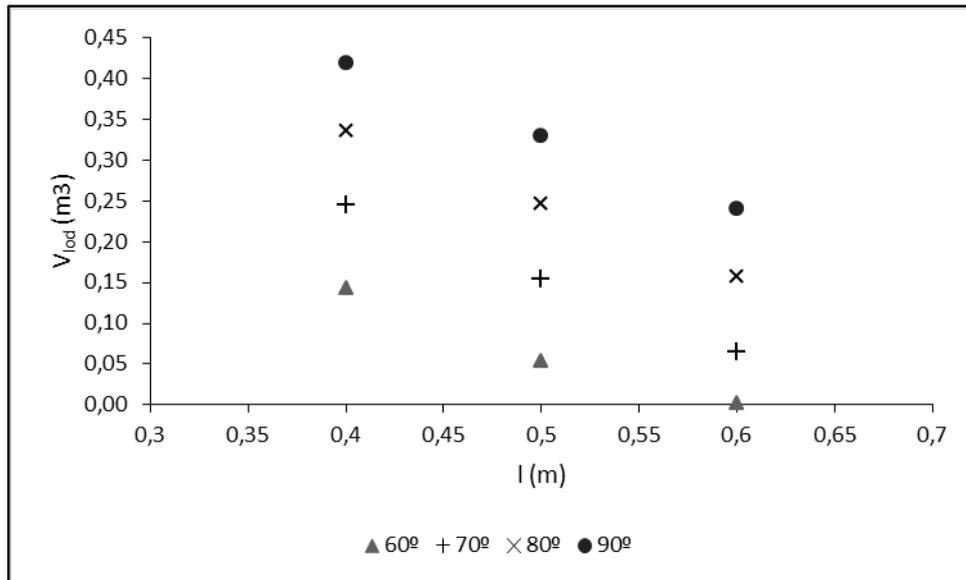


Figura 4. Variación del volumen de acumulación de lodo (V_{lodo}), para distintas combinaciones de longitud de tubo y ángulo de inclinación (l y θ) de la alternativa A).

Para ajustar la elección de la configuración óptima se integran los criterios (V_{lodo} y $v_{s\ des}/v_0$) proponiendo relaciones adimensionales que respondan positivamente para ambas variables (relaciones que aumenten cuando $V_{lodo} \uparrow$ y ($v_{s\ des}/v_0 \downarrow$), y de modo de encontrar los valores de θ y l óptimos.

Las relaciones propuestas son las siguientes:

$$adl1 = \frac{V_{lod}^*}{v_{s\ des}^*} \quad adl2 = \frac{V_{lod}^*}{v_{s\ des}^{*2}} \quad adl3 = \frac{V_{lod}^{**} V_{sed}^*}{v_{s\ des}^{*2}}$$

Tanto V_{lod} como V_{sed} están normalizados por la capacidad del tanque (volumen de líquido en posición vertical, $\theta=90^\circ$), $v_{s\ des}^*$ corresponde a $v_{s\ des}/v_0$. v_0 en este caso es la velocidad media en la sección del tanque.

$adl1$ considera las variables relacionadas al mismo orden de aporte. $adl2$ le da un orden mayor de incidencia a $v_{s\ des}^*$ y $adl3$ incorpora V_{sed}^* como factor relevante que otorga aún más peso a $v_{s\ des}^*$ pero además involucra una variable muy importante en la sedimentación en general, que es el tiempo de residencia en la zona de sedimentación. Aunque en la bibliografía consultada (Perez, 1978) no esté precisamente considerado como un factor relevante para el diseño de sedimentadores laminares, un mayor tiempo de residencia en esta zona incrementa la posibilidad de que partículas con velocidades de sedimentación

menores a v_s puedan o bien aglomerarse en el seno del líquido con otras partículas o en las paredes, aumentando la posibilidad de removerlas. En la tabla 3 se resumen los valores obtenidos para cada uno de las relaciones propuestas.

θ (°)	l (m)	adl1	adl2	adl3
60	0,4	0,277	0,469	0,192
	0,5	0,147	0,360	0,184
	0,6	0,000	0,000	0,000
70	0,4	0,400	0,568	0,232
	0,5	0,345	0,667	0,341
	0,6	0,183	0,448	0,275
80	0,4	0,425	0,469	0,192
	0,5	0,385	0,524	0,268
	0,6	0,290	0,471	0,289
90	0,4	0,363	0,273	0,112
	0,5	0,285	0,215	0,110
	0,6	0,208	0,156	0,096

Tabla 3. Variación de las relaciones adimensionales adl (1, 2 y 3), para distintos ángulos de inclinación (θ), y longitudes de tubo (l). Número de tubos (N) = 345, diámetro de tubo (d_t) = 0,05m.

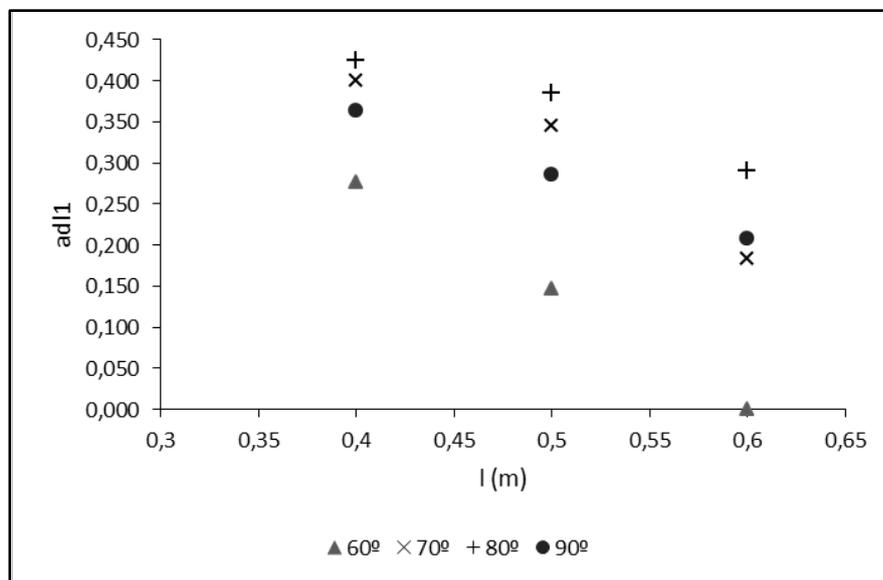


Figura 5. Variación de $adl1$ para distintas combinaciones de longitud de tubo e inclinación (l y θ).

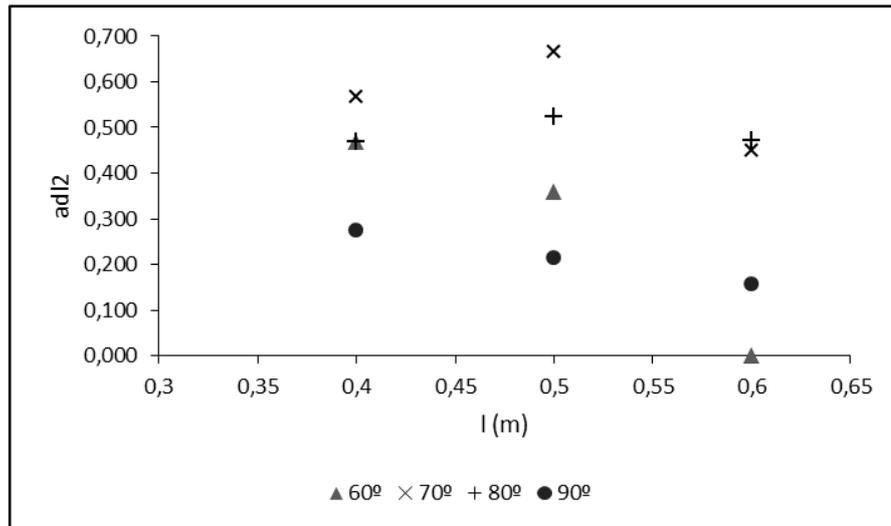


Figura 6. Variación de adl2 para distintas combinaciones de longitud de tubo e inclinación (l y θ).

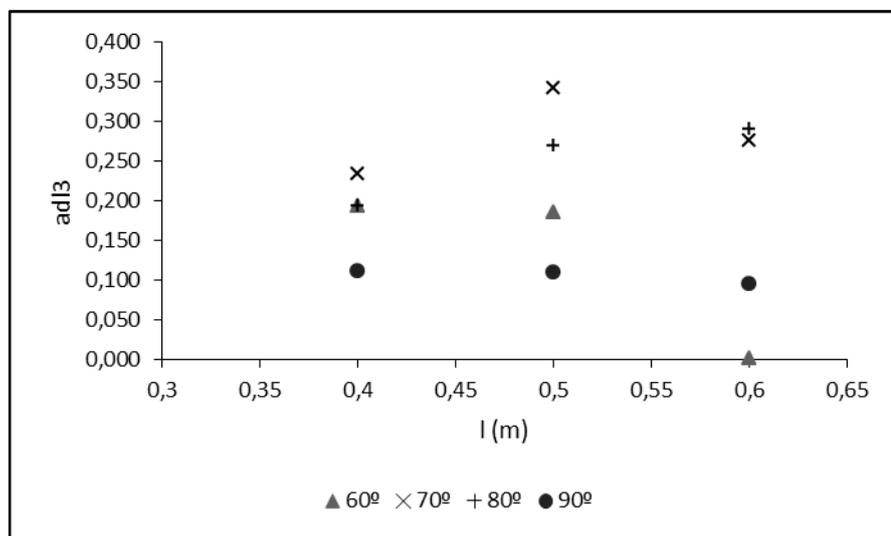


Figura 7. Variación de adl3 para distintas combinaciones de longitud de tubo e inclinación (l y θ).

Del análisis de las relaciones propuestas resulta que el ángulo que optimiza el diseño es 70° y la longitud 0.5m para adl2 y adl3 (figuras 6 y 7). Para adl1 la configuración óptima es 80° y 0.4m (figura 5). Sin embargo los resultados para adl1 evidencian un aspecto negativo de la posibilidad A), que el volumen acumulación de lodo cae sensiblemente con la inclinación del tanque (figura 4). El aspecto positivo de la configuración inclinada (A) es que produce un fondo cóncavo hacia el suelo que permite la acumulación y compactación de lodos facilitando su remoción. Por otro lado se observa que en la posibilidad 80° y 0.4m, la relación de velocidades es cercana a 1 (figura 3) lo cual implica una muy baja eficiencia de sedimentación laminar. Por esto se considera 70° y 0.5m como la combinación óptima. El porcentaje de aprovechamiento superficial, se define como

la longitud del tubo desarrollada respecto de la total ($l_{des}/l*100$) para la alternativa óptima es 47%.

4.1.2 Alternativa B)

En este caso el volumen del sedimentador y el tiempo de residencia son constantes, $V = 869.5$ L tiempo de residencia 17,4 min. El número de tubos es variable con θ y l , por lo tanto la carga superficial también varía.

Para los tubos de 0.05m de diámetro la carga superficial varía entre 82 - 114 m^3/m^2*d . Los resultados para este caso se resumen en la tabla 4.

θ (°)	l (m)	Γ (m)	l_{des} (m)	v_s (m/s)	v_s/v_0	$v_{s\ des}$ (m/s)	$v_{s\ des}/v_0$	V_{lod} (m^3)	V_{sed} (m^3)
60	0,4	0,33	0,07	0,00026	0,27	0,00079	0,84	0,43	0,31
60	0,5	0,35	0,15	0,00021	0,23	0,00052	0,56	0,35	0,39
60	0,6	0,37	0,23	0,00018	0,19	0,00039	0,42	0,27	0,46
70	0,4	0,31	0,09	0,00034	0,36	0,00079	0,84	0,40	0,33
70	0,5	0,32	0,18	0,00029	0,31	0,00057	0,61	0,32	0,42
70	0,6	0,33	0,27	0,00025	0,26	0,00045	0,48	0,23	0,50
80	0,4	0,29	0,11	0,00052	0,56	0,00090	0,96	0,39	0,35
80	0,5	0,29	0,21	0,00046	0,49	0,00073	0,78	0,30	0,44
80	0,6	0,30	0,30	0,00041	0,43	0,00061	0,65	0,21	0,53
90	0,4	0,27	0,13	0,00125	1,33	0,00125	1,33	0,38	0,36
90	0,5	0,27	0,23	0,00125	1,33	0,00125	1,33	0,29	0,44
90	0,6	0,27	0,33	0,00125	1,33	0,00125	1,33	0,20	0,53

Tabla 4. Resultados de variables características del diseño de un sedimentador laminar, para distintos ángulos de inclinación (θ), y longitudes de tubo (l). Alternativa B), diámetros de tubo (d_t) =0,05m.

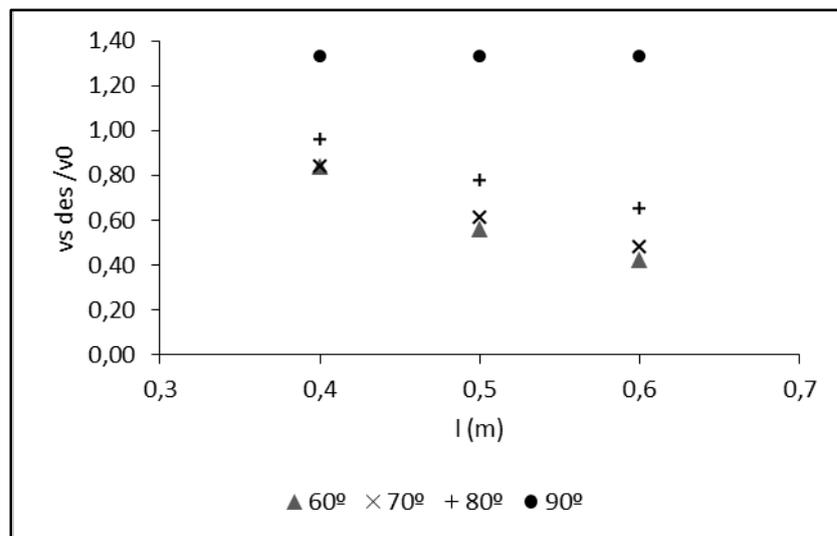


Figura 7. Variación de la velocidad de sedimentación en la longitud desarrollada (l_{des}) normalizada por v_0 , para distintas combinaciones de l y θ . Alternativa B), diámetros de tubo (d_t) =0,05m.

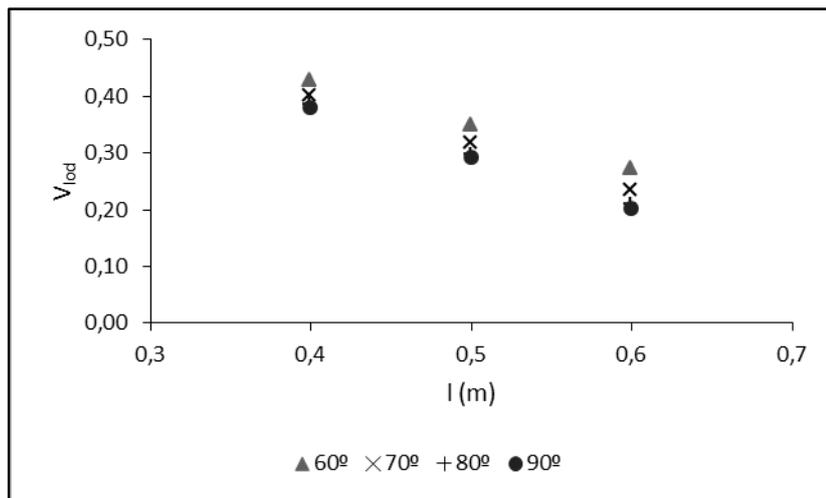


Figura 8. Variación del volumen de acumulación de lodo (V_{lodo}) para distintas combinaciones de l y θ . Alternativa B), diámetros de tubo (d_t) =0,05m.

En base a los gráficos el ángulo que minimiza $v_{s\ des}/v_0$ y V_{lodo} es $\theta=60^\circ$, sin embargo l muestra tendencias inversas. En base al cálculo de los números adimensionales propuestos los resultados son los siguientes (tabla 5).

θ (°)	l (m)	adl1	adl2	adl3
60	0,4	0,59	0,70	0,25
60	0,5	0,72	1,30	0,58
60	0,6	0,75	1,78	0,95
70	0,4	0,55	0,66	0,25
70	0,5	0,60	0,99	0,48
70	0,6	0,56	1,18	0,68
80	0,4	0,46	0,48	0,19
80	0,5	0,44	0,57	0,29
80	0,6	0,37	0,57	0,34
90	0,4	0,33	0,25	0,10
90	0,5	0,25	0,19	0,10
90	0,6	0,17	0,13	0,08

Tabla 5. Variación de los adl (1, 2 y 3) para las distintas combinaciones de l y θ . Alternativa B), diámetros de tubo (d_t) =0,05m.

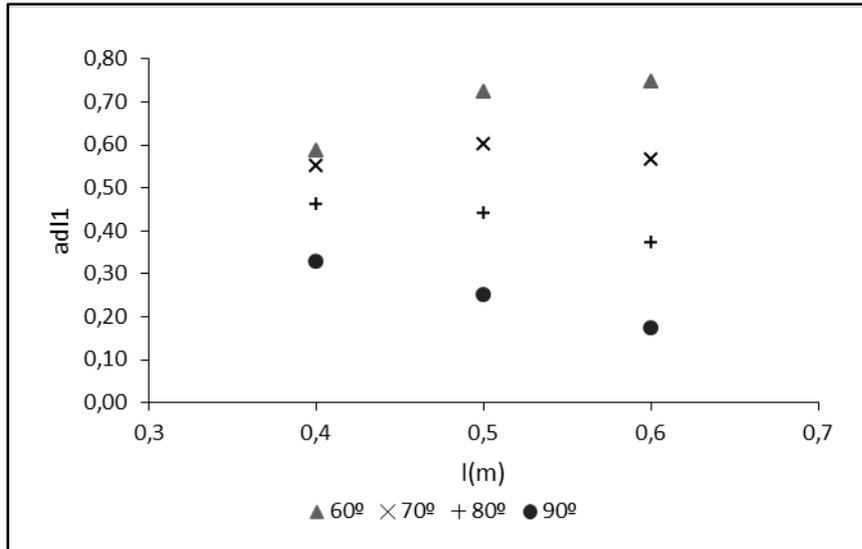


Figura 9. Variación de $adl1$ para distintas combinaciones de l y θ . Alternativa B), diámetros de tubo (d_t) = 0,05m.

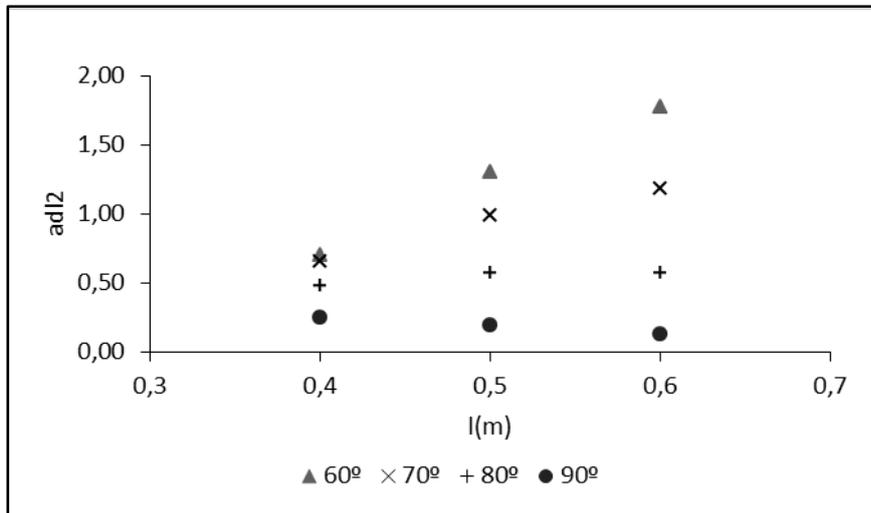


Figura 10. Variación de $adl2$ para distintas combinaciones de l y θ . Alternativa B), diámetros de tubo (d_t) = 0,05m.

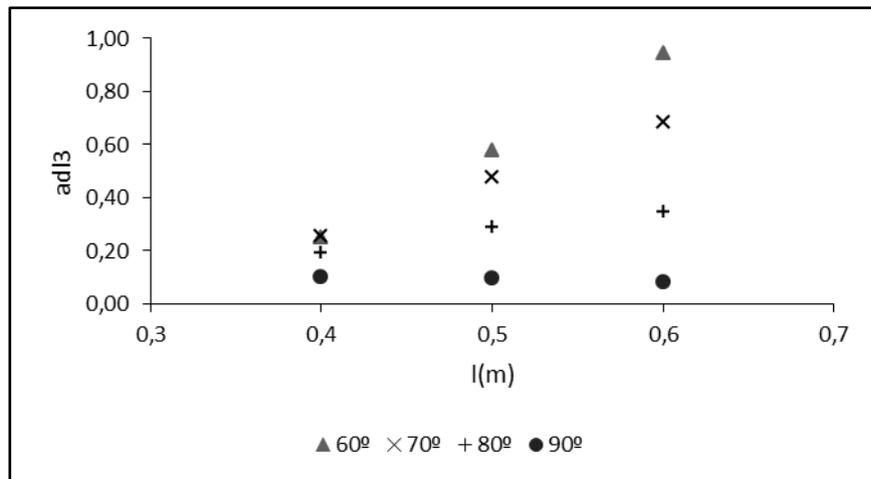


Figura 11. Variación de $adl3$ para distintas combinaciones de l y θ . Alternativa B), diámetros de tubo (d_t) = 0,05m.

Según las relaciones adimensionales (figuras 9-11), la configuración óptima es $\theta=60^\circ$ $l=0,6m$. El porcentaje de aprovechamiento superficial para este caso es del 38%. Esto significa que menos del 50% de la superficie incorporada tendrá un flujo desarrollado.

Para mejorar el porcentaje de aprovechamiento superficial se propone reducir el diámetro de los tubos a 0,4m.

Para tubos de 0,4m de diámetro el análisis derivado del cálculo de las relaciones adimensionales propuestas no se modifica, y la alternativa $\theta=60^\circ$ $l=0,6m$ sigue siendo la óptima. Los adl que resultan para esta alternativa son: $adl_1=1,27$, $adl_2=5,12$, $adl_3=2,72$, el número de tubos (N) es 386 y $Re=60$. El porcentaje de aprovechamiento superficial para este caso es del 60%, mejorando significativamente.

4.1.3 Diseño óptimo

En todas las configuraciones y alternativas evaluadas, las cargas superficiales están dentro de los valores normales reportados (Martinez Lozano, 2011).

Se obtuvieron para las distintas alternativas (A y B) 2 configuraciones óptimas de ángulo de inclinación y largo para caños de 0,05m de diámetro:

A) $\theta=70^\circ$ $l=0,5m$

B) $\theta=60^\circ$ $l=0,6m$

Además se evaluó el efecto en de la reducción del diámetro de tubo (0,04 m) para mejorar la eficiencia de la posibilidad B (figura 12).

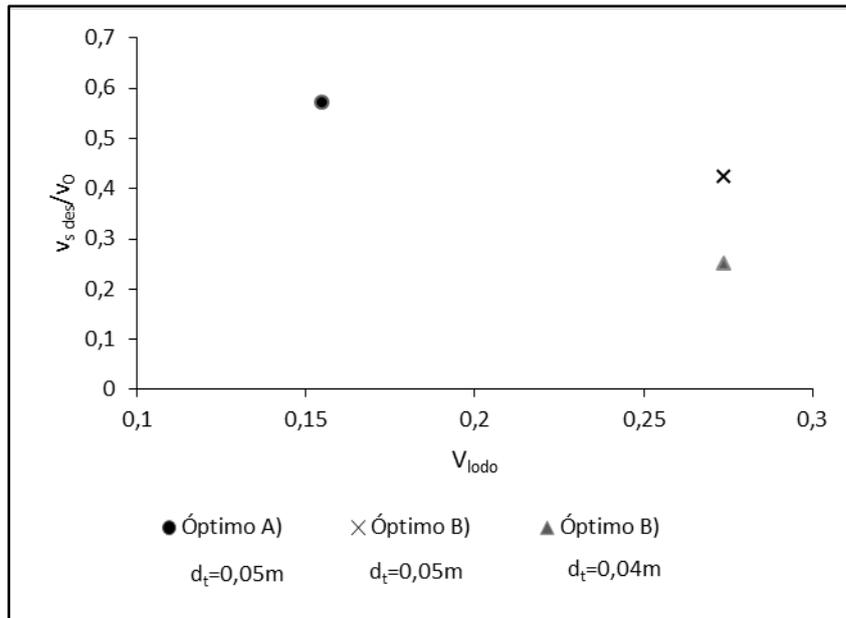


Figura 12. Comparación de las variables de diseño para las configuraciones óptimas seleccionadas para cada alternativa (A y B). La configuración óptima para la alternativa A) es: 70° , 0,5m; para la alternativa B): 60° , 0,6m, θ y l respectivamente. Los diámetros de tubo (d_t) utilizados son 0,05m y 0,04m (solo en B).

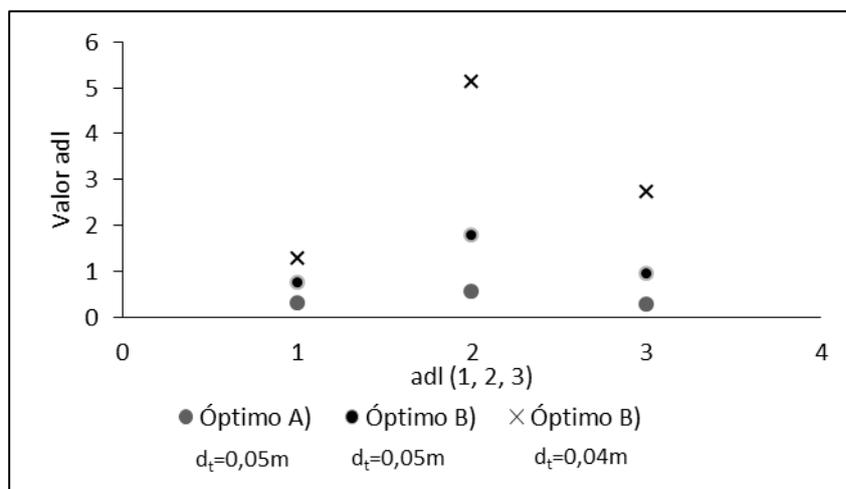


Figura 13. Comparación de los adl para las configuraciones óptimas seleccionadas para cada alternativa de colocación de modulo laminar (A y B). La configuración óptima para la alternativa A) es: 70° , 0,5m; para la alternativa B): 60° , 0,6m, θ y l respectivamente. Los diámetros de tubo (d_t) utilizados son 0,05m y 0,04m (solo en B).

En las figuras 12 y 13 se observa que entre la posibilidad A) y B), comparando a igual diámetro de tubo (0,05m) la posibilidad B) es la que optimiza las variables de diseño. Por otro lado, para esta posibilidad la reducción del diámetro de tubo (0,04m) mejora los parámetros de diseño e incrementa el porcentaje de aprovechamiento superficial.

4.2 Módulos mixtos

Otra alternativa de diseño es la combinación de diferentes diámetros de tubos, colocados en unidades combinadas. Esta alternativa permite reducir el número de unidades tubulares al número de tubos de diámetro mayor seleccionado. Se evaluó una combinación de módulos mixtos, 3 tubos (0,100m, 0,06m y 0,0254m). Se selecciona la alternativa B como modo de inclinación óptimo y un largo de tubo de 0,6m de acuerdo a los resultados obtenidos en módulos simples. El número de unidades (N) está determinado por los tubos de mayor diámetro, en este caso $N = 52$. La forma disposición de los tubos en las unidades se muestra en la figura 14.

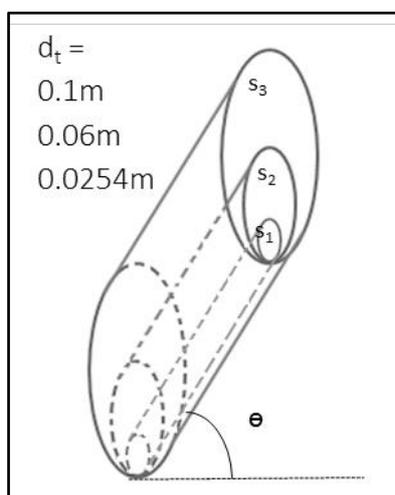


Figura 14. Posibilidad de disposición de tubos en unidades modulares mixtas. Diámetro de tubos (d_t) usados: 0,1m, 0,06m y 0,0254m. s_3 , s_2 , s_1 corresponden a las secciones de flujo señaladas y θ es el ángulo de inclinación.

4.2.1 Distribución de flujos en las secciones

El flujo en las distintas secciones se distribuye en función de la equivalencia en la pérdida de carga en cada sección de flujo.

De acuerdo a la ecuación de Darcy-Weisbach (1875), siendo el factor de fricción para flujo laminar $f=64/Re$, se puede determinar la distribución de flujo en las distintas secciones. De la igualación de pérdidas de carga (Ec. 12) por las secciones de flujo se puede determinar las características fluidodinámicas en cada sección (tabla 6).

$$h_i = q_i/d_i^4 = q_{i+1}/d_{i+1}^4 = h_{i+1} \quad \text{Ec. 12}$$

	d_t (m)	q (m ³ /s)	Re	Γ (m)
Sección 1	0,0400	0,5582	64,9	0,2596
Sección 2	0,0346	0,3125	68,1	0,2355
Sección 3	0,0254	0,0908	66,5	0,1688

Tabla 6. Diámetros de las secciones de flujo, distribución de caudales según ec. 12 y características fluidodinámicas (Re, y Γ (longitud de flujo transicional)). Alternativa B), módulo mixto.

4.2.2 Determinación de ángulo óptimo de inclinación

Se repite el procedimiento realizado para la determinación de configuraciones óptimas en módulos simples, en este caso para determinar el ángulo de inclinación (θ) óptimo para un módulo mixto con unidades de 0,6m de largo (l) (figura 14).

θ (°)	l (m)	Γ (m)	l_{des} (m)	v_s (m/s)	v_s/v_0	$v_{s des}$ (m/s)	$v_{s des}/v_0$	V_{lod} (m ³)	V_{sed} (m ³)
Sección 1									
60	0,6	0,26	0,34	0,00029	0,16	0,00048	0,26	0,27	0,46
70	0,6	0,25	0,35	0,00039	0,22	0,00059	0,34	0,23	0,50
80	0,6	0,22	0,38	0,00058	0,37	0,00080	0,51	0,21	0,53
90	0,6	0,20	0,40	0,00189	1,33	0,00189	1,33	0,20	0,53
Sección 2									
60	0,6	0,24	0,36	0,00014	0,14	0,00022	0,25	0,27	0,46
70	0,6	0,22	0,38	0,00019	0,19	0,00028	0,24	0,23	0,50
80	0,6	0,20	0,40	0,00029	0,33	0,00039	0,23	0,21	0,53
90	0,6	0,18	0,42	0,00106	1,33	0,00106	0,22	0,20	0,53
Sección 3									
60	0,6	0,17	0,43	0,00003	0,10	0,00004	0,21	0,27	0,46
70	0,6	0,16	0,44	0,00004	0,15	0,00006	0,21	0,23	0,50
80	0,6	0,14	0,46	0,00007	0,26	0,00008	0,20	0,21	0,53
90	0,6	0,13	0,47	0,00031	1,33	0,00031	0,20	0,20	0,53

Tabla 7. Resultados de variables características del diseño de un sedimentador laminar, para distintos ángulos de inclinación (θ), y longitudes de tubo (l) en las distintas secciones de flujo. Módulo mixto, longitud de tubos (l) = 0,6m.

θ (°)	adl1	adl2	adl3
Sección 1			
60	0,61	1,20	0,64
70	0,43	0,68	0,39
80	0,28	0,33	0,20
90	0,12	0,06	0,04
Sección 2			
60	1,31	5,47	2,91
70	0,90	2,99	1,73
80	0,58	1,38	0,83
90	0,21	0,18	0,11
Sección 3			
60	6,89	150,86	80,21
70	4,55	76,95	44,39
80	2,73	30,84	18,65
90	0,71	2,16	1,33

Tabla 8. Variación de los adl (1, 2 y 3) para las distintas secciones de flujo y distintos ángulos θ . Módulo mixto, $l=0,6m$.

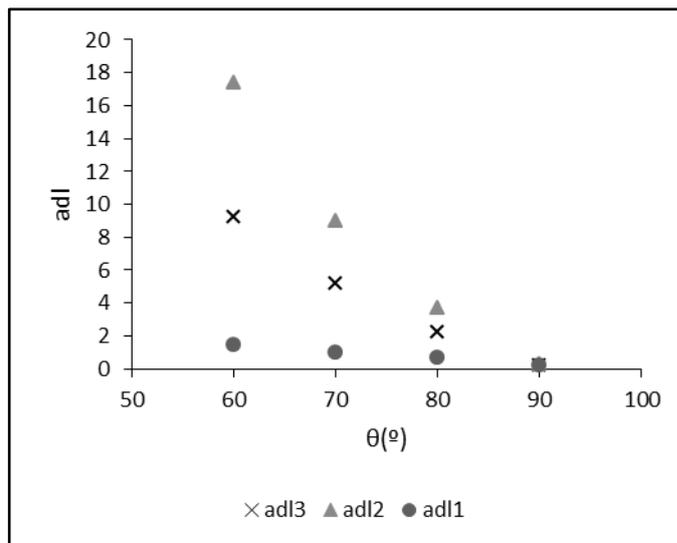


Figura 15. Variación las relaciones adimensionales, adl (1,2 y 3) para distintos ángulos de inclinación (θ). Módulo mixto, largo de tubo (l) = 0,6m.

4.3 Selección de alternativa

4.3.1 Eficiencia en separación

Para seleccionar la alternativa más adecuada, se compara la eficiencia de sedimentación para cada configuración óptima encontrada. En la figura 16 se relacionan las dos variables consideradas para el diseño, y que determinan la capacidad de remoción de partículas pequeñas y de almacenamiento de lodos ($v_{s,des}$ y V_{lod}). Se observa que la alternativa mixta aumentaría la capacidad de

separación de partículas más pequeñas respecto de los módulos de tubos de 0,04m, a un volumen de lodo constante. De la comparación de los adl (figura 17) también surge que la alternativa mixta sería la más eficiente para la sedimentación de partículas más pequeñas y con mayor capacidad de almacenamiento de lodos.

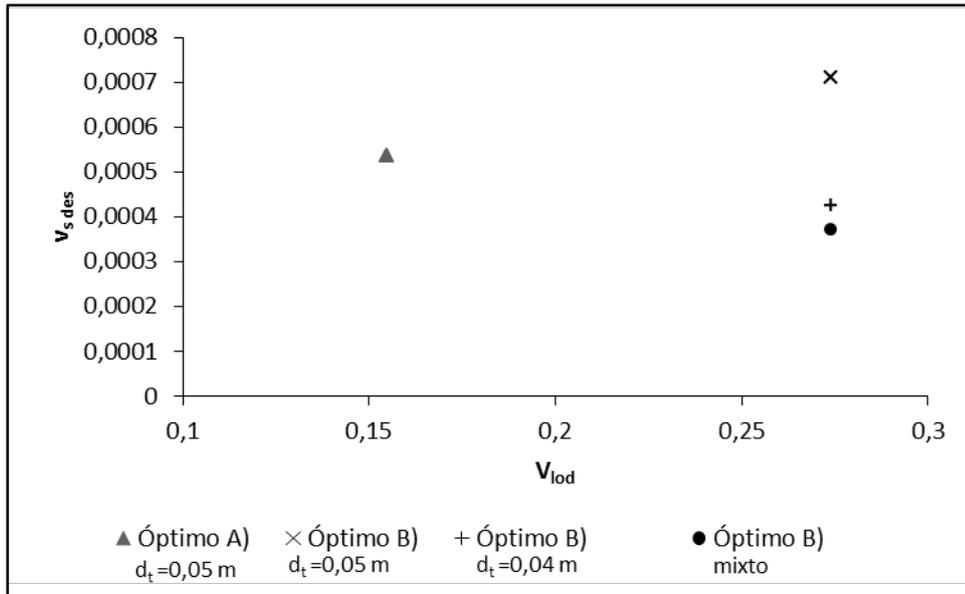


Figura 16. Comparación de variables de diseño ($v_{s, des}$ y V_{lod}) para selección de alternativa óptima.

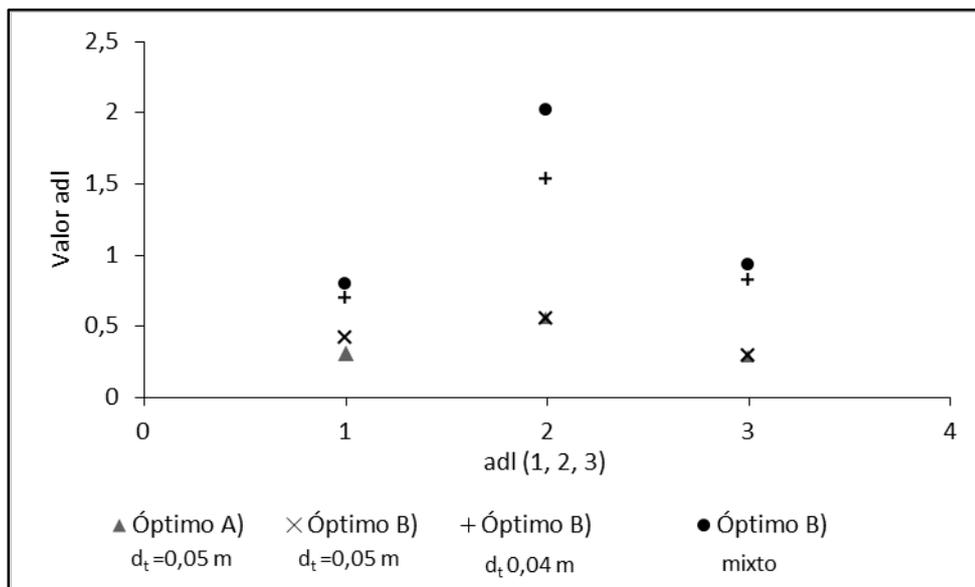


Figura 17. Comparación de adl (1,2 y 3) para selección de alternativa óptima.

4.3.2 Análisis de costo

Otra de las variables relevantes para la selección de la alternativa adecuada es el costo, en materiales y trabajo. Los metros de caño necesarios constituye el principal componente de los costos de materiales. Además está el trabajo de colocación que se incrementa en la medida que aumenta el número de caños, y la complejidad de las unidades (mixtas).

Los costos de cada alternativa óptima, sin considerar el trabajo, se resumen en la tabla 9. Se observa que no hay diferencias significativas en el costo de materiales para las distintas alternativas. El costo de trabajo resulta difícil determinar. Una de las instancias claves es la colocación de tubos, y en este caso la alternativa A es la más simple, ya que los mismos se colocan en paralelo al tanque. El número de unidades es un factor clave en la facilidad constructiva, por lo que la alternativa B) mixta presenta ventajas. En este caso se suma la tarea de construir las unidades mixtas.

	N unidades	Costo tubos (Octubre 2015) (\$)
Óptimo A) $d_t = 0,05$ m	345	1293,75
Óptimo B) $d_t = 0,05$ m	308	1386
Óptimo B) $d_t = 0,04$ m	386	1737
Óptimo B) Míxto	52	1518,4

Tabla 9. Comparación de costo en materiales para construcción de modulo.

Es claro que el análisis de costos no aporta diferencias relevantes para seleccionar alguna de las alternativas, los costos en general son similares. Por lo tanto nos focalizamos principalmente en la eficiencia de sedimentación. De los resultados obtenidos de la comparación de los adl (figura 17) se desprende que la alternativa adecuada para la construcción de un decantador laminar a partir de un tanque de agua domiciliario de 1000 L es la B) mixto: tanque vertical y unidades mixtas (0.1m, 0,06m y 0,0254m) de 60cm de largo, inclinados a 60°.

4.3.3 Mejoramiento de alimentación

Del diseño propuesto en el capítulo 3 se observa que la alimentación al decantador supera ampliamente los gradientes de velocidad recomendados

(menores a 20 s^{-1}). Con el objetivo de mejorar la alimentación se propuso incorporar una expansión a caño de 110 mm, y dividir el caudal en 2 mediante una T en la alimentación (ver Anexo 2).

	Mezcla alimentación decantador inicial	Mezcla alimentación decantador modificada
Q (L/min)	G (s^{-1})	G (s^{-1})
10	439	7
30	2283	36
50	4912	77
100	13893	219

Tabla 10. Gradientes de velocidad (G) para distintas alimentaciones al decantador. Alternativa inicial probada (ver capítulo 3), y alternativa modificada para reducir gradiente de velocidad (G (s^{-1})).

4.3.4 Ensayo corto de prueba de decantador laminar

Se realizan 2 ensayos de 70 minutos, a dosis de FeCl_3 entre $14,7 \text{ mgFe/L}$ y $18,2 \text{ mgFe/L}$, y entre $1,17 \text{ mg/L}$ y $2,2 \text{ mg/L}$ de floculante polimérico aniónico, y un caudal (Q) de $29,6 \text{ L/min}$ ($t_{\text{recid}}=28,7 \text{ min}$). Se considera que el tiempo de residencia en el decantador es comparable con los ensayos realizados con el decantador convencional ($22,7\text{-}28,8 \text{ min}$)

La remoción de turbidez, volumen de lodo y fósforo en el decantador se muestran en la figura 18.

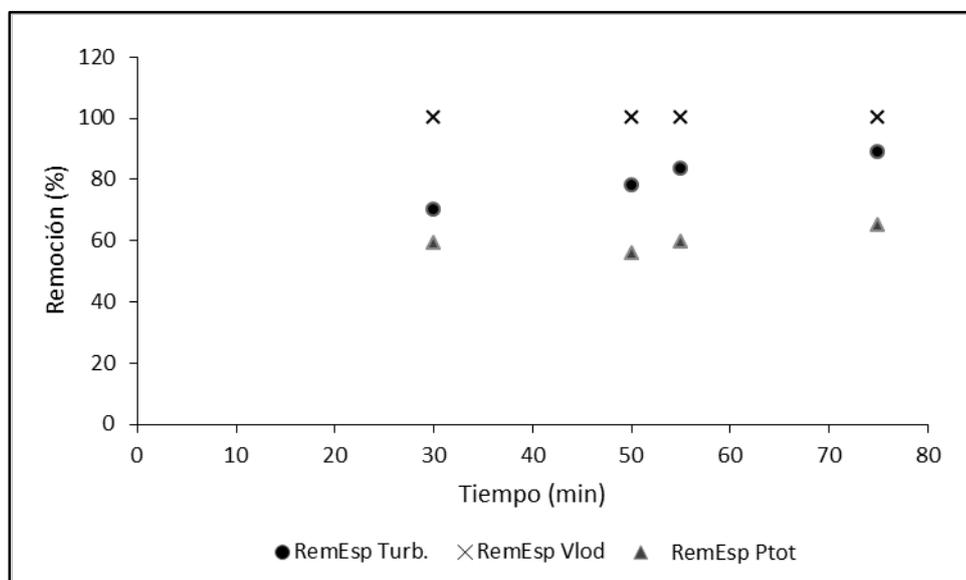


Figura 18. Evolución temporal de la remoción específica (RemEsp) de turbidez, volumen de lodo y remoción acumulada (RemEsp) de fósforo total.

Respecto de los porcentajes de remoción obtenidos con el decantador convencional, se logra un incremento significativo en la remoción del 31% para el fósforo total, y un 31,4% y 36,7% para la remoción de turbidez y volumen de lodo (test de t de student, $p < 0,05$). Esto implica que la turbidez a la salida del decantador laminar a los 70 minutos fue de 5,7 NTU, con un volumen de lodo de 0 ml/L y una concentración de fósforo por debajo de las 60 ppb P-PO₄ (figura 19).

La eficiencia del funcionamiento del sedimentador laminar se profundiza en el capítulo 5.

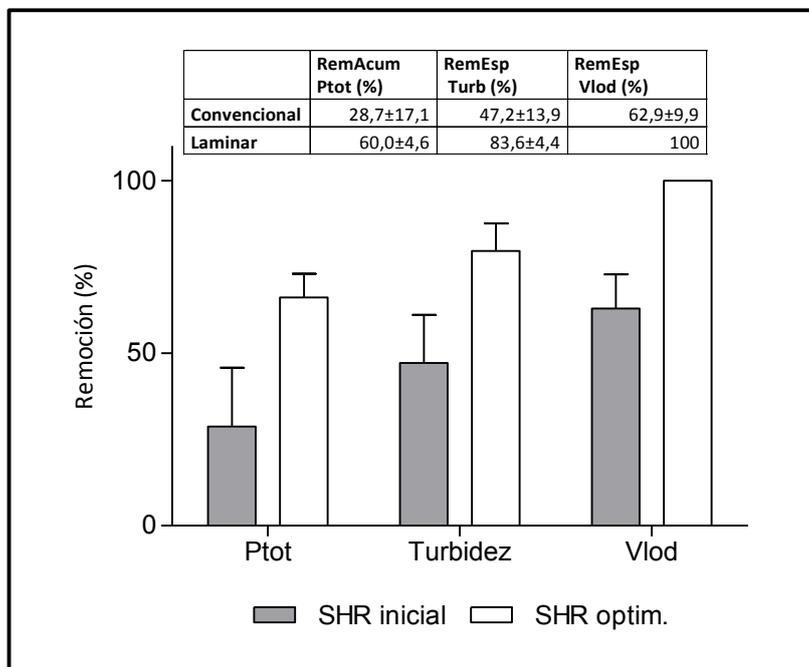


Figura 19. Comparación entre los porcentajes de remoción alcanzados por el sedimentador convencional (ver capítulo 3), (valores \pm ED, $n \geq 6$) y laminar ($n=3$). Los valores corresponden a tiempos de ensayo superiores a los 45 min.

5. Optimización de filtros

De las observaciones realizadas durante los ensayos del capítulo 3, se propone que una de las alternativas de mejoramiento de los filtros se basa en potenciar otros mecanismos de filtración alternativos al cernido que gobierna la filtración superficial en la malla seleccionada. Una de las posibilidades es incrementar la capacidad de retención de los flóculos por adhesión (contacto) incrementando a su vez la capacidad de almacenamiento de flóculos.

Los filtros a modificar, son filtros de malla superficial, se saturan fácilmente, más rápido aún con un funcionamiento deficiente del decantador (capítulo 3). La superficie de filtración y acumulación de lodos se limita a las capas superficiales de la malla. Para el SHR es necesario un funcionamiento continuo de los filtros, de manera similar a un decantador, donde los sólidos retenidos no son una barrera para el flujo, y además constituyen superficies de retención/ crecimiento de flóculos por contacto.

En la figura 20 se muestra un esquema de los filtros modificados. El aporte del filtrado por malla es limitado, y no alcanza al caudal necesario. En funcionamiento en continuo del SHR los filtros deben garantizar carreras de filtración del orden de días, para facilitar las tareas de operación y limpieza. Por lo tanto, es necesario incorporar salidas de líquido que no se vean limitadas por acumulación de lodos. El lugar natural para salidas, en procesos con estas características, es la zona de sobrenadante, limitando el nivel al que asciende el agua en las bolsas. Por otro lado, para potenciar la adhesión y el contacto, y evitar que los flóculos no alcancen la salida se incorpora una barrera de un material expandido, de baja densidad y con alta superficie de contacto por unidad de volumen. Con estas características se seleccionó el vellón comercial. Esto permite además favorecer la acumulación de flóculos en profundidad, y no solo en la superficie de la malla o en el fondo.

La barrera de contacto no implica una restricción al flujo, sino simplemente una conducción por canales que no se obstruyen por acumulación de flóculos. Es decir que la carrera de filtración no se ve limitada por la saturación del vellón.

Los filtros son alimentados por el fondo. El flujo circula de manera ascendente, manteniendo el vellón suspendido, el cuál es retenido por una malla plástica para que evitar que tape los orificios de salida (figura 19). La circulación ascendente limita la compactación del vellón, que por acumulación de flóculos incrementa significativamente su densidad.

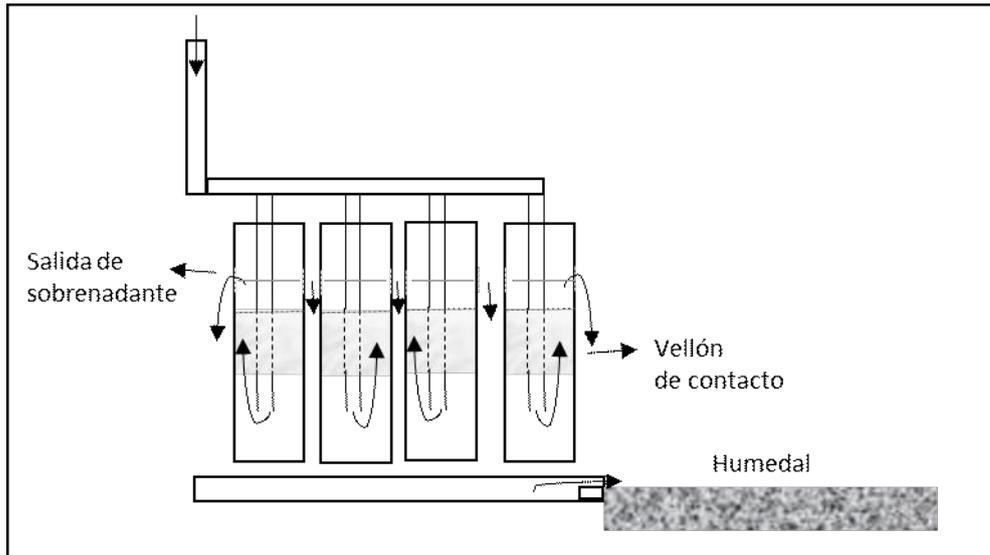


Figura 20. Filtros modificados. Incorporación de vellón de contacto y salida por sobrenadante.

La eficiencia de los filtros modificados se muestra en el capítulo 5.

6. Conclusiones

Una de las principales conclusiones del capítulo es que es posible realizar una optimización de la sedimentación a partir de un decantador convencional en base a un tanque de agua de uso domiciliario, tomando como base conceptual y tecnológica los modelos y sistemas desarrollados en tecnología de sedimentadores, adecuando los criterios a las posibilidades constructivas y materiales disponibles. Se logró el diseño y la construcción de un decantador laminar minimizando costos, y mejorando la eficiencia de remoción de lodos significativamente, resultando para turbidez, volumen de lodos y fósforo entre un 36% y 37% mayor.

La propuesta de relaciones adimensionales que asocien las variables específicas del sistema a optimizar puede ser una metodología válida para la optimización teórica de sistemas no estandarizados. Esta metodología permite cuantificar criterios integrales, y seleccionar entre diferentes alternativas. Las relaciones adimensionales a proponer pueden ser más de 3. Sin embargo la mayoría de las alternativas óptimas seleccionadas maximizan las 3 relaciones propuestas (adl_1 , adl_2 y adl_3). Esto implica que para invertir el resultado son necesarias al menos 3 relaciones más que respondan de manera inversa (en un total de 6 relaciones adimensionales).

Capítulo 5

Implementación del SHR en la laguna del zoológico de La Plata

De las alternativas presentadas en el capítulo 1 para abordar la problemática de eutrofización de cuerpos de agua, la única propuesta similar al SHR es la patente desarrollada para tratar lagos de agua profunda mediante tecnologías de coagulación/floculación (Keil, 1993). Esta tecnología, que consiste en una plataforma que flota en lo más profundo del lago, tiene como objetivo remover fósforo y favorecer la ruptura de la estratificación. Ya señalamos las limitaciones de escala que puede tener este sistema en lagos profundos, la dificultad de operación y gestión de lodos en una plataforma flotante. Tampoco se identificaron en la bibliografía antecedentes de implementación de la tecnología mencionada. En el presente capítulo se desarrolla una experiencia de implementación del SHR en la laguna del Zoológico de La Plata, constituyéndose en una de las primeras experiencias de aplicación de un Sistema Hídrico Renal de rehabilitación/recuperación de lagunas pampeanas mediante sistemas tecnológicos de coagulación/floculación.

La selección de tecnologías tradicionales, conocidas, permitió avanzar con cierta rapidez a una implementación efectiva del SHR. El desarrollo se asentó principalmente sobre criterios de factibilidad constructiva y aplicabilidad, basándose en la flexibilidad y adaptabilidad propia de la diversidad de técnicas y unidades tecnológicas de coagulación/floculación. Se seleccionan unidades de operación económicas y diversas, poco específicas, y una estrategia de desarrollo basada en el proceso de optimización activo definido en el capítulo 3, sobre las necesidades y potencialidades surgidas de la práctica. La incorporación de más de una unidad de retención de lodos, y en particular del humedal de alto flujo, garantizaría un buen funcionamiento global y la seguridad ambiental necesaria para evitar cualquier impacto en la laguna.

Como referencia para evaluar la calidad de agua de salida del sistema en comparación con otros sistemas tecnológicos similares (potabilización de agua) se considera para turbidez valores menores a las 5 NTU (EPA, 2000; OMS, 1996; Health and Welfare Canadá, 1978). Para el fósforo total a la salida del sistema, una referencia centrada en la mitigación de florecimientos cianobacterianos determina que es necesario bajar la concentración de fósforo a valores por debajo de 30- 50 ppb P-PO₄ (Cooke, 1993). Estudios específicos en lagunas pampeanas determinan que la mayoría de las lagunas pampeanas menos impactadas, en estado claro, tienen concentraciones de fósforo total menores a 100 ppb P-PO₄ (Quirós et al., 2002b).

Antes de realizar cualquier acción remediativa en un cuerpo de agua eutrofizado, es necesario realizar una serie de estudios previos a fin de diagnosticar precisamente la problemática, y determinar las estrategias y metodologías para abordarla. Estos estudios requieren de un monitoreo continuo de al menos un año antes de intervenir el cuerpo de agua (Björk, 2010). La gestión de recursos hídricos precisa el conocimiento de las condiciones actuales, tendencias a corto y largo plazo asociadas a la naturaleza del cuerpo de agua, y hechos significativos que lo hayan alterado (sequías, inundaciones, incendios, etc.), (Smol, 1992). Como parte de los estudios previos en una laguna eutrofizada, es clave identificar los ingresos de nutrientes. Además de los parámetros fisicoquímicos de calidad de agua, es necesario determinar biomasa, fitoplancton,

identificar cobertura vegetal, comunidades zooplanctónicas y de peces (Mazzeo, et al. 2002).

El estudio que aquí se presenta se focaliza en los aspectos fisicoquímicos y ópticos (turbidez principalmente). En el capítulo 1, en base a un amplio marco teórico se identifica a la turbidez como una de las variables claves que sintetizan el conjunto de factores causales de la eutrofización en lagunas pampeanas. También queda claro de las distintas experiencias citadas que la acumulación de nutrientes, y en particular fósforo, es un denominador común de la problemática de eutrofización en todos los lagos y lagunas del mundo. Por lo tanto, a pesar de las características propias de cada ambiente, la eliminación de fósforo es una medida común necesaria. Sin embargo, la rehabilitación/recuperación de una laguna eutrofizada es un proceso que involucra no solo la remoción de nutrientes, sino que es necesario devolverle al sistema acuático las capacidades ecológicas que permitan equilibrarse en estados tróficos menores. Es decir, modificar las condiciones abióticas para la regeneración biótica, donde sí son más relevantes las características ecológicas específicas de cada ecosistema acuático, las especies y comunidades presentes, las que deberían reinsertarse, y los niveles normales de nutrientes (ver Capítulo 1).

De las características hidrológicas generales de un cuerpo de agua, un informe realizado por el Ministerio de Agricultura del Gobierno de Chile, identifica que la principal relación existente entre los procesos físicos y respuesta químicas y biológicas de un lago o embalse, es el tiempo de retención. Este parámetro da cuenta del tiempo medio que el agua está dentro del cuerpo de agua. Según estos estudios si el tiempo de retención es mayor a 15 días la dinámica química y biológica, está gobernada principalmente por procesos internos y se expresa en la producción primaria, caso contrario el cuerpo de agua estaría gobernado por las características de los afluentes. (Servicio Agrícola y Ganadero-Centro de Ecología Aplicada, 2007). Estudios han determinado que en las lagunas claras, con bajas concentraciones de nutrientes las comunidades algales adheridas, podrían dominar la producción sobre el fitoplancton (Liboriussen y Jeppesen, 2003).

Por otro lado, la forma del lago es uno de los determinantes más generales de la productividad biológica de un lago, junto a los usos de la cuenca de drenaje y el clima. Las cubetas de las lagunas pampeanas, permanentes o temporarias, en su

estado no conectado presentan una forma elipsoidal. Además tienen una relación entre la profundidad máxima y la media aproximadamente constante, de forma que la profundidad media es un 0,7 de la profundidad máxima (Quirós, 2004).

La penetración de la luz en la columna de agua (profundidad fótica, turbidez), en relación a la profundidad, determina la posibilidad de desarrollo de la macrófita arraigada, factor clave en la estabilidad de una laguna en estados claros (Scheffer, et al. 1993). Por este motivo, uno de los parámetros utilizados por los distintos estudios limnológicos para distinguir entre lagunas pampeanas claras y turbias es la relación entre la profundidad de la zona fótica y la profundidad media (Z_f/Z_m) (Reynolds & Walsby, 1975; Quirós, et al. 2002b). Se ha determinado que las lagunas más claras suelen tener una amplia superficie con cubierta vegetal arraigada a los sedimentos, y otro porcentaje con macrófita sumergida y algas fijas en sedimento (Kalff, 2002), (Mazzeo, et al. 2009).

Un estudio realizado por Sosnovsky y Quirós (2006) en lagunas pampeanas pequeñas indica que las lagunas más transparentes (profundidad de zona fótica mayor a 0,6m) en general, se encontraron dominadas por la macrófita, y en relación a las más turbias no presentaron diferencias significativas en los niveles de fósforo (Sosnovsky y Quirós, 2006), acordando con el roll central de la macrófita propuesto por Scheffer, et al. (1993). En el estudio de Sosnovsky y Quirós (2006) en 7 pequeñas lagunas pampeanas se reportaron los más altos niveles de nutrientes en aguas naturales. Estos niveles suelen hallarse en lagos someros con drenajes impactados por la agricultura (Jeppesen, et al. 1997).

En pequeñas lagunas pampeanas, la concentración de fósforo es más sensible al efecto dilutivo producido por las lluvias, y debido a su pequeña superficie estas fluctuaciones serían más intensas e imprevisibles que en cuerpos de agua de mayor tamaño (Sosnovsky y Quirós, 2006). Durante la estación estival, la carga interna de fósforo se acentúa (Sas, 1989; Jeppesen et al. 1991). Este proceso coincide con un aumento de la tasa de mineralización en los sedimentos y un balance hídrico negativo característico de estos meses, que incrementa las concentraciones de nutrientes (Sosnovsky y Quirós, 2006). Otros estudios afirman que la carga interna puede ser altamente variable tanto estacionalmente como interanualmente (Golterman 1995; Calzada-Bujak *et al.* 2001). Por otro lado el fósforo incorporado en el protoplasma celular puede dar lugar a un descenso

notable en la concentración del fósforo disuelto en la masa de agua (Redfield, et al., 1963).

Como ya se profundizó, la concentración de fósforo total (P_{tot}) ha sido tradicionalmente empleada como índice de la calidad del agua y del estado trófico de los ecosistemas acuáticos. La cantidad de P_{tot} en la columna de agua depende de los aportes externos al sistema (carga externa), de la exportación a través de los efluentes, de los procesos de sedimentación y de los de liberación desde los sedimentos (carga interna). La identificación y cuantificación de la carga externa e interna de P al sistema es una de las bases para evaluar sistemas de gestión y recuperación de un humedal. A diferencia de la carga externa, la cuantificación de la carga interna es más dificultosa (de Vicente & Cruz-Pizarro 2003).

La carga interna es uno de los mecanismos más importantes en la eutrofización de lagos someros, y la macrófita un factor clave para reducirla (Wu & Hua, 2014). Son muchos los autores que coinciden en que el viento es el factor predominante de la resuspensión de los sedimentos en aguas someras (Dhamotharan et al. 1981; Douglas & Rippey 2000). Además los mecanismos de resuspensión pueden estar asociados a factores externos, como la bioturbación, provocada principalmente por las actividades de la avifauna y, en algunos casos, también se puede generar por la ictiofauna (Kadlec & Wallace, 2009; Søndergaard et al., 1992).

Los objetivos del presente capítulo son:

Demostrar que unidades desarrolladas sobre la base exclusiva de la factibilidad constructiva y aplicabilidad, que involucran la refuncionalización de materiales comúnmente destinados a otros usos, permite alcanzar los mismos objetivos que modelos de plantas de coagulación/floculación estandarizados o patentados, de mayor costo constructivo, operativo y de mantenimiento.

Garantizar la continuidad de su funcionamiento durante tiempos que adquieran sentido para el proceso de recuperación de una laguna pampeana, al menor costo operativo. Para el caso propuesto se propone garantizar un funcionamiento continuo durante al menos 30 días, las 24 horas del día.

Identificar cambios en la laguna (locales y/o globales) en las variables principales modificadas por el SHR: fósforo total, turbidez y pH.

La hipótesis es que es posible mantener funcionando el SHR propuesto durante tiempos que adquieren sentido para un proceso de recuperación de lagunas, y lograr impactar positivamente las condiciones abióticas de la laguna. Es necesario para esto revertir una relación desfavorable entre ingresos y egresos, o lograr impactar favorablemente zonas localizadas, que permitan desarrollar nichos ecológicos de recuperación.

1 Metodología

1.1 Monitoreo continuo

Se realiza un monitoreo continuo durante casi 2 años, desde febrero de 2015 hasta Diciembre 2016. En este periodo se realiza una línea de base para evaluar el efecto del funcionamiento continuo del sistema durante 37 días entre Octubre y Diciembre del 2016. Se toman muestras principalmente en 3 puntos de la laguna, identificados como: orilla 1 (salida del SHR), puente (centro de la laguna y toma del SHR), orilla 2 (orilla opuesta al SHR y salida de laguna) (figura 1). Se incorporan adicionalmente otros puntos para el monitoreo (mirador), y muestras de los afluentes identificados para el balance de fósforo y la salida del SHR en el transcurso del ensayo. Las muestras son tomadas a aproximadamente 2 metros del borde, en el caso de las orillas, evitando la resuspensión de sedimentos. Se determinan parámetros Insitu 3 veces por semana mediante medidas con multiparamétrico, pH, conductividad, sólidos totales disueltos (STD), Oxígeno Disuelto, temperatura. En laboratorio se determinan los siguientes parámetros fisicoquímicos: fósforo total y reactivo soluble (SM, 4500-P), DQO (SM, 5220), turbidez, cloruros (SM, 4500-Cl). Adicionalmente se incorporaron medidas de DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno), nitrógeno total kjeldhal (NTK) (SM, 4500-N), Hierro Total (SM, 3111).

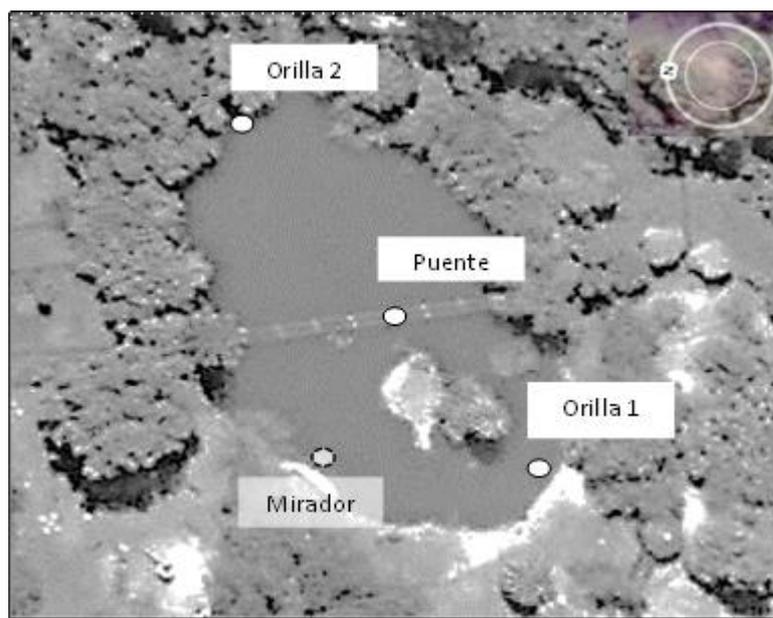


Figura 1. Puntos de muestreo de monitoreo continuo en la laguna del Zoológico de La Plata. El punto correspondiente al "Mirador" solo se monitorea en la última etapa de funcionamiento del SHR. Imagen satelital, obtenida de Google Earth, el 13/10/2014

1.2 Análisis hidrológico general y balance de fósforo

El análisis hidrológico consiste en la determinación morfométrica y batimétrica de la laguna, a fin de determinar la superficie, profundidad y volumen de agua.

1.2.1 Morfología

Se determinan los parámetros más relevantes de la morfología de una laguna, superficie (S_{lag}), volumen (V_L). El volumen nos permite determinar el tiempo de residencia de la laguna, y predecir en qué medida puede influir un caudal de tratamiento. Para determinar la superficie de la laguna se considera la forma elipsoidal que normalmente presentan las cubetas de las lagunas pampeanas (Quiros, 2004). También se considera de forma elipsoidal la isla, a fin de simplificar los cálculos.

Para delimitar la superficie elíptica que se ajusta a la laguna se determinó una franja costera aproximada. Para cada una de las áreas de interés (perímetro lagunar, e isla) se trazan dos elipses: una mayor que abarca toda el agua de la laguna (tierra para la isla), evitando que la línea de la elipse cruce el agua, y otra elipse inferior cuya línea no cruza la tierra (agua para la delimitación de la isla). En

función de estos perímetros, se determina una elipse intermedia que corresponde a la superficie considerada para la laguna e isla respectivamente.

La profundidad media se determina en base a una batimetría con vara graduada. Se realiza una sectorización por zonas de similares características mediante un reconocimiento visual que es propiciado por la baja profundidad y claridad de la laguna, se determinan las profundidades de cada sector, a fin de determinar una profundidad media (Z_{media}) como el promedio de las profundidades. Además se determina la profundidad máxima (Z_{max}) y la relación Z_{media}/ Z_{max} . El volumen de la laguna resulta del producto entre la profundidad media y la superficie de la laguna (ecuación 1).

$$V_L = S_{lag} * Z_{media} \quad \text{Ec. 1}$$

1.2.2 Balance de nutrientes

La concentración de fósforo total en un cuerpo de agua depende de los aportes externos, y de los procesos internos, que pueden conducir a que los sedimentos sean sumidero o fuente de fósforo, según el desplazamiento de los equilibrios en la interface sedimento-agua. El balance que determina la concentración de fósforo total en la columna de agua se expresa en la ecuación 2.

$$L_{int} = -L_{ext} \pm \Delta P_{tot} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde, L_{int} son los aportes por carga interna (sumidero o fuente), L_{ext} los aportes por carga externa, y ΔP_{tot} la variación de la concentración de fósforo total en la laguna para un periodo de tiempo determinado. Si $L_{int} < 0$ predominan los procesos de retención de P en los sedimentos, mientras que si $L_{int} > 0$ son los procesos de liberación de P_{tot} los que predominan.

Para cuantificar la carga externa (L_{ext}), se determinan los ingresos y egresos de fósforo a través de fuentes puntuales y difusas. Para las fuentes difusas se realizó una caracterización general de uso del suelo (cuenca de drenaje) para identificar los aportes difusos asociados en función de la tabla 1. Además se identifican los aportes producidos por los animales que habitan la laguna, aproximando el número de individuos por población. Para determinar si son relevantes los ingresos por deposición atmosférica se considera un coeficiente de deposición atmosférica de $0,43 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{año}^{-1}$ (Ryding y Rast 1992).

Uso de la cuenca	Fósforo total (g/m ² /año)	Nitrógeno total (g/m ² /año)
Urbano	0,1	0,5
Agrícola	0,05	0,5
Forestal	0,01	0,3

Tabla 1. Coeficientes de exportación en función de los usos de la tierra (Tomado de Salas & Martino (1990))

	Fósforo total (g/hab./año)	Nitrógeno total (g/hab./año)
Personas	1000	
Vacunos	7000	54750
Porcinos - Ovinos	3000	14600
Caballos	4500	18250
Patos y similares	300	474,5

Tabla 2. Aportes de fósforo y nitrógeno total aportado por habitante (persona o animal) (Tomado de Salas & Martino (1990))

La superficie de suelo correspondiente a cada uso se sectoriza en función de límites físicos precisos (alambrados, paredones) que suponen un bloqueo al escurrimiento.

Los ingresos y egresos puntuales se cuantifican por medida y estimaciones de caudal y determinaciones analíticas del mismo modo que las muestras de monitoreo (2.1).

1.3 Aspectos ecológicos generales

Se identifican de modo general las comunidades vegetales, y animales de relevancia y abundancia en la laguna. De las especies vegetales son relevantes las macrófitas acuáticas, y la vegetación costera no precisamente acuática. Además se identifican las principales comunidades de macroinvertebrados, en 2 puntos con características diferentes en relación al uso del suelo y los bordes (Orilla 1 y 2, ver figura 1).

Adicionalmente se realiza una clasificación del estado ecológico de la laguna (turbio o claro) en base a los datos recabados por Quiros (2002b) a partir del estudio de 36 lagunas pampeanas.

1.4 Ensayo de funcionamiento continuo del SHR

Se realiza durante 37 días un ensayo en continuo con el SHR instalado en la laguna del zoológico. El mismo consiste en la operación y seguimiento del sistema que permanece encendido las 24 horas del día, y solo se para para realizar tareas de mantenimiento y modificaciones.

La operación del sistema involucra principalmente la preparación de reactivos y llenado de tarros dosificadores cuando así se requiera. Se usan soluciones de FeCl_3 de 26 g/L, y de floculante aniónico 5g/L. Los caudales de dosificación se determinan por disminución de nivel en tarro dosificador, y los caudales de la corriente tratada se miden en 2 puntos: a la salida del decantador (SD) y a la salida del humedal (SH); SH es a su vez la salida del sistema. Se evalúa el funcionamiento del decantador, filtro, humedal, tomando muestras a la entrada y salida de cada unidad, y determinando principalmente turbidez y volumen de lodos (SM, 2540 F). El funcionamiento del sistema se determina tomando muestras de la alimentación y la salida hacia la laguna. Cada muestra fue llevada al laboratorio y caracterizada en base a las variables relevantes.

Para el funcionamiento del decantador y filtros, se determinó volumen de lodos, fósforo total (SM, 4500 P), y turbidez (SM, 2130) principalmente.

Para evaluar el funcionamiento del sistema, se determina la evolución de la remoción respecto de la alimentación al sistema, o remoción acumulada (RemAcum), (Ec. 2).

$$\% \text{RemAcum} = (C_{\text{SU}} - C_{\text{AlimSHR}}) / C_{\text{AlimSHR}} * 100 \quad \text{Ec. 2}$$

Donde C_{SU} es la concentración/valor de la variable a la salida de la unidad. Cuando C_{SU} es la salida del humedal (salida del SHR) la remoción resultante es la total producida por el sistema (RemTotSHR), para la variable considerada. Principalmente se determinó la remoción de turbidez y fósforo total como variables relevantes a la salida del sistema y en la alimentación, las cuales fueron medidas en laboratorio.

Para evaluar el funcionamiento de cada unidad se define la remoción específica (RemEsp), (Ec. 3).

$$\% \text{RemEsp} = (C_{\text{SU}} - C_{\text{EU}}) / C_{\text{EU}} * 100. \quad \text{Ec.3}$$

Donde C_{EU} es la concentración a la entrada de la unidad.

Para determinar la distribución de lodos en el sistema, se define el porcentaje de distribución (%Distribución) como el porcentaje que representa lo acumulado en cada unidad respecto del total removido. El total removido se determina en relación a la alimentación o la entrada al decantador para el fósforo, y en relación a la entrada al decantador (ED) para la turbidez y volumen de lodos, ya que son variables mayormente incorporadas por la adición de coagulante y floculante.

$$\%Distribución = (C_{SU} - C_{EU}) / (C_{SU} - C_{AlimSHR}(C_{ED})) * 100. \quad \text{Ec. 4}$$

El efecto del sistema en la laguna se determina a partir del seguimiento de las variables monitoreadas (2.1), poniendo atención principal en la evolución de las variables en el centro de la laguna, y en la zona de vertido (efecto global, y local).

2. Resultados

2.1 Parámetros morfológicos relevantes

Se utilizó una imagen satelital, obtenida de Google Earth, el 13/10/2014.

La forma de la cubeta de la laguna se ajusta a la forma elipsoidal que normalmente tienen las lagunas pampeanas (figura 2). Esto nos permite determinar fácilmente la superficie. Para determinar la superficie de la laguna se ajusta una elipse sobre la línea de costa en base a la metodología correspondiente.

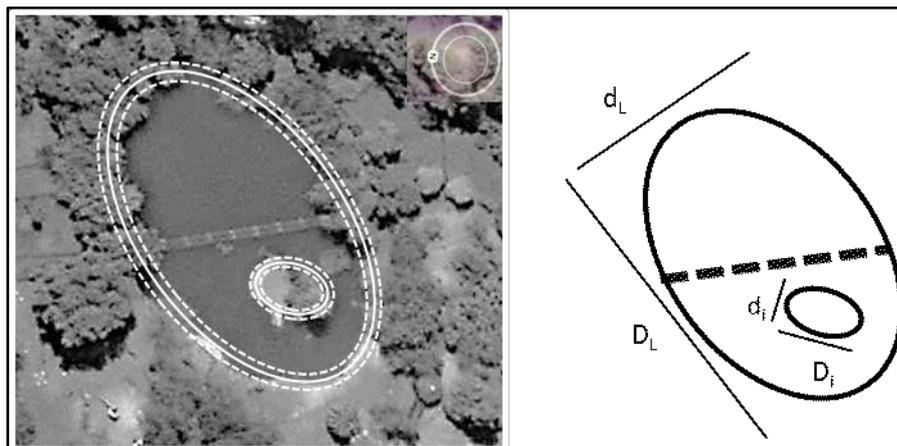


Figura 2. Geometrización elipsoidal de la laguna para determinación de superficie.

La superficie de ambas elipses medias (perímetro lagunar e isla) se definen como:

$$S_L = D_L * d_L * \pi / 4 \quad \text{Ec. 5}$$

$$s_i = D_i * d_i * \pi / 4 \quad \text{Ec. 6}$$

$$S_{lag} = S_L - s_i \quad \text{Ec.7}$$

En función de la escala satelital y las herramientas métricas de Google Earth, las dimensiones de las elipses son:

$$D_L = 84,0 \text{ m}, \quad d_L = 51,9 \text{ m}$$

$$D_i = 19,1 \text{ m}, \quad d_i = 12 \text{ m}$$

En función de las ecuaciones 5,6 y 7, las superficies resultantes son:

$$S_L = 3421,6 \text{ m}^2$$

$$s_i = 180,0 \text{ m}^2$$

$$\mathbf{S_{lag} = 3241,6 \text{ m}^2}$$

Para determinar la profundidad media que nos permita calcular el volumen de agua de la laguna, se determina la profundidad de la laguna en distintos sectores distribuidos. Se seleccionan puntos de profundidad característica de cada uno de los sectores, esto es posible por la transparencia y baja profundidad de la laguna, lo cual permite identificar visualmente y aproximadamente profundidades características de cada área (figura 3). Además se midió la profundidad en la transecta intermedia del puente ferroviario, la zona de mayor profundidad identificada ($Z_{max} = 0,7\text{m}$). El puente divide con una precisión aceptable la laguna a la mitad, por lo tanto se toman 6 puntos por mitad. La profundidad media se determina como el promedio de las profundidades: $Z_{media} = 0,57\text{m}$.

En base a la superficie de la laguna calculada (S_{lag}) y la profundidad media (Z_{media}) el volumen es:

$$\mathbf{V_L = 1836,9 \text{ m}^3}$$

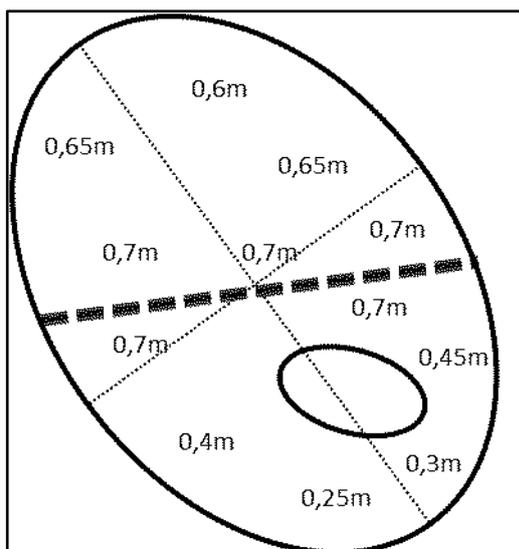


Figura 3. Batimetría de la laguna del Zoológico.

2.2 Balance de nutrientes

2.2.1 Ingresos y egresos puntuales

De los ingresos el más importante es una fuente puntual continua (afluente) que corresponde al escurrimiento y acumulación de agua de un sector lindero a la laguna, identificado como zona 2b (figura 5). Además hay 2 fuentes puntuales discontinuas, una corresponde a agua limpia (potable) de la descarga de un bebedero, y otra que corresponde a un desagüe pluvial que fue identificado en pocas oportunidades. Estos ingresos discontinuos no se consideran como aportes relevantes en comparación con el afluente continuo (figura 4).

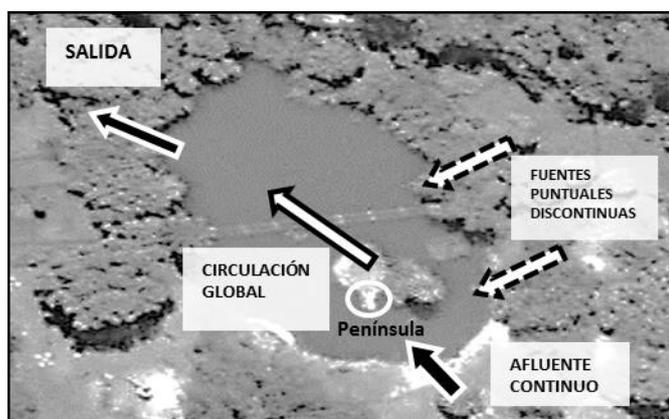


Figura 4. Ingresos y salidas puntuales. Se señala la acumulación sedimentaria producida por el afluente.

El efecto de la existencia del afluente como desagüe del escurrimiento de un sector (normalmente discontinuo) continuo a partir de mediados del 2016, se refleja en el crecimiento peninsular de la isla por acumulación de sedimento en la línea de ingreso del afluente (figura 4), y en la baja profundidad de una amplia superficie de laguna centrada en el punto de vertido (figura 3).

2.2.2 Fuentes difusas

Se identifican dos zonas que rodean la laguna con características bien diferenciadas (figura 5). Los bordes dan una idea de los aportes erosivos. La zona 1 tiene bordes con vegetación arbórea, con un suelo con cubierta vegetal no muy densa, restos de madera, y un perfil irregular barrancoso por la combinación entre la fijación de suelo que producen las raíces de los árboles y los efectos erosivos. Los bordes característicos de la zona 2 en cambio no poseen cubierta vegetal, y se encuentran marcadamente erosionados. La zona 2 tiene una parte más arcillosa, con raíces, y otra erosionada con una cubierta de conchillas que se identifica por lo blanco de los bordes (figura 5).

En relación a los aportes por escurrimiento superficial y subsuperficial, también se observan diferencias. La zona 1 es una zona forestada, con sectores sin árboles pero con cubierta vegetal, donde se observa poco impacto del pisoteo faunístico y humano. La zona 2 presenta un suelo más erosionado por pisoteo (humano y animal) y depredado por la presión faunística, y por otros usos delimitados por sectorizaciones internas (figura 6).



Figura 5. Sectorización de cuenca de drenaje, en función de las características erosivas y de cubierta vegetal asociados al uso.

La zona 2 se divide en 3 sectores en función de la relevancia de sus aportes por escurrimiento 2a, 2b y 2c (figura 6). Las zonas 2a y 2b son las más relevantes en relación a los aportes de acuerdo a sus usos. La zona 2b tiene un sector bajo, de anegamiento, que acumula el agua de escurrimiento de todo el sector. El agua es entubada produciendo el afluente continuo señalado en la figura 3. La zona 2a es uno de los sectores más afectados por el pisoteo animal principalmente, ya que es el sitio donde se los alimenta. En esta zona se acumulan restos de alimentos y desechos. Además en este sector los trabajadores y trabajadoras de limpieza acumulan las hojas recolectadas de caminos y sectores de circulación del público, lo que se ha convertido en un sitio de compostaje de hojas, capa de humus, cubierta de hojas secas sin crecimiento vegetal. En los márgenes del sector 2a se identifica en sedimento especies de macroinvertebrados como lombrices principalmente, que reflejan la riqueza en materia orgánica y anoxia del sedimento. En la orilla opuesta las mismas no se observan, y se identifican los caracoles como la especie más visible. Este aspecto denota las diferencias de uso e impacto de los márgenes.

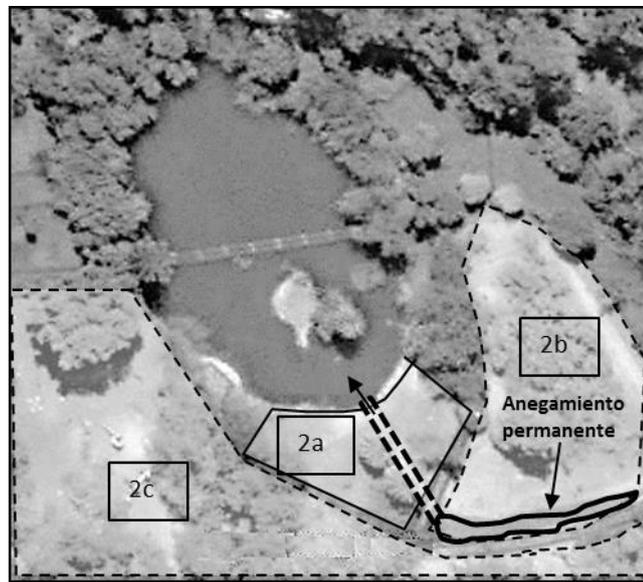


Figura 6. Sectorización de la zona 2, en función de la importancia de los aportes difusos o puntuales (2b).

En función de esta sectorización se reconoce como principal aporte difuso a la zona 2a, ya que el aporte difuso de la zona 2b se convierte en puntual y se determina en el afluente. El aporte del afluente se ve incrementado por una

pérdida de agua en la zona 2b que se acumula convirtiendo el anegamiento en permanente, y al afluyente en continuo. Sin las pérdidas de agua esta zona de anegamiento deja de ser permanente, y el afluyente se limita a los periodos de lluvia.

La superficie 2a fue aproximada mediante un método de integración gráfica aproximado, en base a las dimensiones dadas por la escala satelital. La superficie de la zona 2a es de aproximadamente 438 m². En base a los usos de este sector, se propone un coeficiente de exportación de nutrientes intermedio entre urbano y agrícola (tabla 1), de 0,75 g/m²/año, asociado a escurrimiento de nutrientes compostados y escurrimiento superficial de restos de comida y deshechos. En este sector se identificaron especies de macroinvertebrados en sedimento asociados a condiciones anóxicas, como lombrices, correspondiéndose con los usos del sector.

El caudal estimado para el afluyente varía aproximadamente entre 20 y 50 L/min. El mismo es variable con los aportes de lluvia, pero el efecto de lavado compensa el incremento del caudal con la caída de concentración. Se considera un caudal medio de 35 L/min. El caudal aproximado de salida de laguna es de 70 L/min.

El balance hídrico resultaría negativo. Sin embargo es probable la existencia de ingresos no identificados, como también de una permanente reducción del nivel de la laguna que se equilibra periódicamente con las lluvias.

La concentración de fósforo medida en el afluyente es de 1,11±0,69 mg/L (n=6), con una variación pronunciada entre 0,4 ppm y 2 ppm, y una turbidez de 308,9 ± 212,6 NTU, también con una alta variabilidad entre 92,1 NTU y 790 NTU. La alta variabilidad puede deberse a distintos factores, por un lado las lluvias que aumentan el arrastre de sedimentos y deshechos del suelo que en su mayor proporción no presenta cobertura vegetal, y por otro lado la resuspensión producida por el pisoteo faunístico (carpinchos principalmente)

	Fuente	Fósforo Total		Turbidez
		g/año	g/día	NTU / día
Difusos	Zona 2ª	32,9	0,1	-
	Población de aves	3000,0	8,2	-
	Población de otros animales menores	6000,0	16,4	-
	Deposición Atm.	139,4	0,4	-
Puntuales	Afluente	20419,6	55,9	12,1
	Salida Lag.	5849,9	16,0	1,4
BALANCE		23602,5	64,7	10,7

Tabla 3. Balance de nutrientes, aportes difusos y puntuales de fósforo y turbidez (Aporte de turbidez a la laguna = $Turb * Q(\text{caudal}) / V_{lag}$).

2.3 Clasificación de la laguna en estudio

La concentración de nutrientes en la laguna, la relación N/P, la profundidad de la zona fótica, son parámetros importantes para determinar el estado de la laguna de acuerdo a la teoría de equilibrios alternativos de Scheffer, et al. (1993) y a los estudios previos en lagunas pampeanas. Tomando como base un estudio realizado por Quirós de 34 lagunas pampeanas, (Quirós, et al. 2002b), para cada variable se identifica el estado al cual se corresponde en la clasificación de Quirós, en orden de relevancia en relación a la proximidad al valor medio (tabla 4). Está claro que no existen límites definidos para cada una de las variables sino rangos de concentración y valores medios, con lo cual los parámetros determinados se corresponden con más de un estado.

Variable	Valor	Estado
Zmedia (m)	0,57	-
Zmáx (m)	0,7	-
N (ug/L)	1655 (840-3000) (n=6)	1.Clara 2.Turbia
P (ug/L)	136,7 (44-265)(n=33)	1.Clara 2.Turbia
N/P	12,3(5-20) (n=6)	1.Turbia Inorg. 2.Turbia 3.Clara
Z _{media} /Z _{fótica}	0,81 (n=6)	1.Clara

Tabla 4. Valores medios y rangos de variación de las variables limnológicas relevantes para la clasificación de estados de equilibrio en la laguna del zoológico en relación al estudio de Quirós (2002b). El orden de los estados determina el nivel de correspondencia (1. 2. 3.)

La baja profundidad de la laguna y transparencia relativa alta, son variables características de una laguna clara, y una de las condiciones más importantes para el desarrollo de la macrófita arraigada. Sin embargo no hay presencia de macrófita, probablemente por la presión faunística (coipos y carpinchos principalmente). La concentración de fósforo y nitrógeno se corresponden con las determinadas para lagunas claras, aunque también, en menor orden de correspondencia, con lagunas turbias (tabla 4). La concentración de fósforo total se encuentra en un rango donde podrían coexistir alternativamente estados turbios y claros (Quirós 2002b), aunque la ausencia de macrófita alteraría la dinámica. Sin embargo no se puede descartar que el desarrollo de organismos adheridos (perfiton) sea relevante como factor estabilizador, dada la poca profundidad (disponibilidad lumínica), y las bajas concentraciones de nutrientes en la columna de agua (Sanchez, et al. 2006).

Por otro lado, la relación N/P baja es propia de las lagunas altamente turbias, donde el desarrollo de fitoplancton se ve limitado por la turbidez, y la anoxia del sedimento produce altas concentraciones de fósforo en la columna de agua. Claramente no es el caso de esta laguna. Las concentraciones de oxígeno medidas siempre se correspondieron con valores de saturación de oxígeno.

Una de las particularidades de la laguna estudiada es el bajo tiempo de residencia (18 días aproximadamente en función del caudal de salida de la laguna), un valor muy próximo a los 15 días que se referencian como límite para que un cuerpo de agua deje de estar gobernado por procesos internos (Servicio Agrícola y Ganadero-Centro de Ecología Aplicada, 2007). Esto indica que la laguna se encuentra continuamente en un proceso dilutivo que estaría controlando su funcionamiento.

A pesar de no corresponderse completamente con las características de una laguna turbia, hipereutrónica, la laguna del zoo presenta un estado transicional clave hacia la recuperación permanente en estados claros. El sistema propuesto se plantea como objetivo la reducción de los niveles de fósforo y turbidez, al menos por debajo de los niveles característicos de las lagunas claras menos impactadas (100 ppb P-PO₄)(Quirós, et al. 2002b). En un proceso de reducción de fósforo queda claro que es más fácil generar remociones significativas en una laguna con altas concentraciones de fósforo, que cuando esta comienza a aproximarse a los

niveles bajos deseados. Por lo tanto, es un desafío lograr identificar efectos en esta condición de proximidad a los niveles deseados.

2.4 Funcionamiento del SHR

El sistema funciona en continuo durante 37 días. Se identifica inicialmente una fuerte tendencia de caída del caudal de tratamiento (Q) desde un caudal inicial de 21,5 L/min, a 17 L/min, hasta llegar a 10 L/min (figura 7). Los motivos de esta reducción se identifican posteriormente a la ocurrencia. La principal causa es el estreñimiento de un tramo de cañería por estar atada con precinto a la rama de un árbol, que en crecimiento obstruye el paso de la corriente. El 21/11 se libera la cañería, y el caudal recupera los valores iniciales. Sin embargo la tendencia a la disminución continua. El segundo factor identificado es el ensuciamiento del filtro de toma de la bomba. El caudal de tratamiento (Q) no se determina todos los días de ensayo. Por este motivo, se aproxima una reducción lineal del caudal entre medida y medida (figura 7).

La caída del caudal produce un incremento de la dosis de Fe, y de floculante. Adicionalmente la dificultad en el control de caudal de dosificación, produce un incremento de la dosis de Fe que supera los 80 mgFe/L, y la dosis de floculante supera los 10 mg/L. Esta irregularidad se extiende durante 3 días (fin de semana), y luego es corregida. La última semana las dosis se ajustan a las óptimas determinadas en laboratorio (ver capítulos 2 y 3) (figura 7).

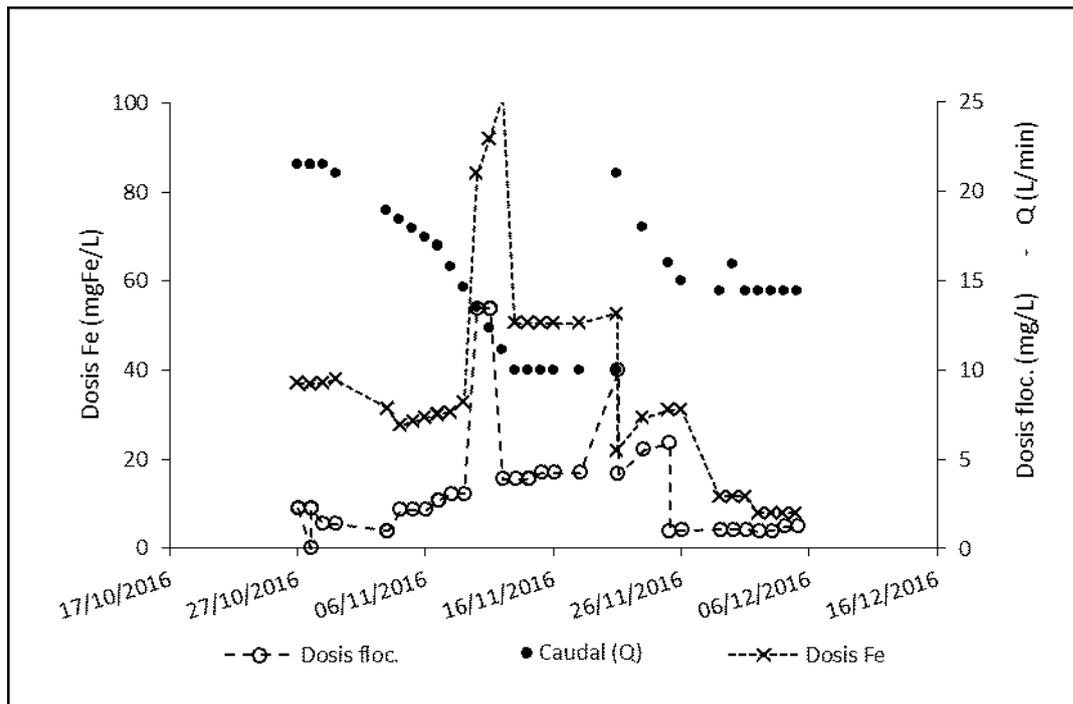


Figura 7. Evolución temporal de la dosis de Fe (eje izq.), dosis de floculante y caudal de tratamiento (Q) (eje der.).

En la figura 8 se muestra la variación de la remoción de fósforo en el transcurso del ensayo. La remoción de fósforo total en el SRH es de $64,2 \pm 18,5$ %. El bajo porcentaje alcanzado los primeros días de ensayo se debe al funcionamiento sin dosificación de floculante (figura 7). El porcentaje de remoción de fósforo principalmente es casi nulo sin el uso de floculante (figura 8, "Sin floc."), y el porcentaje de remoción de turbidez cae por debajo del 70% (figura 9, "Sin floc."). Esto produce una acumulación de precipitados de Fe lábiles en todo el sistema. En esta situación la estabilización del sistema no se ajusta al tiempo de estabilización mínimo necesario de 45 min (ver capítulo 3). Este efecto se observa en los bajos porcentajes de remoción de fósforo obtenidos hasta el 3/11 (figura 8). El 3/11 se pone en marcha el sistema nuevamente ("Inicio 2") luego de haber estado apagado durante 3 días, habiendo funcionado durante varias horas sin floculante. La muestra a la salida se toma pasadas 5 horas de encendido del sistema, y aun así el porcentaje de remoción de fósforo total (32,5%) no alcanza los valores de estabilización, lo que confirma el efecto del funcionamiento sin floculante. Alternativamente, el 27/10, día de inicio del ensayo ("Inicio 1"), luego de 4 horas de funcionamiento correcto la remoción de fósforo total alcanzó el 70%.

Sin considerar los efectos del funcionamiento sin floculante, una vez estabilizado el sistema, la remoción media de fósforo total es del $71,7 \pm 7,5 \%$ (figura 8). La concentración de fósforo total en funcionamiento estable del sistema disminuye desde $166,8 \pm 39,5$ ppb P-PO₄ a $47,1 \pm 12,6$ ppb P-PO₄.

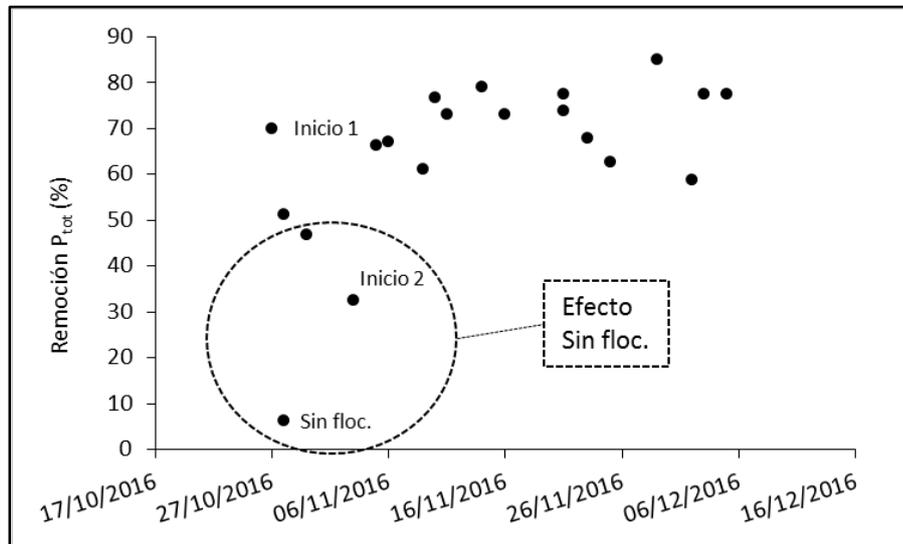


Figura 8. Evolución de la remoción global de fósforo total en el SHR, en transcurso de los 37 días de ensayo. “Sin floc.” corresponde al funcionamiento sin floculante, “Inicio 1”, “Inicio 2” corresponden a los días de encendido del sistema.

La remoción media total de turbidez es del $93,07 \pm 8,7 \%$. Sin considerar el punto mínimo correspondiente al funcionamiento sin floculante (figura 9, “Sin floc”), la remoción asciende a $95,1 \pm 4,2 \%$. Este porcentaje involucra una disminución de la turbidez desde $25,2 \pm 4,9$ NTU a $1,47 \pm 2,2$ NTU. El efecto del funcionamiento sin floculante es menor para la turbidez (figura 9) respecto del fósforo, tanto para el funcionamiento sin floculante, como para los efectos posteriores. La remoción de turbidez alcanza los valores estacionarios más rápidamente que el fósforo total. Al final del ensayo, coincidiendo con la reducción de la dosis de Fe y floculante se observa una leve caída de la remoción de turbidez a porcentajes entre 93% y 86% (figura 9) y la turbidez a la salida supera levemente las 3 NTU (figura 10). La remoción de fósforo pareciera responder con la misma tendencia a la reducción, pero luego se recupera en los porcentajes previos. La remoción de fósforo alcanza un mínimo del 59% (figura 8), pero dada la discontinuidad de este valor es probable que se deba a otra causa que se identifica como “efecto acumulación”, y se detalla en los siguientes párrafos y figuras.

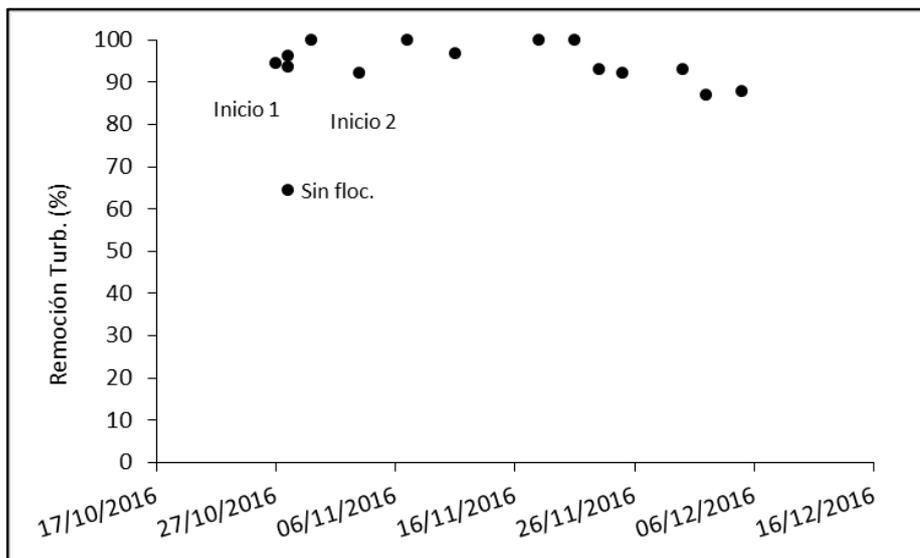


Figura 9. Evolución de la remoción global de turbidez en transcurso de los 37 días de ensayo. “Sin floc.” corresponde al funcionamiento sin floculante, “Inicio 1”, “Inicio 2” corresponden a los días de encendido del sistema.

La variación de la turbidez en la línea de procesamiento se observa en la figura 10. La turbidez a la salida del humedal (SH) es estable en el transcurso de todo el ensayo, siempre por debajo de 5 NTU, con una media de $1,47 \pm 2,2$ NTU (sin considerar el funcionamiento inicial sin floculante). A la salida del filtro (SF) la turbidez media es de $5,1 \pm 2,0$ NTU, con un comportamiento estable que no sobrepasó las 10 NTU. A la salida del decantador (SD) la turbidez presenta algunas discontinuidades, que en realidad expresan la variabilidad de la entrada al decantador (ED). En funcionamiento normal, que involucra estabilidad de la entrada al decantador (valores de turbidez por debajo de las 60 NTU), la turbidez a la salida es de $8,9 \pm 1,9$ NTU. Se identifican dos factores que determinan los picos de turbidez a la entrada al decantador. Por un lado el pico máximo (2450 NTU) coincide con las dosis máximas de Fe y floculante (figura 7). Por otro lado se identifica que la corriente floculada ingresa con aire al tanque de mezclado lento, lo que produce una acumulación superficial de lodos aireados. La acumulación es favorecida por los bajos caudales de tratamiento y por las dosis altas (figura 7). Los flóculos acumulados son desprendidos y entran al decantador alterando su funcionamiento. Este efecto se expresa en los puntos de alta turbidez en la alimentación al decantador impactando probablemente a la salida con un

incremento de la turbidez. Ambos factores identificados se expresan en adelante como “efecto acumulación” (figura 10)

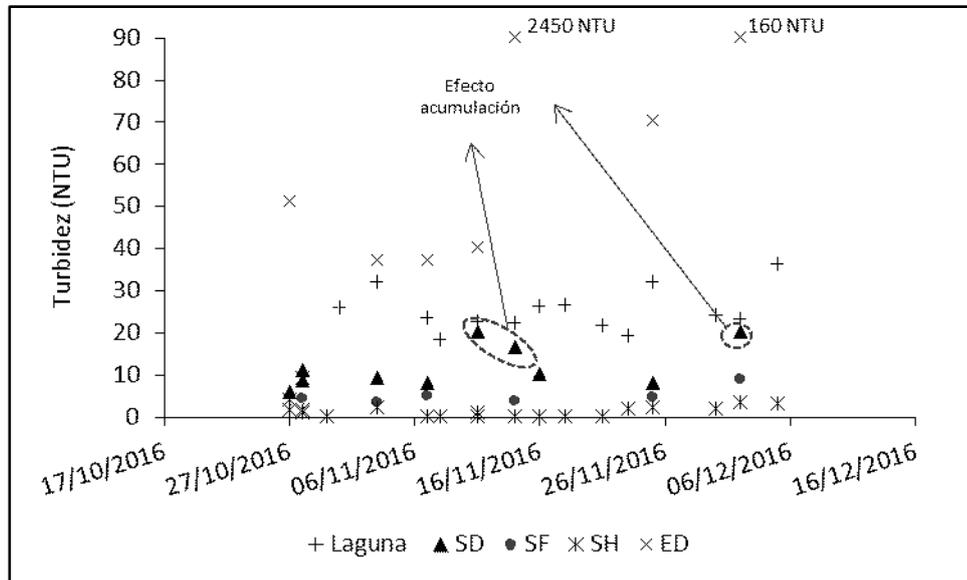


Figura 10. Evolución temporal de la turbidez en la línea de procesamiento (Laguna, Entrada decantador (ED), Salida (SD), Salida Filtros (SF))

El avance de la remoción de turbidez en la línea de proceso (remoción acumulada) se detalla en la figura 11. En este caso, la remoción se determina en función de la alimentación al sistema (laguna). Sin considerar el efecto de acumulación en el tanque de mezcla lenta, un 60% de la turbidez del agua de laguna se remueve en el decantador. A pesar del incremento de la turbidez de la corriente producida por los precipitados de Fe, el decantador aporta en la reducción de la turbidez del agua de laguna, a diferencia de los resultados obtenidos con el sedimentador convencional (ver capítulo 3). El efecto acumulación reduce la remoción acumulada de turbidez a la salida del decantador a valores entre el 20% y 40 %. Sin embargo el porcentaje de remoción de turbidez a la salida del humedal permanece alto (figura 11).

Solo en una oportunidad (3/11) se determina la concentración de fósforo a la salida del decantador, que resulta en una remoción de fósforo acumulada del 44,7%.

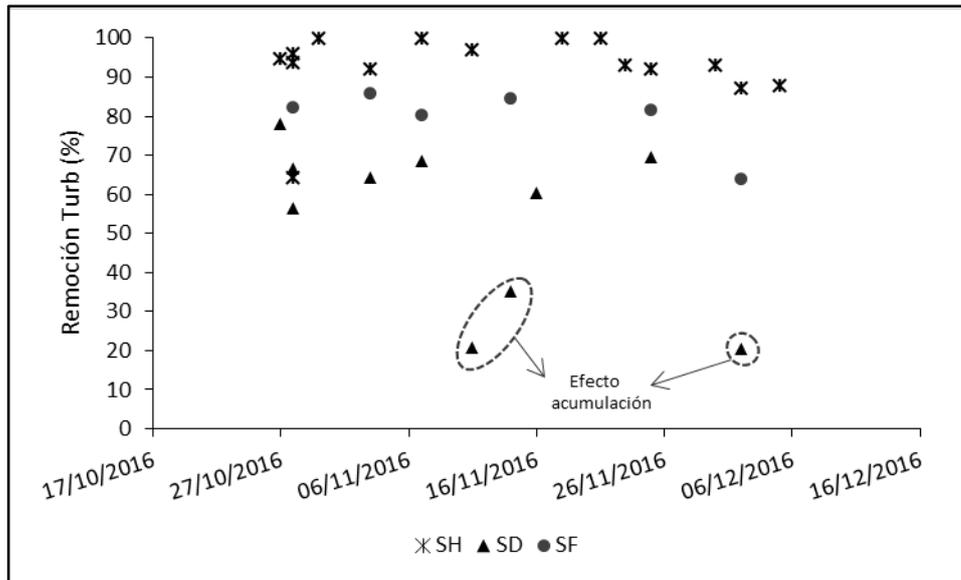


Figura 11. Evolución temporal de la remoción acumulada de turbidez en la línea de procesamiento (Salida (SD), Salida Filtros (SF), Salida Humedal (SH))

2.4.1 Funcionamiento de las unidades de remoción de lodos

2.4.1.1 Decantador

La remoción específica de turbidez en el decantador es de $81,2 \pm 15,8 \%$ ($83,0 \pm 7,0 \%$ sin considerar los puntos alterados por el efecto acumulación) (figura 12). La turbidez disminuye de $47,0 \pm 14,1$ NTU (ED) a $8,9 \pm 1,9$ NTU (SD) sin considerar el efecto acumulación (figura 10). El efecto de acumulación en el tanque de mezcla lenta, y las altas concentraciones de lodo desprendidas y alimentadas de forma discontinua, producen un mayor efecto en la remoción acumulada que en la específica para el decantador (figura 12). Cuando a la entrada al decantador la turbidez aumenta más de 100 NTU, o hasta más de 1000 NTU, la turbidez a la salida del decantador aumenta solo 10 NTU (figura 10).

El efecto acumulación produce una diferencia significativa entre la varianza, con y sin efecto, para la remoción acumulada, y no así para la remoción específica (tabla 5). También se puede observar que el efecto de acumulación produce una caída de la remoción acumulada del 12,24%, mayor a la disminución producida en la remoción específica (1,76%), sin embargo estas no resultan significativas (test de t de student, $p > 0,05$) (tabla 5),

El hecho de que la remoción específica no se vea significativamente afectada por el efecto de acumulación refleja una capacidad significativa de amortiguamiento a los cambios pronunciados y discontinuidades producidas en la

entrada, sea por la dosis o por procesos de acumulación. Esta independencia relativa a las condiciones de alimentación al decantador es una característica de los sedimentadores de contacto (Canepa de Vargas, et al. 2009). En cambio, la remoción acumulada es más sensible a las variaciones en la entrada (figura 12, tabla 5).

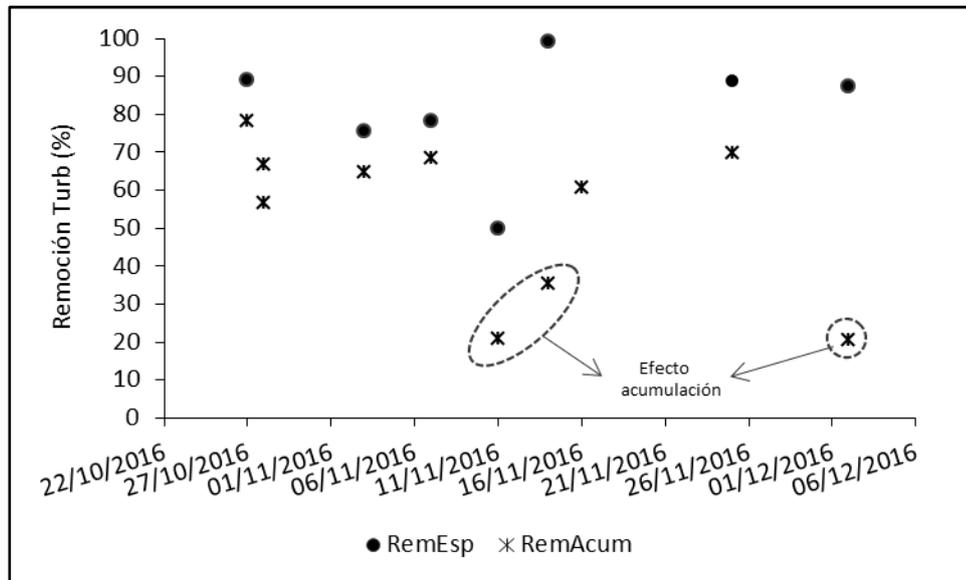


Figura 12. Evolución temporal de la remoción específica y acumulada (*RemEsp* y *RemAcum*) de turbidez en el decantador. Los porcentajes bajos estarían asociados a la acumulación en la entrada al decantador (efecto acumulación).

	con "efecto de acum."	sin "efecto de acum."	Dif. Med.	Dif. de DE
RemAcum (%)	53,87±20,87	66,12±6,88	12,24	13,99*
RemEsp (%)	81,26±15,82	83,02±7,01	1,76	1,76

Tabla 5. Efecto de la acumulación de lodos en el tanque de agitación lenta (efecto acumulación) en la remoción acumulada (*RemAcum*) y específica (*RemEsp*) de turbidez en el decantador. * = diferencias significativas entre variancias (test de F para comparar varianzas, $p < 0,05$)

A pesar de las altas remociones específicas del decantador, los efectos en la turbidez a la salida producto de las variaciones en la alimentación (baja remoción acumulada) son aún significativas para los objetivos propuestos, llegando a las 20 NTU (figura 10).

La remoción específica de volumen de lodo en el decantador es de $87,2 \pm 14,9$ % ($n=7$) ($92,3 \pm 3,1$ % sin efecto acumulación ($n=6$)). El volumen de lodo disminuye de $7,5 \pm 1,6$ ml/L a $1,1 \pm 1,3$ ml/L. El efecto acumulación en la entrada al decantador alcanza los 170ml/L de lodos (2450 NTU).

2.4.1.2 Filtro

A diferencia del decantador, la remoción específica de turbidez en el filtro es altamente variable respecto de la remoción acumulada, con una media de $47,8 \pm 19,9$ % (figura 14). En cambio la remoción acumulada y la turbidez a la salida del filtro son más estables ($79,6 \pm 8,0$ % y $5,1 \pm 2,0$ NTU) (figura 10 y 14). La alta variabilidad de la remoción específica en el filtro se puede explicar a partir de la variabilidad de la turbidez a la salida del decantador (entrada al filtro). El incremento de la turbidez alimentada al filtro (SD) aumenta la remoción específica del mismo, como única respuesta posible para mantener una turbidez y una remoción acumulada constante a la salida (figura 15).

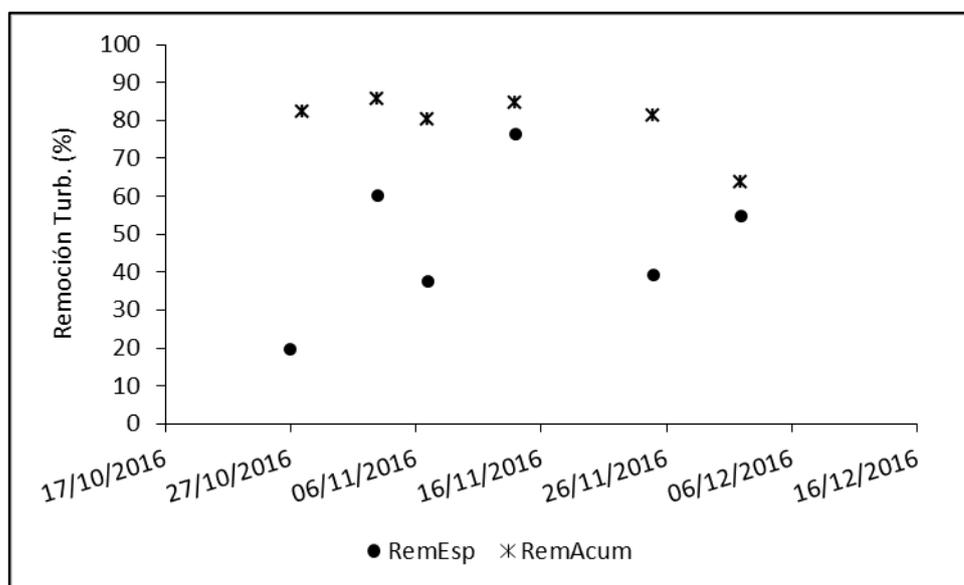


Figura 14. Evolución temporal de la remoción específica y acumulada (RemEsp y RemAcum) de turbidez en los filtros.

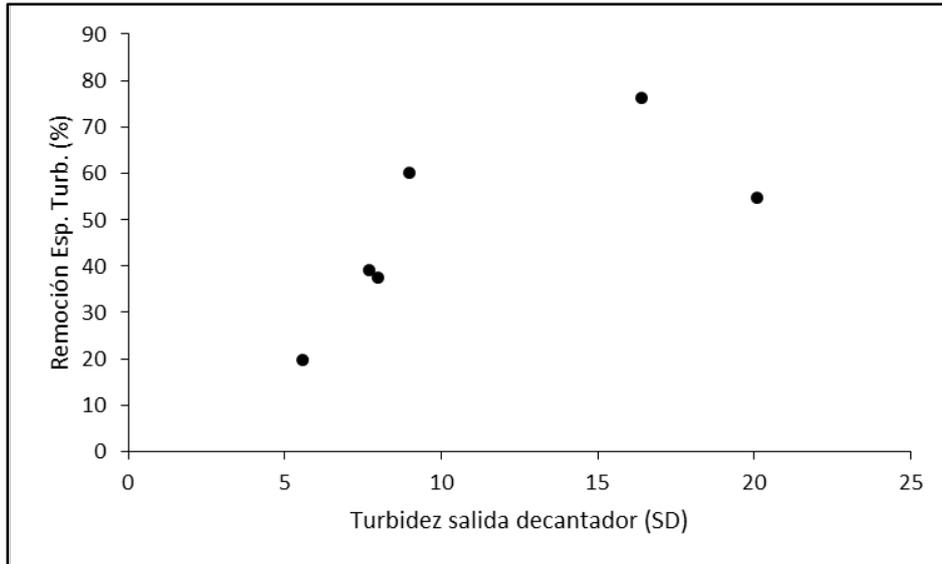


Figura 15. Variación de la remoción específica de turbidez en el filtro en función de la turbidez a la entrada de los filtros (Salida del decantador (SD)).

El funcionamiento de los filtros amortigua la variabilidad de la turbidez a la salida del decantador.

2.4.1.3 Humedal

En el humedal, los flóculos se van adhiriendo a la superficie de grava. Estos proveen una superficie de contacto que facilita la retención de los coágulos, partículas y pequeños flóculos que atraviesan el filtro.

Al igual que el filtro, el humedal funciona con una remoción específica variable, y una remoción acumulada y turbidez estables a la salida (figura 16).

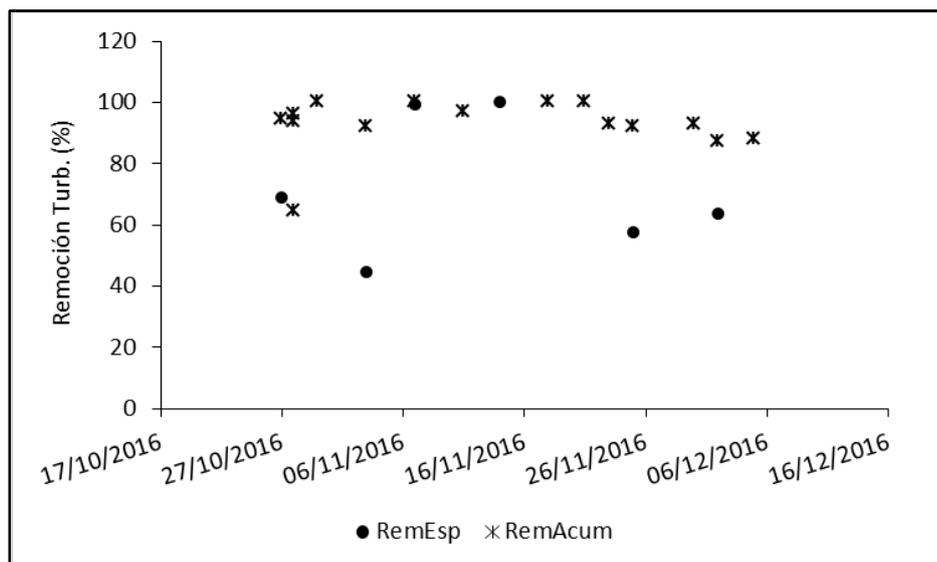


Figura 16. Variación temporal de la remoción específica y acumulada (RemEsp y RemAcum) de turbidez (%) en el humedal.

La variabilidad de la remoción específica tanto en el filtro como el humedal respecto de la remoción acumulada está determinada por la baja turbidez de sus respectivas alimentaciones en relación a la entrada al decantador. Las unidades de remoción siguientes al decantador, suelen tener un objetivo de acabado, de pulimiento de la corriente tratada, por lo tanto para estas unidades la remoción específica no es una variable que exprese su funcionalidad. Para caracterizar el funcionamiento de estas unidades, que finalizan el proceso, se debe evaluar la calidad de la corriente a la salida, en relación a los objetivos planteados. La calidad de la corriente de salida esta expresada por la medida de las variables relevantes (turbidez, fósforo) en relación a la alimentación al sistema, o remoción acumulada.

El filtro mantiene una remoción de turbidez en el agua de la laguna de casi el 80% (figura 14), mientras que el humedal la incrementa al 90%, con variaciones mínimas (figura 16), sosteniendo una independencia relevante a las perturbaciones a la entrada del decantador (discontinuidades en la concentración de lodos producto de procesos de retención/acumulación, cambios en las dosis, o funcionamientos deficientes del decantador (exceptuando el funcionamiento sin floculante). La eficiencia del humedal, y por lo tanto la global del sistema, con un decantador deficiente se comprueba en los ensayos realizados en el capítulo 3.

2.4.2 Distribución de lodos en el SHR

Los porcentajes de distribución de lodos en cada etapa del sistema (ec. 4) se muestran en la tabla 6. Se observa que un amplio porcentaje se remueve en el decantador, 88,5% para la turbidez, y 92,6% para el volumen de lodos. El resto de los lodos se distribuyen entre 6% en los filtros y entre un 5% y 2% en el humedal, turbidez y volumen de lodos respectivamente.

Decantador		Filtro		Humedal	
Turb (%)	Vlod (%)	Turb (%)	Vlod (%)	Turb (%)	Vlod (%)
88,5±8,0	92,3±3,1	6,3±5,3	5,7±4,8	5,3±4,4	2,1±1,9

Tabla 6. Distribución de lodos en el SHR. Porcentaje de turbidez y volumen de lodos acumulados en cada etapa respecto del total removido, en relación a la entrada al decantador (ED) n = 6.

Las altas desviaciones respecto del valor medio para el filtro y humedal corresponden a los efectos producidos a causa de las alteraciones producto del funcionamiento sin floculante principalmente.

2.4.3 Distribución de fósforo en el SHR

El balance diario de fósforo en el SHR se expresa en la ecuación 7.

$$P \text{ diario removido (g)} = (P_{\text{tot Alim}} - P_{\text{tot Salida SHR}}) * Q * 60 \text{ min/h} * 24 \text{ h/día} \quad \text{Ec. 7}$$

$P_{\text{tot Alim}}$, $P_{\text{tot Salida SHR}}$ son respectivamente la concentración de fósforo en la alimentación y a la salida del SHR. La misma puede expresarse en función de la remoción total del SHR (RemTotSHR (\%) , Ec 2) (ec. 8).

$$P \text{ diario removido (g)} = \text{RemTotSHR (\%)} / 100 * C_{\text{PtAlim}} * Q * 60 \text{ min/h} * 24 \text{ h/día} \quad \text{Ec. 8}$$

El sistema sin dosificación de floculante funciona con una baja remoción de fósforo. Este funcionamiento no deseado dura aproximadamente 15 horas, pero los efectos, distribuidos en todo el volumen del sistema, se extienden durante aproximadamente 4 días (principalmente para la RemTotSHR). La remoción media para estos días es de 34,2 % para el fósforo total. En funcionamiento normal, la remoción media de fósforo es de 71,6 %. Se realizan medidas 20 días de los 37 que estuvo en funcionamiento el sistema. Si se aproxima la remoción de fósforo diaria para los 17 días restantes, como la media calculada en función de los datos disponibles se puede determinar la cantidad total de fósforo removido como el producto de la media por el número de días.

La concentración de fósforo total alimentado (C_{PtAlim}) para los días que no se dispone datos se aproxima a la media $161,7 \pm 27,4$ ppb P-PO_4 (N=11, distribuidas uniformemente durante los días de ensayo), (figura 17).

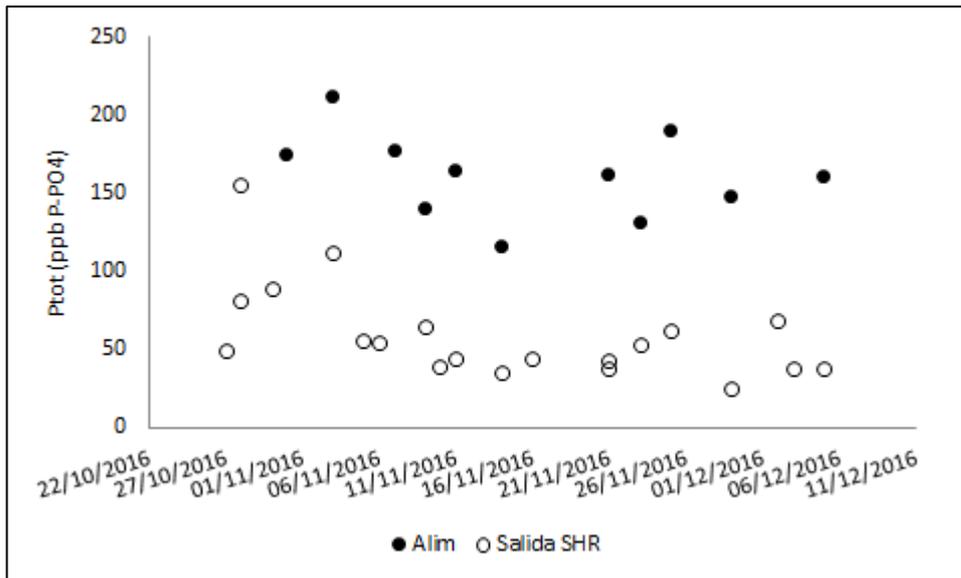


Figura 17. Variación temporal de la concentración de fósforo total en la alimentación y a la salida del SHR (Alim y SalidaSHR).

Si se considera la evolución temporal del caudal de procesamiento (Q) (figura 7), la concentración de fósforo total alimentado al SHR ($P_{tot\ Alim}$) (figura 17), y de la remoción de fósforo (figura 8) se puede determinar la variación temporal del fósforo diario removido (figura 18). La masa diaria media de fósforo removida es de $2,36 \pm 0,8$ gP/día. La masa diaria removida máxima es de 3,72 gP/día ($Q=21$ L/min), y la mínima (en funcionamiento estabilizado) de 1,8 gP/día ($Q=10$ L/min).

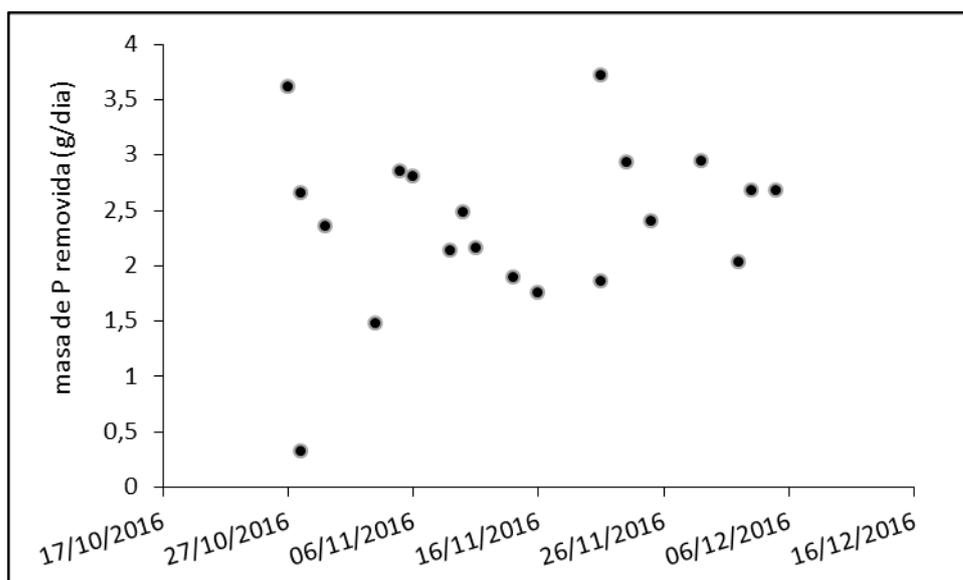


Figura 18. Variación temporal de la masa diaria de fósforo removida por el SHR (g/día).

La masa total de fósforo removido, en función de la media diaria es de 87,1 g.

Al finalizar el ensayo se realizan las mediciones de la cantidad de fósforo acumulado en las unidades de separación de lodos, decantador principalmente, incorporando el tanque de mezcla lenta (tabla 7). De este modo se determina cómo se distribuye el fósforo en el sistema. Lo acumulado en filtros y humedal se determina indirectamente en base a la masa total de fósforo removida calculada en función de las masas diarias.

	Fósforo (g P-PO ₄)	Distribución (%)
Decantador	55,71	64,0
Mezcla lenta	2,9	3,3
Filtros y Humedal	28,5	32,8
TOTAL removido	87,1	

Tabla 7. Distribución de fósforo en el SHR, determinado por medida directa de fósforo total acumulado una vez finalizado el ensayo.

Un 67,2% del fósforo total removido de la laguna se remueve antes de los filtros (decantador (principalmente) + tanque de mezcla lenta) (tabla 7). En base a este porcentaje de fósforo acumulado y la remoción total de fósforo en el sistema se puede determinar la remoción acumulada de fósforo en el decantador (ec. 9), aunque se considera también el pequeño porcentaje acumulado en el tanque de mezcla lenta.

$$\text{RemAcum decantador (\%)} = \% \text{ Distribución (dec.)} * \% \text{ RemTotSHR} / 100 \quad \text{Ec. 9}$$

Donde %Distribución (dec.) corresponde al porcentaje de fósforo acumulado en el decantador y tanque de mezcla lenta (tabla 7).

De la ecuación 9, y en función de la remoción total media de fósforo (RemTotSHR), la remoción acumulada en el decantador es de 42,1% y 48,2% (sin considerar el funcionamiento inicial sin floculante). En una oportunidad se determina la remoción acumulada de fósforo en el decantador en base a determinación de fósforo a la salida del decantador (SD) y la alimentación al sistema (ec. 2), resultando en un porcentaje del 44,7%, valor muy próximo al que

se obtiene a partir de la Ec. 9. Estos porcentajes implican un incremento de la remoción de fósforo del 13,4% y 19,5% respecto del funcionamiento del decantador convencional (capítulo 3).

La distribución de fósforo en el sistema, muestra una mayor dispersión en el sistema que para la turbidez y el volumen de lodos. Antes de los filtros (decantador principalmente) se acumula un 67,2% del fósforo total removido, un 15,9% y 20,0% por debajo del porcentaje de lodos acumulados (turbidez y volumen de lodos respectivamente). Esta diferencia se compensa entre los filtros y el humedal, donde se distribuye un 32,8% del fósforo total removido, que representa un 21% y 25% mayor a la suma de los lodos distribuidos en el filtro y humedal (turbidez y volumen de lodos respectivamente) (tabla 6).

Esto indica que el fósforo tiene mayor tendencia a atravesar el decantador. Esto podría explicarse considerando una heterogeneidad en los flóculos producidos en relación a la concentración de sólidos en suspensión, que determinarían una selectividad en la separación de flóculos. Es probable que los flóculos más concentrados en sólidos en suspensión de la laguna (fósforo particulado, componente mayoritario del fósforo total), tengan menor afinidad o menor interacción con el floculante y por lo tanto menor facilidad para ser removidos. Los ensayos realizados en el capítulo 2, y el funcionamiento del SHR sin floculante, demuestran que el floculante es estrictamente necesario para el correcto funcionamiento de las unidades de separación. Adicionalmente ensayos con floculante solo, (sin FeCl_3) demuestran que el material en suspensión no flocula con la sola adición del polímero, y que la base de su funcionamiento es la interacción con los oxihidróxidos de hierro precipitados. Por lo tanto es probable que los lodos que atraviesan las unidades de separación tengan mayor concentración de material en suspensión y fósforo que los que quedan retenidos.

Estas observaciones se refuerzan retomando los resultados y conclusiones del capítulo 2 en relación al efecto del material en suspensión en los flóculos formados con FeCl_3 . El aumento de la concentración de sólidos en suspensión produce flóculos más pequeños. Esto nos indicaría, que si los flóculos más pequeños tienen más posibilidades de atravesar las unidades de separación, es probable que los flóculos que contienen al fósforo particulado también las atraviesen.

Si se considera además que la diferencia entre los porcentajes de remoción de fósforo alcanzados por el SHR son aproximadamente un 30% menores a los de la turbidez y volumen de lodos (figuras 8, 11 y 13), se confirma que efectivamente el fósforo se distribuye en el sistema de manera distinta al total de los lodos removidos, con una mayor tendencia a acumularse en los filtros y humedal, y por lo tanto con mayor probabilidad de no quedar retenido en el sistema.

Adicionalmente se determina la DQO, y Nitrógeno total Kjeldhal en las muestras de lodos acumulados. De acuerdo a las mediciones realizadas la DQO se acumula a razón de 24,3 mgO₂ por litro de agua tratada. Sin embargo no es posible diferenciar entre la DQO real removida y la producida por actividad microbiológica en los lodos acumulados. En el transcurso del ensayo no se identifican variaciones significativas de DQO entre la alimentación al sistema y la salida del humedal. Sin embargo sería lógico observar una reducción por remoción de materia orgánica en suspensión.

El Nitrógeno total kjeldhal acumulado es de 319,2 g N-NH₃, lo que resulta en una reducción por litro de agua tratada de 0,38 mg N-NH₃/L. La concentración media en la alimentación al sistema es de 1,66±0,84 mg N-NH₃/L, N=6. En base a estos resultados el porcentaje de remoción de nitrógeno del SHR variaría entre un 15% a un 47%.

2.4.4 Efecto en la relación N/P

La relación N/P alimentada al sistema es de 12,3±6,7 en relación másica (26,8±14,5 molar). Estas relaciones definen un cuerpo de agua controlado por fósforo, pero con variaciones en el límite a un sistema controlado por N. En base al porcentaje de remoción de fósforo y de nitrógeno, la relación N/P a la salida del sistema se incrementa a relaciones N/P entre 17,5 y 28,0 tendiendo a un sistema totalmente controlado por fósforo, relaciones altas características de las lagunas claras.

Este efecto es altamente deseado y justifica por qué a pesar de que las relaciones N/P características de las lagunas turbias se corresponden con estados mayormente controlados por N (Quirós, et al. 2002b), la manera de conducir al sistema a un estado claro (altas relaciones N/P) y controlar la producción de fitoplancton es mediante la reducción selectiva del P. Es necesario considerar que

las bajas relaciones N/P en las laguna turbias son mayormente producto de excesos de fósforo respecto al nitrógeno. Por lo tanto es lógico que a pesar de que el sistema esté controlado por N, el modo de revertir esta situación es removiendo el exceso de fósforo.

2.4.5 Comparación con SHR inicial

Las mejoras realizadas al SHR inicial se centran principalmente en la optimización del decantador, (incorporación de un módulo laminar, y reducción de gradiente de velocidad en la alimentación) y de los filtros para garantizar un funcionamiento continuo sin riesgo de saturación (ver Cap. 4). Dado que el sistema inicial, probado en ensayos cortos no alcanza el estado estacionario principalmente por la acumulación de fósforo y turbidez en el humedal, no pueden compararse las eficiencias entre ambas configuraciones. Adicionalmente, no solo las condiciones de la laguna cambiaron (influencia del afluente, diferentes épocas del año), sino además los caudales de tratamiento son diferentes.

2.4.5.1 Decantador

Como se demuestra en el capítulo 4, luego de las modificaciones el decantador mejora significativamente los porcentajes de remoción de lodos (tabla 8) incluso en funcionamiento continuo extendido durante 37 días. Sin embargo, por cambios en el caudal de tratamiento los tiempos de residencia no son comparables. El tiempo de residencia es una de las principales variables que determinan la eficiencia de un decantador.

Por otro lado, a pesar de la alta variabilidad del caudal durante el ensayo de 37 días, y del tiempo de residencia en el decantador, los porcentajes de remoción en el decantador no se modifican considerablemente. Al contrario de lo esperado los menores porcentajes de remoción acumulada en el decantador se producen al menor caudal de tratamiento (aunque la remoción específica no muestre el mismo comportamiento). Esto resulta razonable, ya que la baja velocidad de la corriente reduce el arrastre de flóculos y favorece los procesos de acumulación que conducen funcionamientos no deseados en el decantador.

Se puede asegurar que la remoción de fósforo total para el decantador laminar en continuo durante 37 días, se reduce respecto de los ensayos a tiempos

cortos de un 60 % a valores cercanos al 45 % (tabla 8). Esto puede deberse a que no solo la acumulación previa al decantador condiciona el funcionamiento del mismo, sino la acumulación en el mismo decantador inevitable en el transcurso de ensayos a tiempos prolongados y sin colección continúa de lodos. Por otro lado la acumulación en el decantador favorece la remoción por contacto en el fondo. La remoción específica de turbidez y volumen de lodos no tienen variaciones significativas.

Tiempo de funcionamiento continuo	Decantador	RemEsp (%)			t _{recid} (min)
		P _{tot}	Turb	V _{lod}	
50 - 120 min	Estático	28,7±17,1	52,2±8,1	62,9±9,9	22,7-28,8
	Laminar	60,0±4,6	83,6±4,4	100	28,7
37 días	Laminar	44,7 (42,1-48,2)	83,0±7,0	92,3 ± 3,1	57,7 (39,5-85,0)

Tabla 8. Comparación entre el funcionamiento del decantador estático inicial (ver cap. 3) y el decantador laminar (ver cap. 4). Remoción Acumulada de fósforo (respecto de la alimentación al sistema), Remoción Específica de turbidez y volumen de lodo. Los valores corresponden a la media ± ED, n=6 (dec. estático), n=3 (laminar 50 – 120 min). La remoción Acumulada de P_{tot} corresponde a un n=1, y se suma entre paréntesis el rango determinado por medición directa de fósforo acumulado en el decantador durante los 37 días de ensayo.

De modo similar a lo que sucede con el decantador, la diferencia entre los tiempos de residencia/caudal en los filtros no permite realizar comparaciones concluyentes. Sin embargo la mayor evidencia del éxito de la mejora de los filtros es que el sistema puede operar en continuo durante 37 días, las 24 horas del día sin saturarse, requiriendo un mantenimiento mínimo (1 cambio de relleno de bolsas), y garantizando valores de turbidez a la salida de los mismos de $5,1 \pm 2,0$ NTU (n=6). Aún en funcionamiento continuo durante días de acumulación de lodos, la remoción específica de turbidez fue significativamente mayor a los filtros iniciales (tabla 9), aunque resultaría necesario considerar las diferencias de caudal.

Tiempo de funcionamiento continuo	Filtros	RemEsp Turb (%)
50 - 120 min	inicial	42,8 ± 16,3
37 días	optimizado	63,6± 11,2

Tabla 9. Comparación entre el funcionamiento del filtro inicial (50 - 120 min) y optimizado (37 días). Remoción Específica de turbidez. Los valores corresponden a la media ± ED, n=5 (inicial), n=3 (modificado).

2.5 Efecto del SHR en la laguna

La variación de fósforo total y turbidez en el centro de la laguna se monitoreo a partir de febrero de 2015, aproximadamente un año antes de iniciar el ensayo continuo. Inicialmente solo se tomaron muestras del centro de la laguna (puente), y luego se fueron incorporando otros puntos como la orilla de vertido del SHR (orilla 1), la cual coincide con la zona de ingreso del afluente y sería donde se expresarían los efectos locales. La laguna fue afectada por 3 alteraciones puntuales. La primera es una pérdida de agua potable que volcó en la zona de salida del SHR (orilla 1). Esta pérdida de agua potable se inició en enero (fecha que no pudo ser determinada con exactitud). La segunda alteración se produjo por la canalización de la pérdida de agua potable hacia el anegamiento de la zona 2b (figura 6), que transformo el afluente discontinuo que colecta los aportes difusos de la zona, en un afluente turbio continuo. El afluente representa el mayor aporte externo de fósforo y turbidez. La tercera alteración fue la producida por el sistema (figura 19).

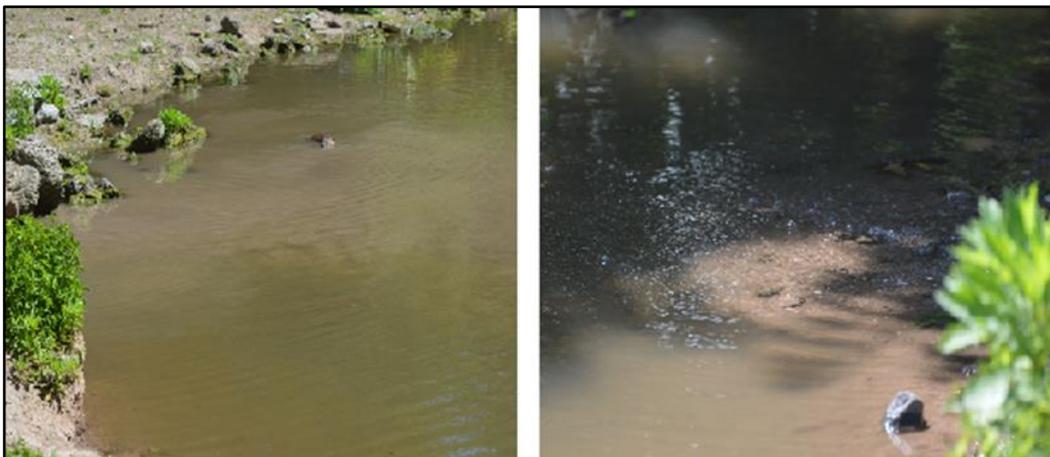


Figura 19. Imágenes de efectos puntuales del afluente continuo (izq.) y vertido del SHR (der.).

El SHR funciona continuamente durante 37 días. En función del proceso de acumulación que resulta del balance de fósforo y turbidez considerando el afluente (tabla 9), la concentración de fósforo y turbidez en la laguna a partir del inicio del afluente continuo debería aumentar pronunciadamente a razón de 35,2 ppb P-PO₄ y 5,8 NTU diarios (considerando una distribución uniforme en el volumen de agua de laguna). Estas tasas de incremento implicarían que al inicio del funcionamiento del SHR la concentración media de fósforo y turbidez en la laguna deberían haber alcanzado las 7 ppm P-PO₄ y 1000 NTU.

La masa de fósforo removida en 37 días (87,1 g), corresponde a la masa de fósforo total que ingresa en poco más de 1 día (tabla 9). Algo similar sucede con la turbidez.

	Fósforo Total		Turbidez
	g/año	g/día	NTU/día
Acumulación	23602,5	64,7	196,0
Removido SHR	-	2,4	6,0

Tabla 9. Tasa de acumulación de fósforo y turbidez.

Tanto el fósforo total como la turbidez en la laguna no responden linealmente al proceso acumulativo, ni siquiera localmente en la zona de vertido (orilla 1) (figuras 19 y 20) siendo el sedimento entonces el principal sumidero de ingresos.

2.5.1 Efectos locales

Los efectos locales del sistema deben observarse principalmente en la orilla 1, orilla de vertido del SHR. Sin embargo debido a que el afluente continuo permanece durante el ensayo no se observan diferencias significativas entre los valores medios de fósforo y turbidez antes y después del inicio del sistema (test de t de student con corrección de Welch, $p > 0,05$) (figuras 19 y 20). Esta orilla presentó una alta variabilidad en los niveles de fósforo y turbidez, que no logran expresar un efecto significativo producto del funcionamiento del sistema. Sin embargo los picos de turbidez y fósforo producidos por el afluente, antes del inicio del sistema, alcanzan niveles de turbidez y fósforo de 278 NTU, 739 ppb P-PO₄, estos niveles máximos no se observan en el período de funcionamiento del sistema

(figuras 19 y 20). De hecho la variabilidad de turbidez y fósforo antes y después del inicio del sistema son significativamente diferentes (comparación de varianzas, test de F) y los niveles son comparables con los medidos en la misma época del año en el 2015, aunque en esa oportunidad solo se tomaron 2 muestras lo cual resulta insuficiente para asegurar que son similares. Estos resultados indicarían que el sistema permite compensar los efectos del efluente, principalmente minimizando los picos de turbidez y fósforo total.

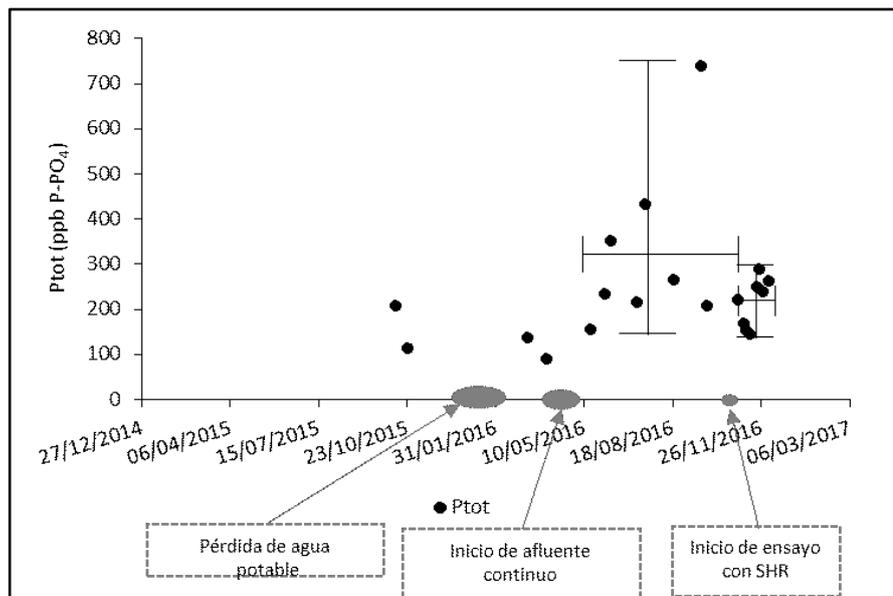


Figura 19. Variación temporal del fósforo total en la Orilla 1 (vertido de afluente y SHR). Efecto de alteraciones puntuales: inicio de afluente continuo e inicio de funcionamiento del SHR (efecto del SHR). Se señalan los rangos de variabilidad de los datos y el valor medio en la intersección. La diferencia entre las varianzas de ambos grupos señalados es significativa, (comparación de varianzas, test de F).

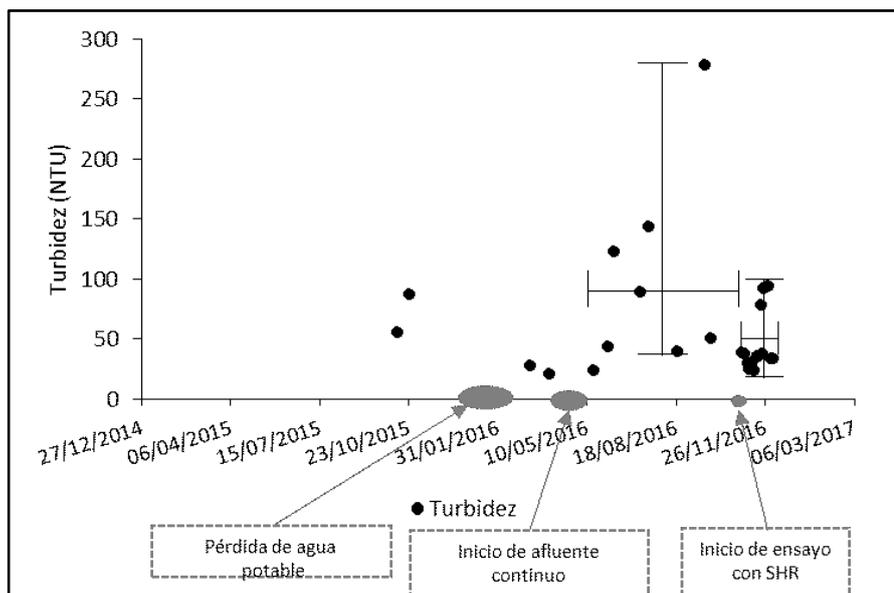


Figura 20. Variación temporal del fósforo total en la Orilla 1 (vertido de afluente y SHR). Efecto de alteraciones puntuales: inicio de afluente continuo e inicio de funcionamiento del SHR (efecto del SHR). Se señalan los rangos de variabilidad de los datos y el valor medio en la intersección. La diferencia entre las varianzas de ambos grupos señalados es significativa, (comparación de varianzas, test de F).

2.5.1.1 Influencia del viento

En el período de funcionamiento del sistema, se observa en la orilla 1 dos calidades de agua claramente diferenciadas, una turbia mayormente afectada por el afluente y otra más clara afectada por la acumulación de agua de salida del SHR (figura 21).



Figura 21. Diferenciación de aguas turbia y clara en la Orilla 1 (zona de vertidos), influenciadas por afluente y SHR respectivamente.

El principal factor que determina el modo en que se distribuye el agua turbia y clara es la dirección del viento. La isla se presenta como una divisoria de aguas limitando las posibilidades de orientación de la pluma del afluente (agua turbia) principalmente en dos sentidos, hacia la derecha (orilla suroeste) o hacia la izquierda (orilla noreste) dependiendo de la dirección del viento (figura 22). La distribución volumétrica y direccionalidad de la pluma en la laguna es aún más compleja, pero se simplifica en dos direccionalidades que explican la variabilidad de la turbidez y concentración de fósforo total en las orillas.

La isla, en la dirección de ingreso del afluente, tiene una forma peninsular, producto de la acumulación de los sedimentos que ingresan con el afluente. La

península que se direcciona en oposición al ingreso del afluente traza la línea divisoria de aguas, y determina las dos alternativas de flujo señaladas en función de la dirección del viento (con componente NO (CCNO) o con componente SE (CCSE)). Las bajas profundidades de la zona de vertido del afluente y el obstáculo que significa la isla para la distribución del afluente turbio en la laguna probablemente favorezcan que la mayoría de los sedimentos que ingresan con el afluente sedimente en esa zona, que incluye también la Orilla 1 (salida del SHR). Esto se expresa en el crecimiento peninsular de la isla en dirección al vertido del afluente y en la baja profundidad de la zona (figura 22).

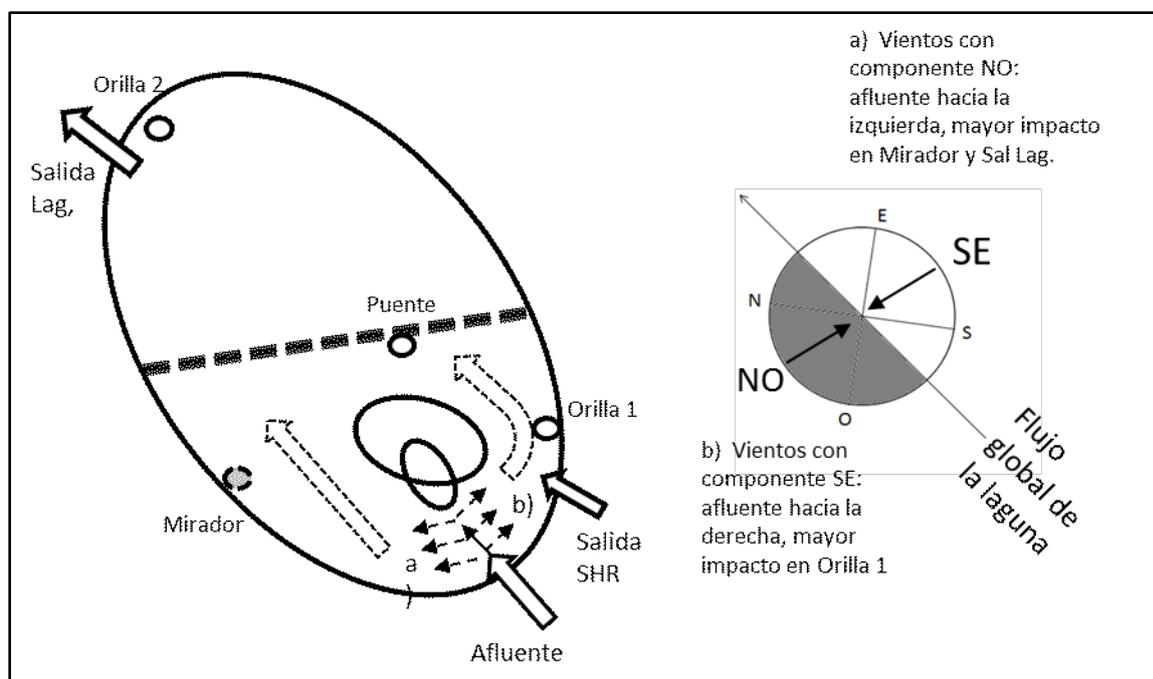


Figura 22. Relación entre la dirección del viento y la circulación de agua de la laguna. Dirección alternativa de flujo del afluente en función del viento (con componente NO (CCNO) o con componente SE (CCSE)).

El recorrido del afluente cuando prevalecen los vientos CCNO, es directo y sin obstáculos hacia la salida de la laguna (Orilla 2). Estas características fluidodinámicas se expresan principalmente en la variabilidad de la turbidez en las orillas próximas al afluente (Orilla 1 y Mirador), y en menor medida en la orilla opuesta (Orilla 2) (figura 23). La concentración de fósforo también expresa esta dinámica en menor medida (figura 24).

Se distinguen 2 etapas en relación a la orientación del afluente en la laguna, determinadas principalmente por la variación de turbidez en las muestras

cercanas al efluente (Orilla 1 y Mirador (a partir del 23/11)). La primera etapa va desde el 27/10 (inicio SHR) hasta el 20/11. En la misma la dirección predominante del viento se distribuye un 50% CCSE, 25% CCNO y 25% calmo. La segunda etapa va desde el 20/11 hasta finalización del ensayo, y la distribución de vientos es 26,7% CCSE, 33,3% CCNO y 40% calmo. Adicionalmente, se observa una alternancia en los valores de turbidez entre Orilla 1 y Mirador, reflejando los sentidos de circulación del afluente (figura 23).

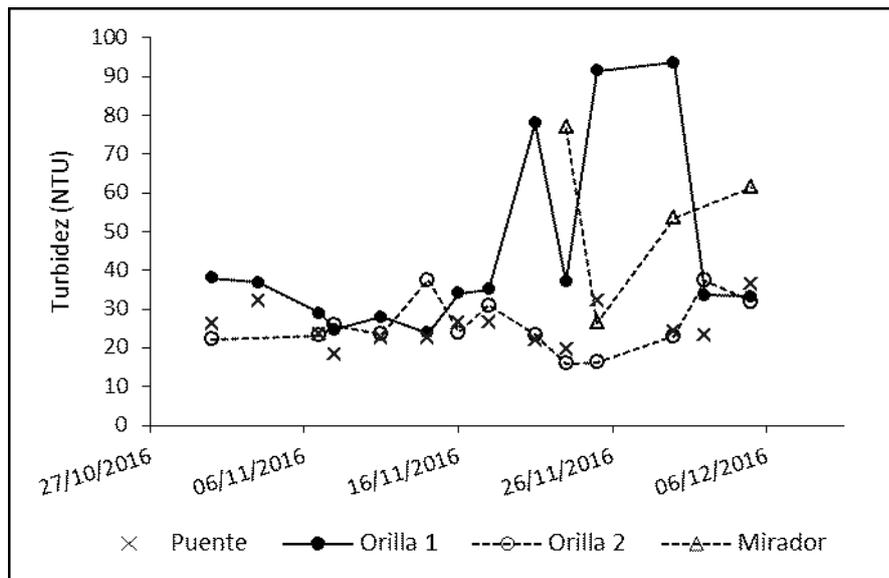


Figura 23. Evolución temporal de la turbidez en los bordes de la laguna (“Orilla 1”, “Orilla 2” y “Mirador”) en el periodo de ensayo con el SHR.

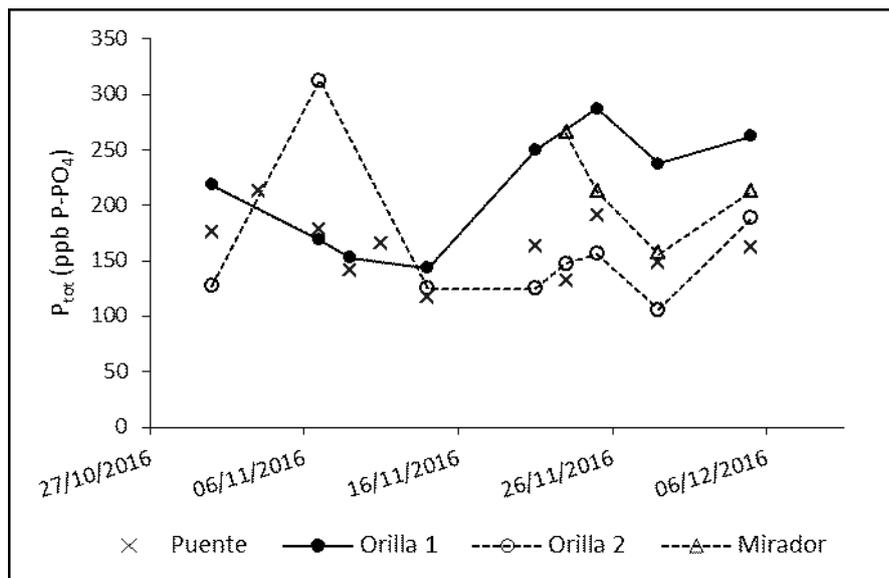


Figura 24. Evolución temporal de la concentración de fósforo total en los bordes de la laguna (“Orilla 1”, “Orilla 2” y “Mirador”) en el periodo de ensayo con el SHR.

En la figura 25 se observa que los porcentajes de predominancia de los vientos, se ajustan con las direcciones posibles de circulación del afluente en la laguna (figura 22) produciendo cambios locales significativos en las concentraciones de turbidez y fósforo. La primer etapa se caracteriza por una turbidez baja en la orilla de salida del SHR (Orilla 1), similar a la del puente, con una media de $31,2 \pm 5,6$ NTU, los vientos CCSE predominan en un 50%, frente a un 25% de los CCNO. En la segunda etapa, la turbidez media aumenta $61,2 \pm 29,6$ NTU, con una alta variabilidad y picos que superan las 90 NTU (figura 23). En esta etapa la predominancia de los vientos CCSE disminuye a 26,7% y la de los vientos CCNO aumentan un 7,3%.

Es necesario considerar que las direcciones predominantes diarias del viento, pueden no ajustarse a la dirección del viento al momento del muestreo. A pesar de esto, es razonable que la predominancia de una dirección del viento, se traduzca en un sentido de circulación relativamente estable de una corriente de agua. En este sentido se refuerza que es necesario para la ubicación del sistema considerar la dirección del viento predominante en una relación de compromiso con otras variables fluidodinámicas como la distancia a los egresos, y factibilidades constructivas.

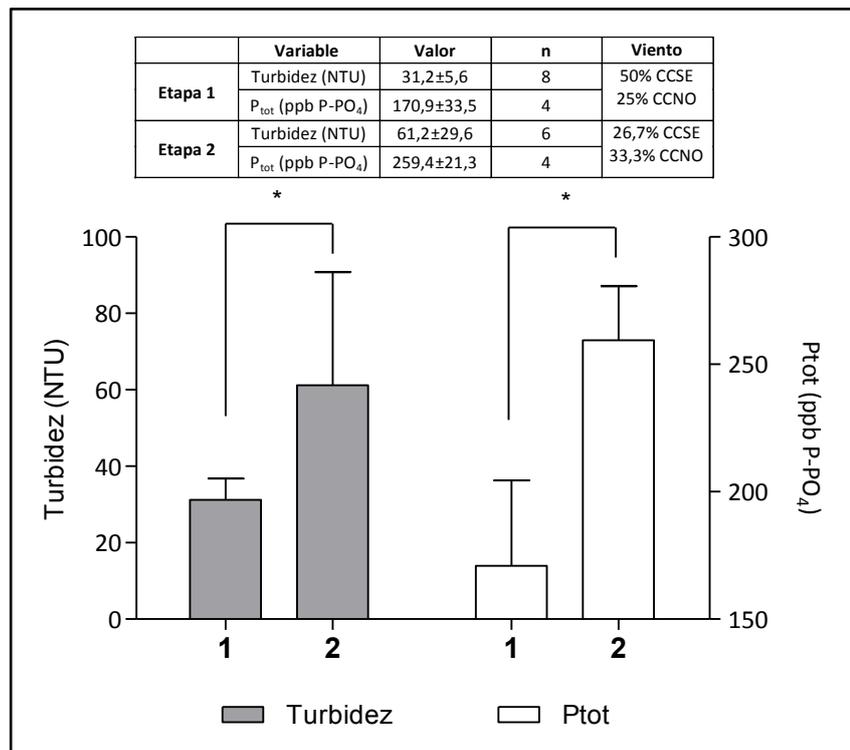


Figura 25. Niveles de fósforo y turbidez en la Orilla 1 para las distintas etapas identificadas (1 y 2) y su relación con la predominancia en la dirección del viento (con componente SE (CCSE), con componente NO (CCNO). Los valores corresponden a la media \pm ED, $n=4$ (Ptot), $n\geq 6$ (Turb).

2.5.2 Efectos en el centro de la laguna

En la orilla 1 de vertido del SHR no se identifican efectos locales significativos en los valores medios de turbidez y fósforo total principalmente por los efectos directos del afluente, aunque si se identifica un amortiguamiento significativo a los picos de turbidez y fósforo total.

El punto ubicado en el centro de la laguna (puente), a diferencia de la orilla 1, se encuentra apartado del efecto directo del afluente turbio por la interposición de la isla, y a su vez se ubica en una zona de influencia más directa de la salida del SHR (figura 22). La baja profundidad de la zona de vertido del afluente y el SHR (orilla 1) que se extiende hasta el centro de laguna, favorecería que el efecto de las alteraciones se observen en corto tiempo. Por lo tanto se considera que los efectos producidos en el punto puente, se corresponderían más con efectos locales.

La evolución de la calidad del agua en el centro de la laguna permite evaluar la dinámica estacional y los efectos de las alteraciones en la laguna, minimizando efectos de orilla. La concentración de fósforo total y la turbidez en el centro de la laguna presentan una variación cíclica con la estacionalidad (figuras 26 y 27), respondiendo principalmente a variaciones en la temperatura del agua. Las temperaturas del agua se encuentran estrechamente relacionadas a las temperaturas medias del ambiente en lagunas pampeanas (Elisio, et al. 2015), adicionalmente el aumento de la temperatura del agua produce un incremento de los aportes por carga interna (Sas, 1989; Jeppesen et al. 1991). Las temperaturas medias mensuales elevadas se corresponden con las mayores concentraciones de fósforo total y turbidez medidas, y a la inversa a menor temperatura las concentraciones de fósforo total y turbidez son menores.

Esta variabilidad cíclica que se mantiene hasta finales de primavera del año 2015, se ve interrumpida por las alteraciones en los ingresos indicadas en las figuras 26 y 27.

La pérdida de agua produce un efecto de dilución en la laguna, y una tendencia a la reducción de la turbidez y el fósforo total respecto a los niveles

esperados para las temperaturas medias mensuales elevadas de Febrero y Marzo (calor) (tabla 8). Estos puntos no se consideran para determinar los valores medios característicos de la época de calor (temperaturas medias mensuales mayores a 20°C). El inicio del afluente produce un incremento de los niveles de fósforo y turbidez significativos respecto a los valores normales de la época (frío) (tabla 10). Bajo efecto del afluente, la turbidez y el fósforo total alcanzan niveles medios de 210,9 ppb y 37,2 respectivamente, y máximos de 250 ppb y 50 NTU (figuras 20 y 21), niveles que superan los normales de la época. Sobre esta base alterada por el afluente continuo comienza a funcionar el SHR.

Para determinar el efecto del SHR, se consideran las muestras tomadas luego del segundo inicio del sistema ("inicio 2", ver inciso 3.4), a partir del tercer día de funcionamiento, a fin de dejar pasar un tiempo prudente para evaluar los efectos. Los niveles no considerados se incluyen como parte de los efectos del afluente, que determinan los niveles basales iniciales, a la vez que se descarta el primer punto luego iniciado el afluente. Estos cambios en el análisis de los datos pretenden considerar el desfase temporal entre los efectos puntuales en la zona de vertido, y los efectos trasladados a zonas más alejadas, más aun considerando que en el recorrido entre el vertido del afluente y el centro se interpone la isla.

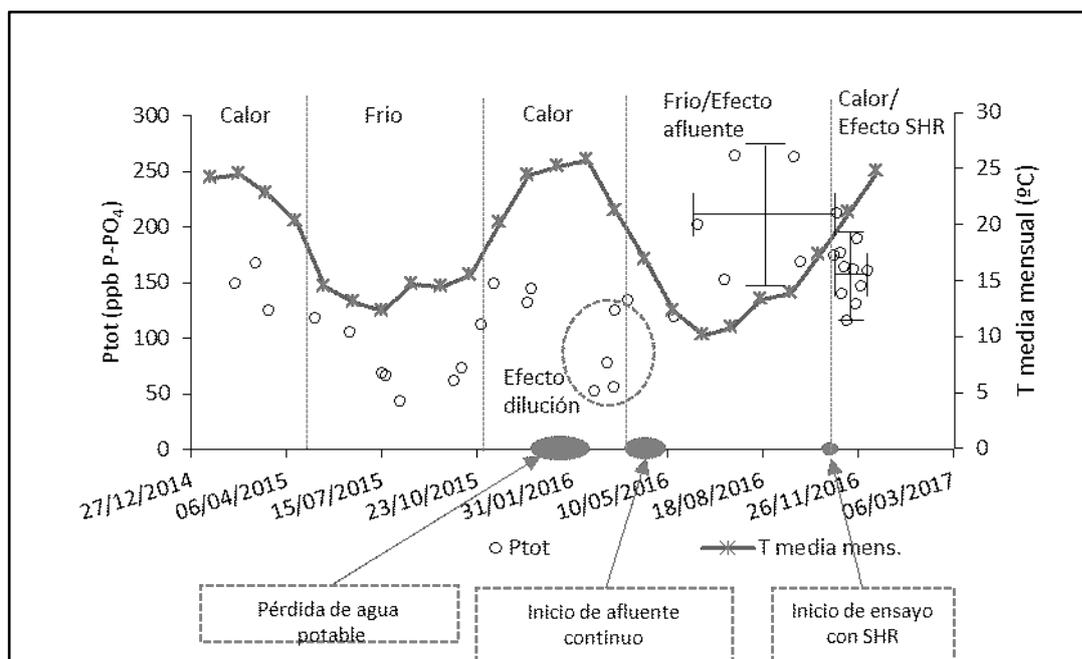


Figura 26. Evolución temporal de la concentración de fósforo total en la laguna (centro, punto "puente") y temperatura media mensual ambiental (datos de estación meteorológica Gran Buenos Aires Sur, disponibles en <http://www.climasurgba.com.ar>). Períodos de frío y calor en relación a la temperatura media mensual (mayor o menor a 20°C). Correlación entre ambas variables y efecto de

alteraciones puntuales: pérdida de agua potable (efecto de dilución), inicio de afluente continuo e inicio de funcionamiento del SHR (efecto del SHR). Para el efecto del afluente y SHR se señalan los rangos de variabilidad de los datos y el valor medio en la intersección.

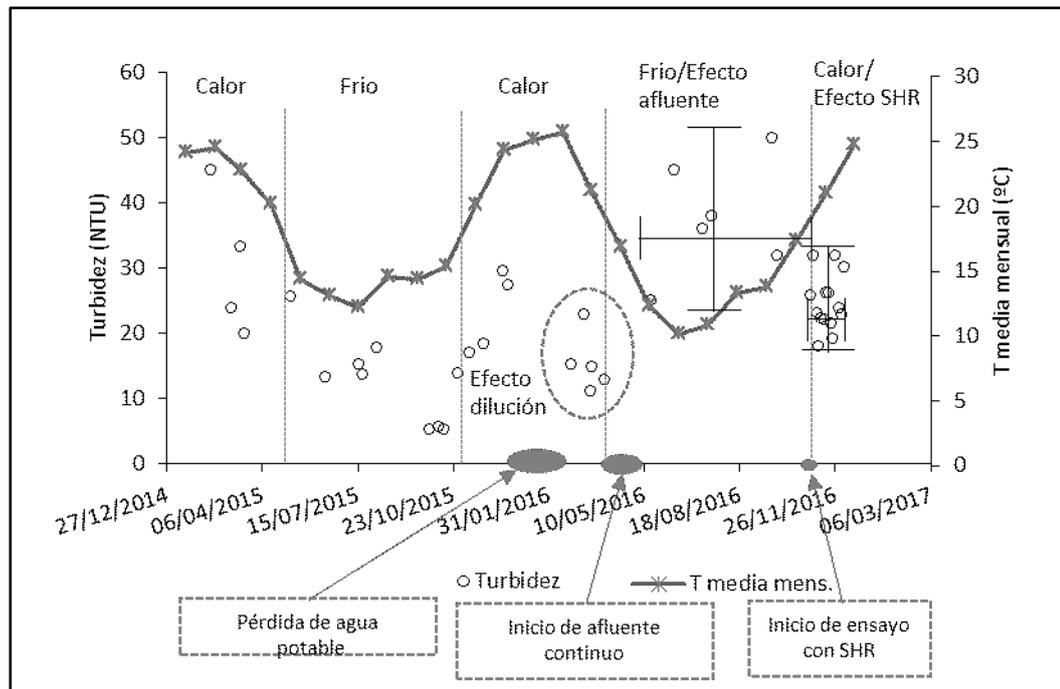


Figura 27. Evolución temporal de la turbidez en la laguna (centro, punto "puente") y temperatura media mensual ambiental (datos de estación meteorológica Gran Buenos Aires Sur, disponibles en <http://www.climasurgba.com.ar>). Períodos de frío y calor en relación a la temperatura media mensual (mayor o menor a 20°C). Correlación entre ambas variables y efecto de alteraciones puntuales: pérdida de agua potable (efecto de dilución), inicio de afluente continuo e inicio de funcionamiento del SHR (efecto del SHR). Para el efecto del afluente y SHR se señalan los rangos de variabilidad de los datos y el valor medio en la intersección.

A pesar de la continuidad del afluente, el funcionamiento del SHR produce una reducción significativa de la concentración media de fósforo y turbidez en relación a los niveles previos generados por el afluente (test de t de student con corrección de Welch, $p < 0,05$) incluso cuando las temperaturas medias se elevan y deberían acentuar los efectos del mismo. De manera similar a lo producido en la Orilla 1, el SHR disminuye significativamente la variabilidad de los niveles de fósforo total y turbidez (comparación de varianzas, test de F) (figuras 26 y 27).

El fósforo total medio en el transcurso del ensayo es de 160,2 ppb (131,3 – 210,5 ppb), y la turbidez 23,5 NTU (18,1 – 32,0 NTU) (figura 28). Estos valores no presentan diferencias significativas con los correspondientes a las temperaturas medias mensuales mayores a 20°C (tabla 10). No se observa en el transcurso del ensayo una tendencia clara a la disminución de turbidez ni de fósforo total en el centro de la laguna. Es un comportamiento que responde a un efecto de

compensación/dilución continua que el SHR genera a los efectos del afluente, y adicionalmente al incremento de la temperatura del agua que debería potenciarlos.

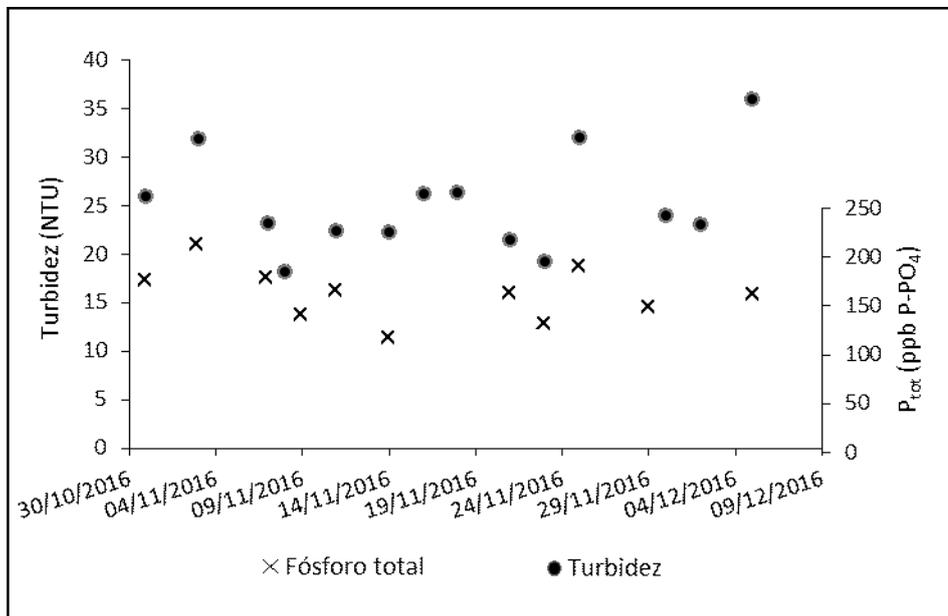


Figura 28. Evolución temporal de la concentración de fósforo total y turbidez en la laguna (centro, punto "puente") en el periodo de ensayo con el SHR.

	Fósforo tot. (ppb P-PO₄)	Turbidez (NTU)
Calor (T _{media} ≥20°C)	144,8 (132,0 - 167,5) N=6	26,8 (18,5 - 45) N=8
Frío (T _{media} <20°C)	86,3 (43,8 - 118,75) N=6	12,5 (5,4-25,7) N=7

Tabla 10. Niveles de fósforo total y turbidez normales de las épocas de frío y calor en la laguna del Zoológico de La Plata. Valores medios, rangos de variabilidad y número de muestras (N).

Por otro lado, como se observa en la figura 29, la variabilidad de las precipitaciones mensuales no explica el patrón cíclico que si se ajusta a la variación de temperatura media mensual. Sin embargo se observa que las bajas precipitaciones desde Marzo hasta Junio del 2016 coincidieron con el inicio del afluente continuo, potenciando probablemente los efectos del mismo por reducción del efecto diluvivo de las lluvias. El incremento de la concentración de nutrientes cuando el balance hídrico es negativo por escasas precipitaciones ha sido reportado en la bibliografía (Sosnovsky y Quirós, 2006). Las precipitaciones en el periodo de tiempo considerado para la determinación del efecto del SHR, antes y después de su puesta en funcionamiento no presentan diferencias, de tal

modo que los efectos determinados serían independientes de las precipitaciones. Por otro lado es probable que los efectos dilutivos de la lluvia, en una laguna pequeña, donde la zona litoral es un porcentaje importante de la superficie total de la laguna, se compensen por los aportes erosivos y de escurrimiento de los bordes.

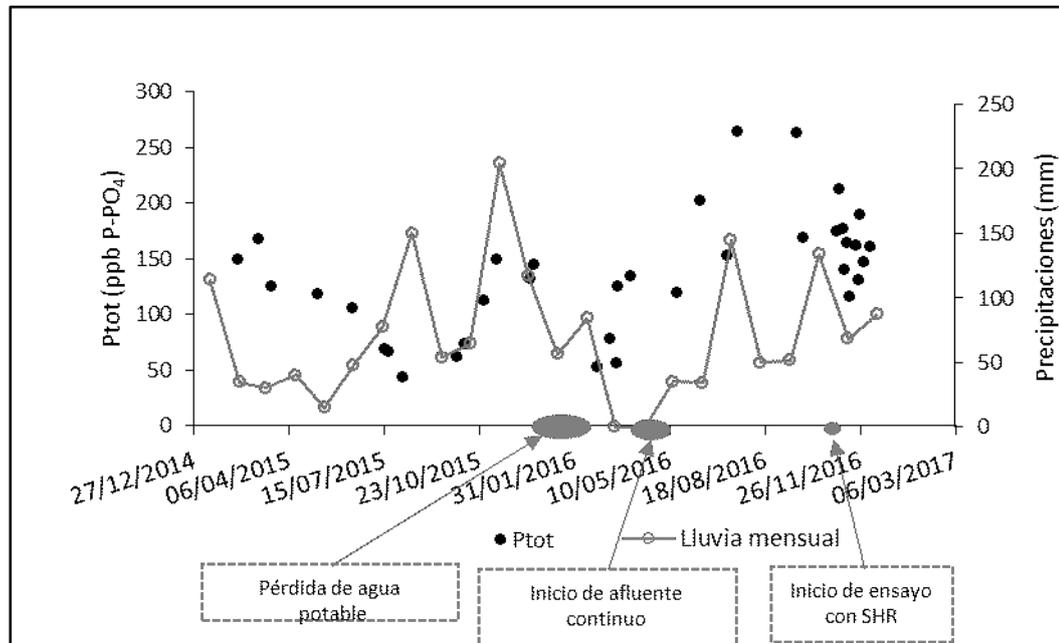


Figura 29. Evolución temporal de la concentración de fósforo total en la laguna (centro, punto "puente") y precipitaciones mensuales (datos de estación meteorológica Gran Buenos Aires Sur, disponibles en <http://www.climasurgba.com.ar>). Correlación entre ambas variables y efecto de alteraciones puntuales.

La concentración de fósforo reactivo soluble media considerando todas las medidas realizadas en el centro de la laguna es de $42,9 \pm 19,2$ ppb, con un valor máximo de 70 ppb (figura 30). El porcentaje medio respecto del fósforo total varía entre 8% y 55%, con una media del 28,0%. Este porcentaje se corresponde con la distribución característica en lagos someros, donde la tendencia es a la fijación de fósforo favoreciendo su forma particulada coloidales (Fuentes y Massol-Deya, 2002). A partir de la puesta en marcha del SHR, el porcentaje y la concentración de fósforo soluble en el centro de la laguna es de $30,0 \pm 12,9$ ppb, lo que representa un $19,3 \pm 8,8$ % respecto del total. Estos porcentajes no varían considerablemente en los otros puntos de muestreo. Ni siquiera en la orilla de salida del SHR (orilla 1) cercano al vertido del afluente. El afluente ingresa con aproximadamente con 313 ppb de fósforo soluble, con variaciones entre 113 y 523 ppb. Este ingreso no se expresa en un aumento de fósforo soluble en la laguna.

Es probable que esta carga de fósforo soluble además de diluirse en la laguna, sea asimilada rápidamente por la producción primaria. Por otro lado el efluente ingresa con concentraciones de Fe relativamente altas (entre 1mgFe/L y 2,3mgFe/L, n=3), lo cual podría influir en la retención de fósforo en el sedimento. Las concentraciones de Fe total a la salida del SHR resultaron para las medidas realizadas, en normal funcionamiento, siempre por debajo del límite de detección de la técnica utilizada (<0,1mg/L) (n=5).

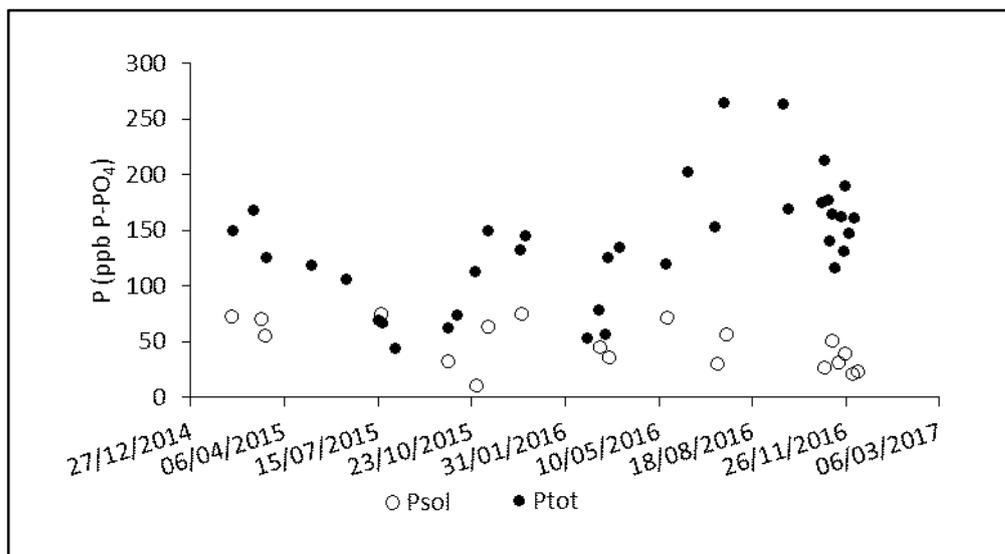


Figura 30. Evolución temporal de la concentración de fósforo total (*P_{tot}*) y soluble (*P_{sol}*) en la laguna (centro, punto “puente”).

Como se observa en el balance de fósforo de la laguna (tabla 3), el 70% del fósforo total ingresado a la laguna corresponde al afluente. Sin embargo, solo aproximadamente un 38% del fósforo total ingresado en el afluente es soluble, lo cual correspondería a la fracción biodisponible y con capacidad de acumularse en la columna de agua. Esto puede explicar en parte, porque a pesar de no modificar el pronunciado desbalance acumulativo producido por el afluente, el SHR produce efectos significativos. El SHR actúa sobre la columna de agua. La acumulación producida por el afluente considerando los aportes a la columna de agua, se reduce de 64,7 g/día (tabla 9) a 24,6 g/día. El SHR remueve apenas un 10%. Esto indica que el balance global de nutrientes en la laguna no explica los cambios observados. Es probable que los balances locales, que consideran la distribución de los aportes y líneas de circulación del agua en la laguna resulten en una explicación más adecuada para los efectos observados en relación los balances. Además resulta

necesario incluir los factores biológicos que modifican la concentración o distribución de fósforo en la columna de agua.

La respuesta ecológica a un incremento en la concentración de nutrientes es la producción primaria. La misma además se favorece con el incremento de la temperatura. Las observaciones realizadas en la laguna en relación a su aspecto y color verdoso, sumado a las concentraciones de fósforo soluble (biodisponible) y turbidez baja, y una profundidad fótica que supera la profundidad máxima de la laguna, sin presencia de macrófita arraigada, indica que es altamente probable que el perfiton sea una respuesta productiva relevante al incremento en la concentración de nutrientes.

Ya se ha identificado la importancia del desarrollo de organismos adheridos en competencia con el fitoplancton, siendo favorecidos en condiciones de agua clara y baja concentración de nutrientes en la columna de agua (Sanchez, *et al* 2016; Hansson, 1988, 1990). La transferencia de fósforo biodisponible al desarrollo de perfiton en el sedimento podría ser un factor de reducción de la concentración de fósforo total en la columna de agua. Este proceso se favorecería además con la reducción de turbidez (producida por el SHR), por lo tanto, es probable que la acción conjunta entre el desarrollo del perfiton (captación de fósforo de la columna de agua), y el SHR (reducción de fósforo y turbidez) expliquen la reducción de fósforo y turbidez observada en el centro de la laguna (figuras 20 y 21). Sin embargo es necesario determinar con mayor precisión esta dinámica, y caracterizar el desarrollo de perfiton en competencia con el fitoplancton en el sistema estudiado.

En este sentido, la variación del pH en el centro de la laguna nos aporta algunas certezas respecto de la posible respuesta productiva del sistema al aporte de nutrientes producido por el afluente. En la figura 30 se observa que previo al inicio del sistema el pH se mantiene a un pH medio de 7,5 con variaciones entre 6,5 y 8. Los valores de pH más básicos se midieron en época estival, lo cual resulta lógico porque la proliferación de algas produce un incremento de pH por consumo de CO₂. El afluente inicio en época invernal, donde la productividad se encuentra limitada por las bajas temperaturas. El efecto del aporte de nutrientes por parte del afluente comienza a observarse con el incremento de las temperaturas. El pH escala significativamente a un valor medio de 8,7 (7,8 - 9,6). El pH del afluente

varía entre 7,2 y 8, 85 con un valor medio de 7,9, niveles próximos a los normales de la laguna. El sistema devuelve el agua tratada a un pH medio de 7,1 con variaciones entre 6,5 y 7,44, y por lo tanto no solo no es el factor de incremento sino aporta a su disminución.

El aumento significativo de pH no puede deberse sino a la producción primaria. Sin embargo, la producción no se expresa en un incremento significativo de turbidez, ni fósforo total, por lo tanto reforzamos la hipótesis de que el principal factor de producción primaria en la laguna del zoológico, producto de su baja profundidad que permite la penetración de la luz hasta alcanzar los sedimentos es el perifiton.

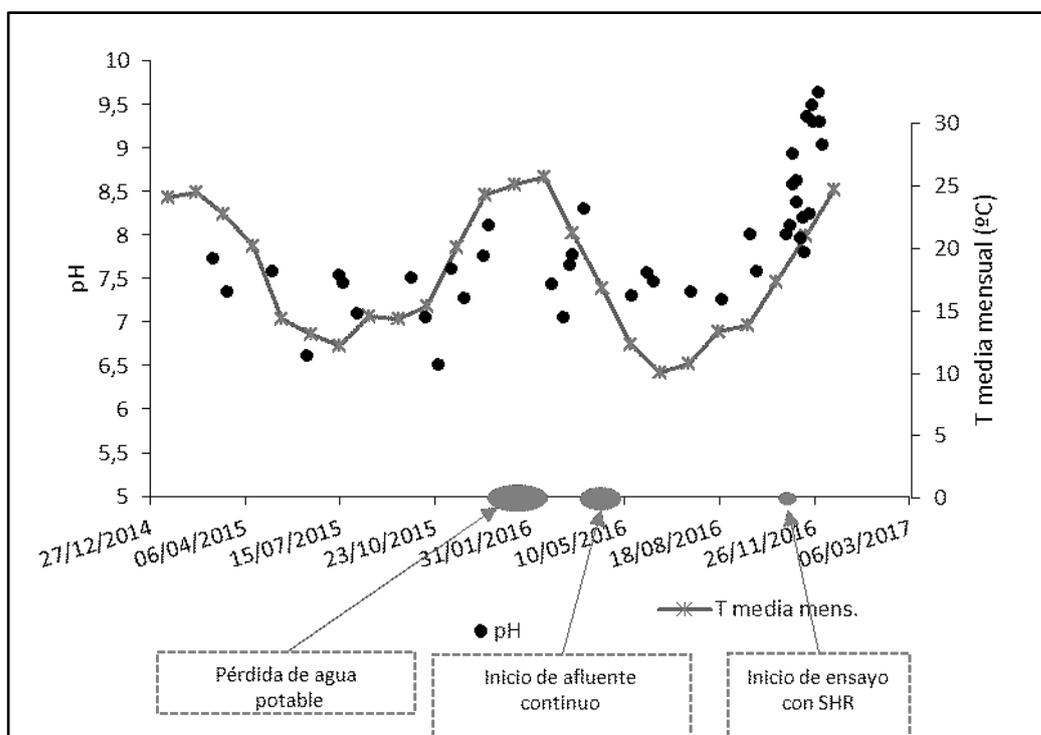


Figura 30. Evolución temporal de la concentración de fósforo total y soluble en la laguna (centro, punto "puente").

La posibilidad de que exista una respuesta productiva al aporte de nutrientes por proliferación de comunidades adheridas abre la incógnita de cuál es el aporte de estas comunidades a la reducción de nutrientes biodisponibles en la columna de agua, y por lo tanto un amortiguamiento biológico a los efectos del afluente. Es probable que el efecto conjunto del SHR y la producción perifítica hayan reducido el desarrollo del fitoplancton que produce incrementos de turbidez y fósforo total en la columna de agua. Como se tratará en el siguiente inciso de esta tesis, la temperatura del agua también tuvo un aumento significativo

en el comienzo de la estación cálida del 2016, configurando un escenario altamente propicio para la producción primaria.

Este efecto sinérgico entre un sistema que tiende a favorecer las condiciones abióticas para el desarrollo de fotosintético en la interface sedimento agua (reducción de turbidez y nutrientes en la columna de agua) y el desarrollo producción primaria asociada al sedimento (macrófita arraigada o periffiton) puede resultar en un proceso efectivo de recuperación de una laguna en estados claros permanentes, involucrando el control de desarrollo excesivo de fitoplancton, y la consecuente limitación de floraciones cianobacterianas.

2.5.2.1 Temperatura y conductividad

El efecto simultaneo entre inicio de afluente y bajas precipitaciones se expresa claramente en un aumento de la conductividad en la laguna (figura 31). La conductividad pasa de un comportamiento estable con una media de $0,801 \pm 0,044$ mS a una conductividad media de $0,948 \pm 0,064$ mS (un incremento mayor a 0,1 mS) luego de iniciarse el afluente continuo. La conductividad media del afluente, medida a partir del inicio del SHR, es de $0,979 \pm 0,091$ mS, lo cual indicaría que el factor de incremento de la conductividad es el afluente. El tiempo de residencia del afluente en la laguna es aproximadamente 20 días, por lo tanto es razonable que se observe este cambio brusco en la conductividad. Además, es probable que en este incremento influya la escasez de precipitaciones de Marzo y abril del 2016. El incremento se da en un marco de caída de las temperaturas medias mensuales (figura 30), por lo tanto la temperatura media mensual no solo no explicaría este salto en la conductividad sino que forzaría el efecto opuesto (caída de la conductividad por disminución de la temperatura).

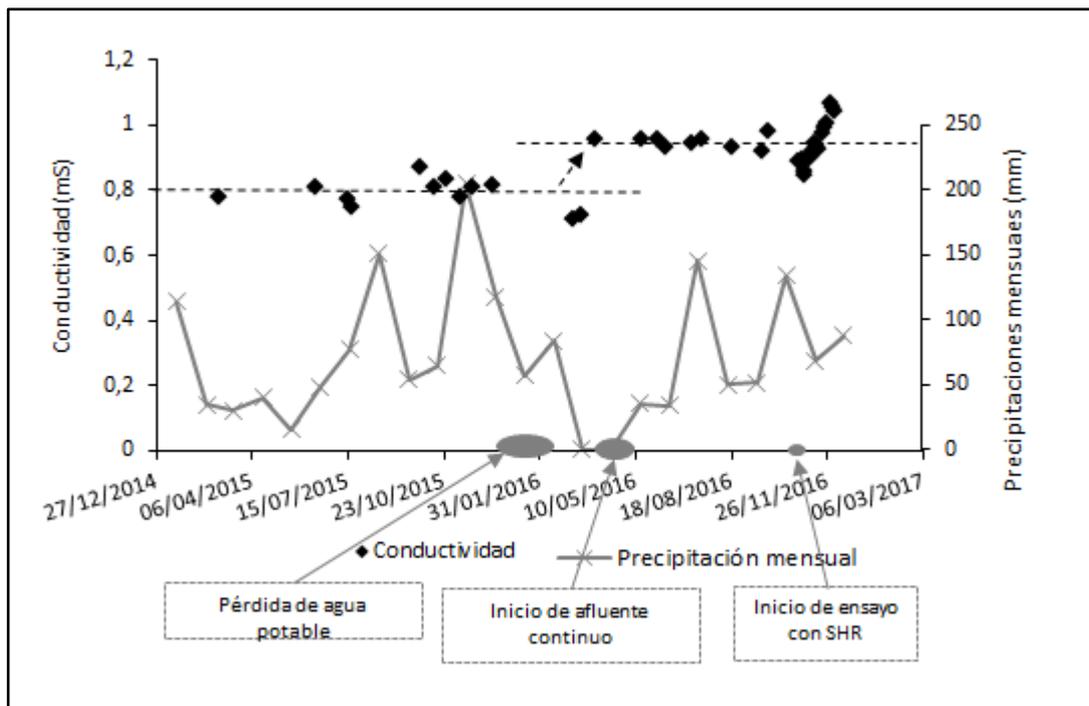


Figura 31. Evolución temporal de la conductividad en la laguna (centro, punto “puente”) y precipitaciones mensuales. Correlación entre ambas variables y efecto de alteraciones puntuales.

Por otro lado, en el período corto de funcionamiento del SHR (noviembre 2016) se observa un incremento lineal de la conductividad.

En la figura 32, se observa que el afluente modifica pronunciadamente la temperatura, aumentando de 15,9 °C a 29,5°C progresivamente en solo 4 días (del 21/11 al 25/11). Este incremento de temperatura se correlaciona con un comportamiento similar de la conductividad en el afluente, pasando de un valor medio de $0,910 \pm 0,04$ mS (antes del 23/11) a $1,06 \pm 0,06$ mS (después del 23/11).

Este incremento escalonado de temperatura en el afluente, se aparta de la tendencia de aumento de la temperatura media diaria del ambiente, que también tiene un aumento sostenido en el mismo período. En cambio la temperatura del agua de la laguna y de la salida del SHR siguen la tendencia de incremento de la temperatura media diaria (figura 32). Esta diferencia puede explicarse por el menor volumen/masa de agua de la zona de anegamiento que produce el afluente en relación al volumen de agua de la laguna. Otro factor relevante que explica esta variación en la conductividad y temperatura del afluente es que coincidieron dos eventos climatológicos, el aumento de las temperaturas medias diarias y la escases de lluvia (entre el 13/11 y 26/11 no se registraron precipitaciones) (figura 31). Además, la zona de anegamiento se encuentra contenida por un murallón de

hormigón, material que se caracteriza por alcanzar elevadas temperaturas cuando es expuesto a la radiación solar. La combinación entre un material con alta capacidad de transformar la energía solar en energía radiante, en contacto y a poca distancia del humedal puede producir incrementos importantes y bruscos en la temperatura del agua. Este fenómeno es un importante factor de impacto de los diques y represas en la temperatura del agua de los embalses (Val, *et al.* 2003).

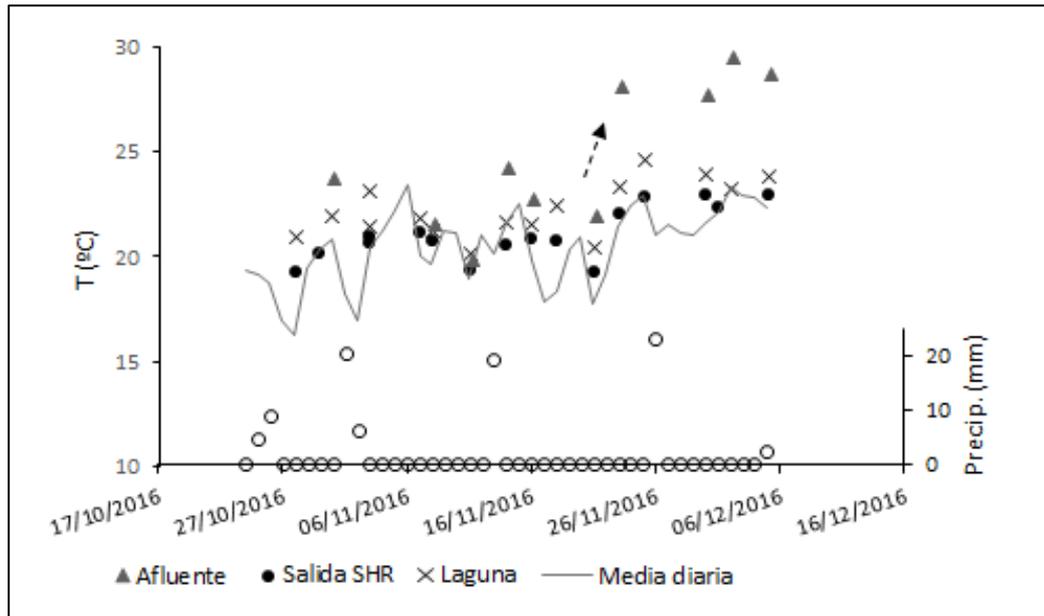


Figura 32. Evolución temporal de la temperatura del agua en la laguna (centro, "puente"), afluente y salida SHR, temperatura media diaria y precipitaciones diarias.

Cuando los procesos de intercambio energético en el ambiente son bruscos, se expresan en un estado ecológico alterado por los impactos, en este caso incremento de la temperatura del agua.

Las dinámicas de variación de la temperatura del agua se replican en mayor o menor medida en un incremento de la conductividad (figura 30). El afluente sufre el aumento más brusco y probablemente sea el factor que induce progresivamente a un incremento en la conductividad de la laguna, sumado al incremento de la temperatura del agua de laguna. Por otro lado, la temperatura del agua a la salida del SHR es siempre menor a la temperatura de la laguna, lo cual contribuye a reducir los efectos del incremento de la temperatura ambiental y del afluente. La menor temperatura a la salida del SHR se debe a que el sistema se encuentra a la sombra durante todo el día.

La relación entre la conductividad y la temperatura se basa en dos procesos que actuarían sinérgicamente, por un lado por las propiedades intrínsecas de las soluciones acuosas (aumento de la conductividad con la temperatura), por otro el desplazamiento de los equilibrios de precipitación de sales hacia las especies solubles (aumento de concentración de iones, aumento de la conductividad).

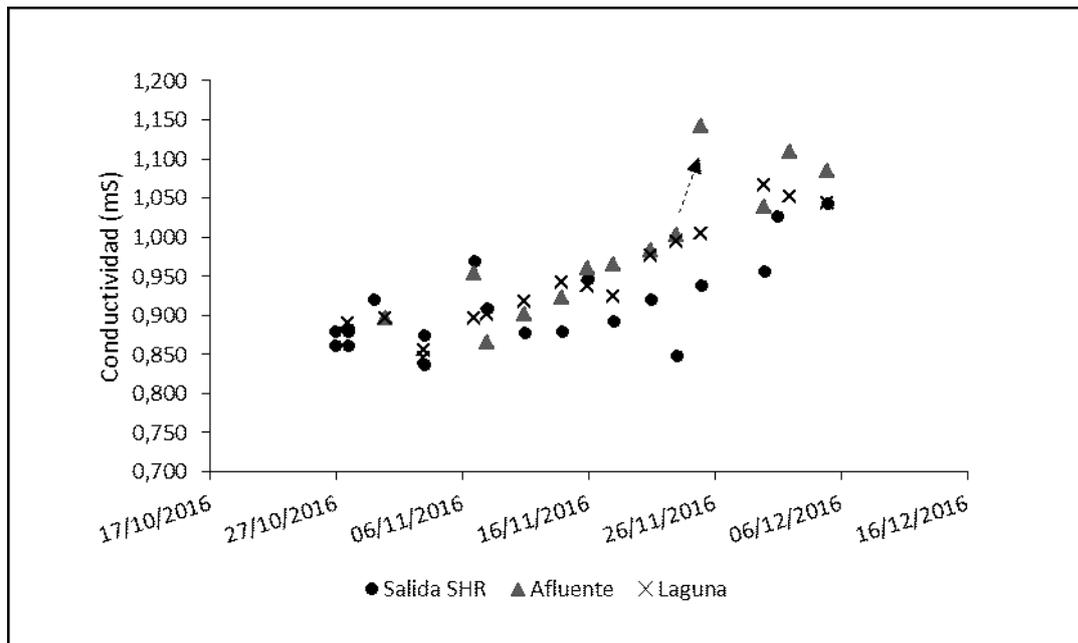


Figura 29. Evolución temporal de la conductividad en la laguna (centro, "puente"), afluente y salida SHR.

De los resultados de las figuras 29 y 30, se deriva que el funcionamiento del SHR no sería la causa de aumento en la conductividad de la laguna, sino que al contrario, genera una reducción en la temperatura del agua de laguna tratada.

2.5.3 Efecto en la concentración de Cloruros

El FeCl_3 incorpora cloruros (Cl^-) a la corriente. Los cloruros en la corriente de salida del SHR, como es de esperar aumentan en función de la dosis de Fe. Las mediciones realizadas a dos dosis de Fe diferentes (19,9 mgFe/L y 113,3 mgFe/L) produjeron incrementos en la concentración de Cl^- en 10,5 mgCl⁻/L y 31,4 mgCl⁻/L respectivamente. Este incremento significa un aumento del 6,6% y 22,0% respecto de la concentración de cloruros en la alimentación al sistema (157,0 mgCl⁻/L y 143,0 mgCl⁻/L respectivamente). Medidas realizadas por la empresa FAISAN determinan aumentos de 21,5 mg/L y 22,5 mg/L.

En función de la masa de FeCl_3 gastada y el volumen de agua procesado el incremento medio de la concentración de cloruros producido en la corriente tratada es de $68 \text{ mgCl}^-/\text{L}$, un aumento aproximado entre el 40 y 50 %.

3 Conclusiones

El funcionamiento del SHR resulta adecuado para los objetivos propuestos. Se logra mantener en funcionamiento continuo el sistema durante 37 días, de manera estable en la remoción de turbidez del $95,1 \pm 4,2 \%$ (reducción desde $25,2 \pm 4,9 \text{ NTU}$ a $1,47 \pm 2,2 \text{ NTU}$), logrando niveles por debajo de los establecidos por normas internacionales para el agua potable (EPA, 2000; OMS, 1996; Health and Welfare Canadá, 1978). La remoción de fósforo lograda en condiciones de funcionamiento normal fue de $71,7 \pm 7,5 \%$ (reducción de $166,8 \pm 39,5 \text{ ppb P-PO}_4$ a $47,1 \pm 12,6 \text{ ppb P-PO}_4$), nivel adecuado para alcanzar el objetivo de reducción de fósforo total en la laguna por debajo de las 100 ppb P-PO_4 (Quiros, 2005), a fin de mantener condiciones que favorezcan un estado claro permanente.

El diseño optimizado mediante la incorporación del módulo laminar, y el mejoramiento de los filtros permite mejorar la distribución de lodos en el SHR, acumulándose más del 90% de los lodos generados en el decantador principalmente. Esto involucra una facilidad para la gestión de lodos y un incremento considerable en el tiempo útil de funcionamiento de los filtros y menor probabilidad de saturación del humedal.

Aún en condiciones de impacto directo de un afluente turbio y con concentraciones elevadas de fósforo total, se logra regular a niveles normales los picos de turbidez y fósforo total producidos por el afluente turbio antes del funcionamiento del sistema, reduciendo significativamente la variabilidad y los niveles medios de dichas variables, contrarrestando el efecto del aumento de las temperaturas diarias de finales de la primavera y comienzos del verano que hubiesen conducido a una acentuación de los efectos del afluente. Se identifican visualmente impactos diferenciados entre el SHR y el afluente, observándose divisiones de aguas con posiciones relativas a la dirección del viento, las cuales se expresan en las variaciones pronunciadas de turbidez y fósforo en la zona de vertido del SHR. Se reafirma que para tener éxito en el proceso de recuperación es necesario primeramente eliminar o reducir los aportes externos.

A pesar de que el balance de nutrientes no pudo revertirse, y la acumulación continúa siendo significativa, el funcionamiento del sistema produce impactos significativos en la calidad de la columna de agua. Es necesario discriminar en los balances los aportes que modifican directamente la columna de agua sobre un amplio porcentaje que se acumula en sedimento, y por otro lado es necesario considerar balances de nutrientes locales en la zona de vertido. Por lo tanto, el objetivo y dimensionamiento del SHR no debe basarse estrictamente en la posibilidad de revertir o contrarrestar los balances globales acumulativos de nutrientes, sino en impactar las propiedades abióticas del agua en zonas delimitadas para reconstituir las comunidades bióticas que le permitan equilibrarse en estados claros permanentes, e ir modificando de a poco la calidad del agua en toda la laguna.

El SHR propuesto puede operar en continuo durante al menos 37 días, requiriendo un mantenimiento mínimo, por lo tanto se presenta como un sistema tecnológico adecuado para el tratamiento de lagunas eutrofizadas. Esta base tecnológica permite continuar con un proceso de optimización que mejore aún más el funcionamiento del sistema. En este sentido, se plantea que es posible mejorar aún más el decantador, optimizando ingreso y salida, modificar el módulo laminar con propuestas alternativas, eliminar la caída entre el decantador y alimentación a los filtros para prevenir la ruptura de flóculos, incrementar tiempo de mezcla del FeCl_3 para optimizar la remoción de fósforo, entre otras posibilidades.

Capítulo 6

Síntesis y discusión final

La presente tesis se centra inicialmente en la remoción específica de fósforo, para recuperar lagunas pampeanas eutrofizadas. Este enfoque se sustenta principalmente en una interpretación general de la problemática de eutrofización, que ubica a los nutrientes, y en particular al fósforo, como factor clave y limitante de la problemática. Por otro lado, el fósforo y la eutrofización se encuentran directamente asociados a los florecimientos cianobacterianos, sobre los cuales nuestro grupo de trabajo realiza diversos estudios y participa activamente en la temática a nivel nacional e internacional.

A raíz de los problemas persistentes en los sistemas de potabilización de agua asociados a la eutrofización de los cuerpos de agua que utilizan como fuente, existen líneas de trabajo sobre tratamientos alternativos. En nuestro país plantas de potabilizadoras como la de Córdoba que toma agua del lago San Roque, como la de Corrientes que toma agua del río Paraná, aguas debajo de Itaipú, como también la de Bahía Blanca que toma agua del embalse Las Piedras, han debido desarrollar

estrategias que les permitan evitar/mitigar los efectos (olores y toxinas) de las cianobacterias sobre la calidad del agua de red.

El uso de carbón activado, filtros, osmosis inversa o el uso de la oxidación con cloro han demostrado ser ineficaces en los momentos de floraciones intensas y prolongadas. Se ha propuesto desarrollar oxidantes más potentes que el cloro para ser utilizados en el tratamiento del agua, y se han invertido suntuosos recursos a fin de mitigar los efectos de la eutrofización, como la colocación de aireadores en el lago San Roque. Sin embargo ninguna de las alternativas tiende al abordaje de la problemática en relación a sus causas.

Es de resaltar aquí que, es necesario modificar el sentido de uso, ocupación y aprovechamiento de los lagos, lagunas y embalses, como de sus cuencas de drenaje, no solo como un servicio doméstico (fuente de agua, vertido de desagües), productivo e industrial, sino además para desarrollar una diversidad de actividades económicas y productivas, ligadas al turismo, deportes y diversos servicios ecosistémicos que son también alterados por la eutrofización y la presencia de floraciones cianobacterianas. Sin dudas garantizar un acceso seguro y democrático al agua potable, como factor vital, es el derecho fundamental que debe motivar el cuidado y la recuperación ecológica de las cuencas y humedales, y sobre el que se deben planificar y retroalimentar el resto de las actividades productivas. Se advierte que la gestión de servicios ecosistémicos de los humedales, o bien de las actividades ligadas a su aprovechamiento, deben estar estrictamente reguladas por organismos pertinentes, con participación activa de universidades y organismos científicos como de las comunidades que los habitan, para garantizar su diversidad y acceso democrático.

La biodiversidad, propia de los ambientes no impactados, significa a su vez un valor productivo en sí mismo, que puede traducirse en diversidad alimenticia, y oportunidades diversas. Por otro lado, la biodiversidad es uno de los componentes ecosistémicos fundamentales para garantizar la transición agroecológica (Sarandón, 2009), tan necesaria en la región pampeana.

Atendiendo a la importancia clave que reviste la problemática de la eutrofización en el marco de la problemática general de desaparición y deterioro de humedales a nivel planetario, en la presente tesis se desarrolla un modo

tecnológico nuevo para su abordaje en lagunas pampeanas, a la vez que se aproxima una estrategia para su implementación.

Un aspecto central del modo de abordaje propuesto, se basa en el estudio de los factores que desencadenan la problemática deben constituir el eje sobre el cuál se desarrollan las alternativas para abordarla. En este sentido se plantea necesario comprender los procesos de recuperación en sentido opuesto a los factores que producen la problemática, esto significa que las alternativas más adecuadas para abordar la eutrofización son las que contribuyen a la remoción de nutrientes del ecosistema acuático. Este criterio de abordaje general involucra un conjunto de técnicas, que además deben ser acompañadas por acciones tendientes al mejoramiento de la capacidad ecológica del ecosistema acuático para que pueda sostenerse en estados recuperados permanentes. En la mayoría de los cuerpos de agua esto significa regenerar los humedales costeros y riberas para retener y amortiguar los ingresos difusos, y preservar la biodiversidad.

Sobre la premisa de identificar las características particulares de las lagunas pampeanas que nos permitan adaptar con mayor precisión una estrategia tecnológica de recuperación, se realiza un amplio estudio de los cuerpos de agua poco profunda. Del mismo surge que en lagunas pampeanas, y lagos poco profundos en general, la turbidez es una de las variables más importantes para el abordaje de la problemática. Tal es así que el estado ecológico de las lagunas se clasifica como turbio o claro (Scheffer et al. 1993).

La turbidez no solo está asociada al contenido de nutrientes en estado particulado, sino además a las propiedades fóticas del agua y su relación con la profundidad. La turbidez es una variable necesaria de controlar para favorecer la actividad fotosintética en la interface sedimento-agua.

Conceptualmente se entiende que una estrategia de restauración de una laguna pampeana eutrofizada con atención a la necesidad de limitar los florecimientos cianobacterianos debe contemplar los siguientes puntos.

- 1) Eliminación y/o reducción de cargas externas de nutrientes.
 - Aportes difusos: usos del suelo en cuenca de drenaje, revegetación y diversidad biótica de ribera
 - Aportes puntuales: eliminación o reducción de efluentes (tratamiento).

- 2) Desarrollo de condiciones abióticas.
 - Reducción de nutrientes y turbidez de la columna de agua.
 - Control de pH, temperatura y oxígeno disuelto.
- 3) Desarrollo de condiciones bióticas.
 - Desarrollo de nichos ecológicos para recuperación de diversidad biótica. Sitios controlados (baja concentración de nutrientes y baja turbidez) para reinscripción de especies ausentes.
 - Control de comunidades (cosecha de macrófitas, pesca).

La presente tesis profundiza en el desarrollo de tecnologías que permitan trabajar particularmente el punto 2 y que se pueda integrar a la batería de acciones que lleven finalmente a la recuperación permanente del ecosistema acuático.

1. Sistema Hídrico Renal (SHR)

El SHR es eficiente para la utilización de FeCl_3 en un modo que evita su acumulación en los sedimentos, y por lo tanto sus potenciales efectos tóxicos y acumulaciones de nutrientes. Este modo tecnológico renal permite controlar con mayor precisión los procesos de remoción, optimizar la remoción de fósforo y evitar la acumulación de FeCl_3 , nutrientes y biomasa dentro del ecosistema lagunar. El uso de agentes químicos como el FeCl_3 reduce además el pH del agua. Adicionalmente se puede reducir la temperatura del agua, dependiendo de la ubicación del sistema.

El vertido puntual del retorno del agua a la laguna, se traslada en efectos locales rápidos en la zona de vertido, y efectos paulatinos en el resto del cuerpo de agua dependiendo el grado de mezclado, circulación de las corrientes internas y posibles aportes puntuales o difusos que perturben los efectos. Es posible implementar metodologías de sectorización para acentuar los efectos locales.

Los efectos locales de reducción de turbidez y fósforo permiten adaptar estrategias de regeneración ecológica, como puede ser restitución de macrófitas, y todas las comunidades asociadas. Se destaca que, en función de desarrollar las capacidades ecológicas necesarias para poder mantener al ecosistema en estados claros permanentes, la reinscripción de especies podría resultar clave en el

territorio pampeano a causa de los profundos impactos producidos por el avance de las formas nocivas de producción y la urbanización.

El SHR propuesto cumple esta condición permitiendo la implementación de agentes químicos como el FeCl_3 para remover fósforo del cuerpo de agua. Las propiedades coagulantes y floculantes de los precipitados del FeCl_3 remueven la turbidez del agua, arrastrando algas, material en suspensión, materia orgánica en general, y los nutrientes particulados.

El sistema tecnológico propuesto incorpora, alternativamente a los sistemas de tratamiento convencionales, un humedal previo al vertido en la laguna. El mismo puede ser dimensionado en función de distintos objetivos (filtrado, fitoremediación), pero principalmente debe ser entendido como una interface entre el tratamiento fisicoquímico y el ambiente natural, que amortigüe cualquier desperfecto de los procesos previos, y a su vez provea un sustrato de desarrollo biológico que pueda aportar al proceso remediativo y opcionalmente aportar información sobre la calidad del agua tratada (sustrato de especies bioindicadoras). En el marco de una estrategia de reinserción de especies, se puede pensar en la incorporación de otro humedal como interface de aclimatación, inoculación y control de las especies a reinsertar al ecosistema lagunar.

En el sistema probado, el humedal cumple una función de pulimiento de la corriente, similar a la función de los filtros rápidos de arena utilizados en los procesos de potabilización, amortiguando eficientemente las inestabilidades de las etapas previas, y sin riesgo de saturación por tiempos prolongados.

Estudios de remoción de fósforo utilizando remoción biológica en su modo más eficiente (bioreactores), indican que es posible lograr porcentajes adecuados de remoción de fósforo total (entre 60 y 90 %), pero a tiempos de retención hidráulica (tiempos de residencia) del orden de las 30 hs (Correa-Tores, et al. 2015). Esto es aproximadamente 10 veces más que el tiempo de residencia máximo alcanzado en el SHR (procesos de remoción química). Se halló una experiencia mexicana de recuperación de un lago eutrofizado de 12 hectáreas por medio de humedales de remoción biológica. El humedal se diseña para el tratamiento de un efluente cloacal que vuelca en el lago (5 ppm de fosforo total apróx.) y adicionalmente para el procesamiento de agua del lago que tiene un nivel similar de fósforo (Luna-Pabello & Aburto-Castañeda, 2014). La relación superficie

de tratamiento/caudal de procesamiento utilizada en la experiencia citada es más de 100 veces la lograda mediante métodos químicos (SHR, superficie 10 m², caudal promedio ensayado 16 L/min). Una experiencia vinculada a las investigaciones desarrolladas por nuestro grupo en la Laguna de Los Patos, es un sistema de filtros híbridos desarrollado por la Universidad de Ciencias Aplicadas de Augsburg (Alemania), (Hilliges & Frank, 2017) para recuperar la laguna de 12 hs. Es un diseño para un caudal de 4 m³ por día y ocupa una superficie de 60 m². En este caso la relación superficie de tratamiento/caudal de procesamiento se reduce respecto de la experiencia mexicana, pero es aún 30 veces superior a la necesaria utilizando el SHR, y la remoción de fósforo no sería suficiente para alcanzar los niveles que se logran con métodos químicos.

En comparación con las alternativas de remoción biológica (bioreactores, humedales de remoción), la relación (superficie ocupada por el sistema)/(caudal de procesamiento) es al menos 30 veces menor. Los tiempos de residencia necesarios de los métodos biológicos son al menos 10 veces mayores a los necesarios en el SHR.

2. Mecanismos y vías de remoción de fósforo con FeCl₃

Luego de un profundo estudio de la literatura en relación a los procesos de remoción de fósforo con FeCl₃ se identifican diferentes enfoques conceptuales, con distintas implicancias a nivel tecnológico. Existe un consenso en que tanto el pH como la dosis de Fe (relación Fe/P) son factores relevantes del proceso. Sin embargo, en los distintos trabajos consultados, existen algunas diferencias en los rangos de pH que resultarían adecuados, como así también en la interpretación fenomenológica de los procesos que ocurren. Estudios con mayor enfoque tecnológico, que consideran las dificultades de mezcla a escala real, y por lo tanto asumen una condición de hidrólisis previa del Fe⁺³ (formación de OHF), identifican además a la agitación, y al tiempo de contacto como variables importantes (Szabó, et al. 2008). Además se identifica que la mayoría de los estudios están focalizados en el tratamiento de aguas residuales, y por lo tanto trabajan a concentraciones de fósforo superiores a las que normalmente se encuentran en el ambiente, o bien la reducción de fósforo requerida es menor en función de las normativas que rigen para los vertidos puntuales (P_{tot} ≤ 1ppm, Res. 336/03 pcia. De Bs. As.). Así mismo,

en efluentes, las posibles interferencias del proceso también suelen estar en concentraciones más elevadas.

Sobre esta base diversa de antecedentes, donde el mayor consenso es la aceptación de la complejidad y el conocimiento insuficiente de los procesos que gobiernan la remoción de fósforo con FeCl_3 , resulta necesario plantear un diseño experimental que inicie con sistemas simples, a fin de poder comprender y correlacionar la remoción de fósforo con las probables interacciones específicas entre el Fe y el P propuestas en la bibliografía, sin las interferencias posibles de las especies que hacen a la complejidad del medio iónico, corroboradas en diversos estudios (Rose et al., 1996; El Samrani et al., 2004; Szabó et al., 2008). Este sistema simple se fue complejizando, en principio metodológicamente, modificando el recorrido del pH en sus 2 alternativas, pH inicial ácido o básico respecto del final, y además comparando distintas metodologías de separación de precipitados, que permita discriminar la ocurrencia o no de la coagulación, por barrido o desestabilización electrostática.

Se corrobora que el pH y la relación Fe/P son variables claves que determinan la remoción de fósforo. En la presente tesis se añade que, además, son variables que determinan la ocurrencia de los mecanismos y procesos de remoción de fósforo, a lo cual se suma con similar relevancia la complejidad del medio iónico, y la DQO soluble en particular como parte de esa complejidad. Esta interpretación tiene sólidas bases experimentales y conceptuales en estudios previos (Takács, et al. 2006; El Samrani et al. 2006; Smith, et al. 2008; Szabó, et al. 2008; Hauduc, et al. 2015). Por otro lado, alternativamente a los antecedentes mencionados, se incorpora la teoría de coagulación que permite aportar un enfoque más ajustado a la interpretación de los procesos de remoción de fósforo con FeCl_3 , a la vez que se correlaciona con las factibilidades tecnológicas.

En base a la bibliografía y los resultados obtenidos, se proponen y reconocen 2 procesos fenomenológicos de remoción de fósforo ortofosfato: la precipitación de sales fosfatoférricas (PSF) (Ftyanos, et al. 1997; Takács, et al. 2006), y la precipitación de OHF y procesos de interacción asociados (Sbazó, et al. 2008; Smith, et al. 2008; Hauduc, et al. 2015). Estas vías alternativas de remoción se complejizan incorporado la coagulación: coagulación por desestabilización electrostática, y coagulación por barrido (OHF).

Los diagramas de coagulación indican que a dosis entre los 5,6 y 56 mgFe/L a pH mayor a 4,5 el mecanismo de coagulación que ocurre es el barrido. El rango de pH se va ampliando en la medida que la dosis de Fe aumenta. La desestabilización electrostática, en general se favorece a menores dosis, o a pH más ácido donde la solubilidad de los hidróxidos disminuye y son más estables las especies catiónicas (Barrenechea Martel, 2004).

En los resultados de la presente tesis, se observa una coincidencia entre las tendencias de corrimiento de los rangos de pH de coagulación para remoción de color, ampliándose a pH básico en la medida que aumenta la dosis de Fe (Barrenechea Artel, 2004), y la tendencia encontrada para la remoción de fósforo. El exceso de Fe, expresado en la Fe/P, determina su especiación y es una de las variables que define los marcos fenomenológicos posibles (figura 1).

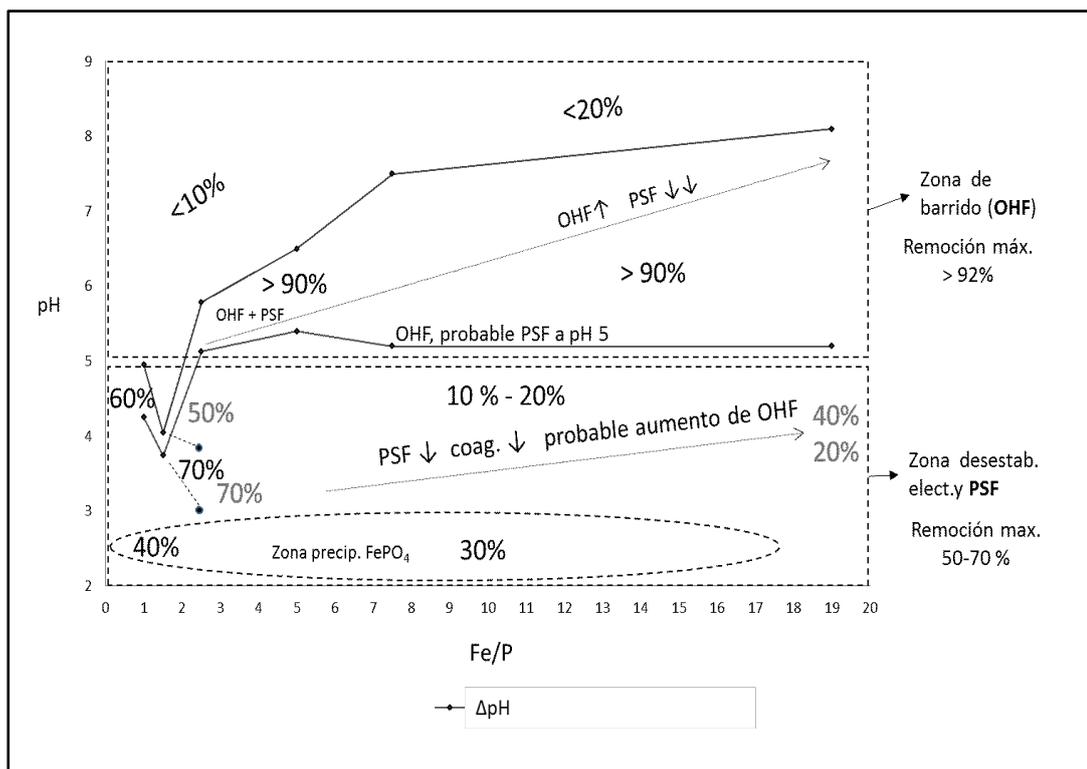


Figura 1. Diagrama de procesos de remoción de fósforo y coagulación en función del pH y la relación Fe/P, sobre la curva de rangos de pH de máxima remoción (ΔpH) construida a partir de las curvas realizadas en el capítulo 2. Se señalan además los porcentajes de remoción de fósforo ortofosfato en ocurrencia simultánea con la coagulación (negro), y los porcentajes en zonas donde la misma se ve impedida o disminuida (gris). Los porcentajes de remoción son porcentajes determinados experimentalmente, redondeados a modo de referencia, al igual que los rangos de pH. Las interpretaciones fenomenológicas surgen principalmente de los estudios y modelos previos de remoción, siendo PSF (Precipitación de Sales Fosfatoférricas) y OHF (Oxi-Hidróxidos Férricos) (Fytianos, et al. 1997), (Thistleton, et al. 2002), (Takács, et al. 2006), (El Samrani et al. 2006), (Smith, et al. 2008), (Szabó, et al. 2008), (Hauduc, et al. 2015). Los procesos de coagulación se definieron en

torno a los diagramas de coagulación (Barrenechea Artel, 2004), (Zerbato, et al. 2009), y los procesos de hidrólisis del hierro y su relación con el pH (El Samrani et al. 2006).

La concentración de Fe y el pH determinan los mecanismos de coagulación probables de ocurrir. A bajas concentraciones, y pH menor a 5 son estables las especies iónicas del Fe que favorecen la desestabilización electrostática de coloides. A diferencia de los efluentes con altas concentraciones de fósforo, a concentraciones ambientales, bajas relaciones Fe/P implican bajas concentraciones de Fe, y por lo tanto la interacción iónica entre el P y el Fe no solo desencadenaría la PSF, sino además su coagulación por desestabilización electrostática (remociones significativas a pH menor a 5). Esto explicaría por qué a bajas relaciones Fe/P y pH menor a 5 la remoción de fósforo nunca puede acercarse al 100%, ya que siempre existe una proporción del Fe que se hidroliza sin que el P inhiba su polimerización, y son estas especies las que desestabilizan electrostáticamente a los PSF.

El aumento de la concentración de Fe, y altas relaciones Fe/P, comienzan a favorecer la formación de OHF, coagulación por barrido, y el desplazamiento de los máximos de remoción de fósforo a los rangos de pH característicos (figura 1). El límite de pH identificado para este proceso, para medios iónicos simples, es próximo a 5, coincidiendo con los rangos de pH reportados (Smith, et al. 2008), (Szabó, et al. 2008), incluso en muestras complejas. La precipitación de OHF se favorece con el aumento del pH. Sin embargo no se puede descartar que todavía la PSF siga siendo relevante incluso dentro del rango de coagulación por barrido, en su zona ácida. La relevancia de la PSF se reduce en la medida que aumenta la concentración de Fe en exceso y el pH. A relaciones Fe/P =19 la PSF (pH<5) no se produciría de forma significativa, reduciéndose a un aporte menor al 20%. Mediante filtración fina (0,45 μm) pueden incrementarse estos porcentajes, aunque es probable que sea debido a los hidróxidos que comienzan a formarse a pH cercano a 5, y no a PSF. A relaciones transicionales (Fe/P=2,5), el aporte de la PSF puede superar el 50%, con picos de 70% (figura 1). Los factores que afectan la especiación del Fe, como el pH inicial en medios simples, o el medio iónico en medios complejos, pueden favorecer alternativamente un proceso u otro.

La PSF se produce de manera independiente a la coagulación, y por lo tanto puede evidenciarse, en ocasiones, según la metodología de separación de

precipitados que se utilice, o si el medio iónico favorece su desestabilización. Una filtración más fina, evidencia que la PSF (pH menor a 5) continua produciéndose incluso cuando el comportamiento escalonado de la coagulación por barrido comienza a expresarse ($Fe/P = 2,5$), y la desestabilización electrostática se encuentra limitada (figura 1). Esto se evidencia aún más en medios iónicos complejos (Sistemas Complejos), donde, como se demuestra, pueden ocurrir máximos de remoción a pH menor a 5, influyendo considerablemente en la estabilidad de los cationes férricos, la ocurrencia o no de la coagulación por desestabilización electrostática, la polimerización del Fe y formación de OHF; todos procesos relacionados e interdependientes.

Las variaciones pronunciadas de los rangos máximos de remoción para relaciones bajas (1, 1,5 y 2,5), expresan en realidad la variación de los rangos de pH de coagulación por desestabilización electrostática en relación al exceso de Fe (figura 1), que como se explicó, es altamente sensible a las complejidades del medio iónico, a la variación de pH y de la concentración de Fe. En los diagramas de coagulación, las zonas de desestabilización electrostática son las más pequeñas e inestables a las variaciones de pH y dosis de Fe (Barrenechea Artel, 2004).

Los sistemas complejos, pueden mostrar comportamientos menos pronunciados en relación al modo en que los mecanismos de coagulación se expresan en sistemas simples, y de un modo similar los procesos de remoción de fósforo que se favorecen. Esto puede resultar en curvas de remoción vs pH acampanadas del tipo gaussianas, como así lo evidencian muchas fenomenologías. Sin embargo se demuestra que la misma curva de remoción no necesariamente se explique a partir de un único proceso. Esto indica que a rangos amplios de pH de remoción de fósforo (4 a 9) (Wiechers, 1987), (Hamdani, et al. 2005) (Amuda, et al. 2007), es altamente probable que ocurran ambos procesos PSF y POHF, en simultáneo, y favoreciéndose uno u otro en función del pH, la dosis de Fe y la complejidad del medio. Esto también puede darse en rangos de pH que se limitan a zonas de clarificación (5 a 7) (Vilg -Ritter et al., 1999; Lefebvre, 1990; Randtke, 1988), y aún más en rangos transicionales (de 4,5 a 5) (Smith, et al. 1997).

2.1. Rangos óptimos de pH y efecto de la DQO

Como se muestra en la figura 2, a pH básico son necesarias mayores dosis, pero el proceso de remoción resultaría menos sensible a variaciones en la complejidad del medio, soportando interferencias como podrían ser especies orgánicas solubles con grupos carboxílicos. Esto se demuestra mediante la determinación experimental del efecto del ftalato de potasio. La DQO soluble podría ser uno de los factores de mayor importancia para la selección de condiciones adecuadas para la remoción de fósforo con FeCl_3 . Es probable que esta variable adquiriera mayor importancia en efluentes con altas concentraciones de materia orgánica. Además se comprueba que la dosis mínima de Fe necesaria se correlaciona significativamente con la DQO de las muestras ensayadas.

Es necesario destacar que los modelos químicos como el de Ftyanos, et al. (1997) recomienda un rango de pH ácido (entre 4,5 y 5) como rango óptimo para la remoción de fósforo, a su vez, son muchos los estudios que determinan que es el pH ácido dentro del amplio rango de coagulación floculación de las sales férricas (5-9) el que favorece la remoción de fósforo. Esto es confirmado en la presente tesis por los ensayos experimentales realizados con muestras de agua de laguna, que determinan dosis menores necesarias a pH ácido respecto de pH básico (capítulo 2). Sin embargo se demuestra que esta generalidad puede ser invertida por altas concentraciones de anión ftalato (patrón de DQO soluble).

Las aguas eutrofizadas se caracterizan por tener altos niveles de DQO. Incluso las condiciones anóxicas del sedimento, que favorecen metabolismos anaeróbicos, pueden incrementar la producción de sustancias orgánicas solubles. En condiciones eutróficas, y de florecimientos cianobacterianos, el pH puede alcanzar valores cercanos a 10, esto implica que el propio sistema genera las condiciones adecuadas para la remoción de fósforo en posible presencia de interferencias orgánicas.

2.2. Importancia tecnológica

La relevancia tecnológica de esta caracterización de la remoción de fósforo con FeCl_3 se sustenta por un lado en determinar con precisión que es la coagulación por barrido el marco fenomenológico de coagulación para la implementación de FeCl_3 . Por otro lado, aunque se alcancen altos porcentajes de remoción en un rango amplio de pH (entre 5 y 9), dependiendo la relación Fe/P, a

pH cercano a 5 puede que la PSF sea más relevante y a su vez la interacción superficial del fósforo con los OHF sea más eficiente (aumento del volumen de los precipitados, menor concentración de oxhidrilos, menor crecimiento de los OHF, mayor superficie de interacción). A la inversa a pH básico la remoción estaría totalmente gobernada por interacciones con los OHF. Esto tiene implicancias tecnológicas en los procesos de mezcla y contacto principalmente.

La remoción de fósforo ortofosfato con FeCl_3 varía de pH ácido a pH básico desde procesos de interacción iónica (PSF) a procesos de interacción ion-partícula (ortofosfato-OHF), con una tendencia a la reducción de la superficie activa de remoción con el aumento del pH, para una misma dosis de Fe. Esto último se demuestra corroborando que el volumen de los precipitados a pH básico (cercano a 8) es menor que a pH ácido, involucrando menor superficie de contacto. Se propone, tomando como base lo propuesto por Hauduc, et al. (2015), que los procesos de remoción de fósforo ortofosfato por interacciones superficiales con los OHF, dentro del rango de pH característico de la CF por barrido, son variables. A pH más ácido se reduce la velocidad de producción y el tamaño de los productos oxhidrilados del hierro (OHF) (por la menor concentración de oxhidrilos), el menor tamaño implica un incremento de la superficie y sitios activos de remoción, y aumenta la influencia de otras especies aniónicas presentes en competencia con los oxhidrilos y el fosfato. En la medida que el pH aumenta, la velocidad de producción de los OHF aumenta, se reduce la superficie y sitios activos, se reduce la influencia de otras especies iónicas, aumenta la influencia del mezclado como factor que limita el crecimiento de las estructuras floculadas de los OHF y favorece el contacto superficial. El tiempo adquiere mayor relevancia (figura 2).

Los procesos de interacción iónica, y los de interacción ion-partícula tienen condiciones y requerimientos fluidodinámicos distintos, y por lo tanto se traducen en requerimientos tecnológicos diferentes.

En todos los casos la agitación rápida instantánea es una condición necesaria (Canepa de Vargas, 2004), tanto para favorecer un íntimo contacto entre las especies iniciales de OHF y el ortofosfato, como para favorecer la PSF, por sobre los OHF. En relación a la remoción de fósforo, la diferencia está dada en los tiempos que se necesita prolongar la agitación, los cuales dependen a su vez de la

dosis de Fe. A una misma dosis, es mayor el tiempo necesario a pH básico que a pH ácido (sin considerar las excepciones asociadas a interferencias iónicas) (figura 2).

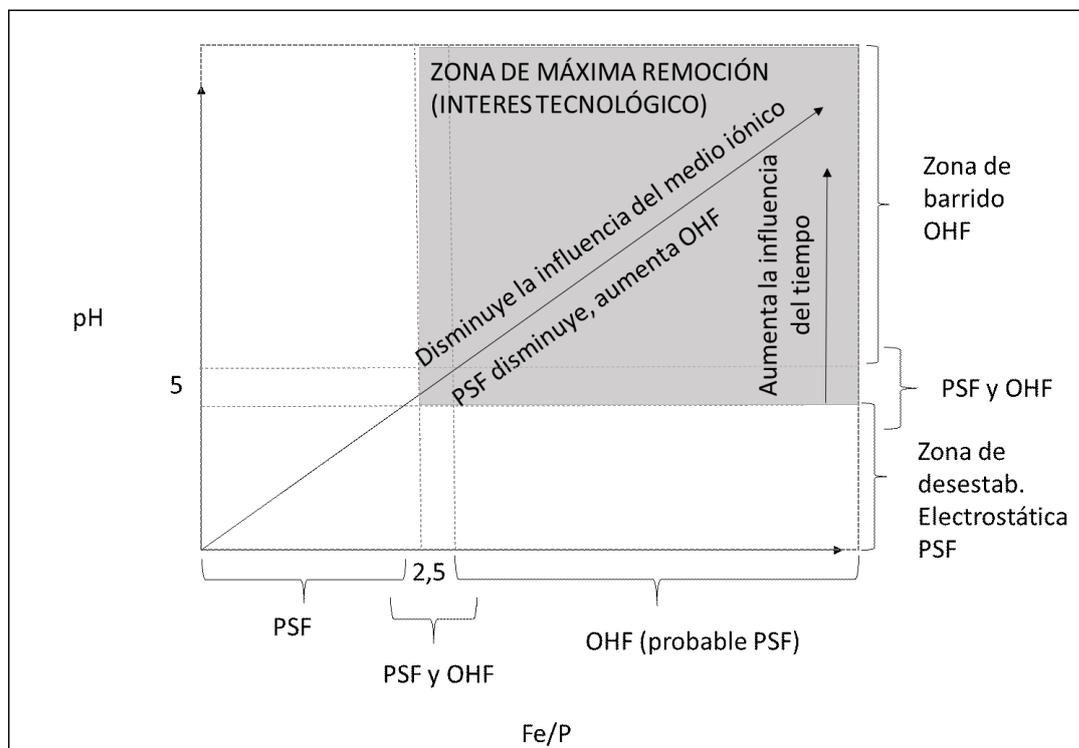


Figura 2. Diagrama de procesos de remoción de fósforo y coagulación en función del pH y la relación Fe/P. Implicancias tecnológicas.

A pH básico (cercano a 8) la PSF se ve limitada, y resulta lógico que la remoción de fósforo sea más dificultosa, requiriendo mayores dosis y mayor contacto (tiempo y agitación) como demuestran los antecedentes mediante hidrólisis previa del Fe (Szabó, et al. 2008; Thistleton, et al. 2002). Sin embargo esto puede alterarse con la presencia de altas concentraciones de especies que interfieran químicamente, como el anión ftalato o potencialmente la DQO soluble en general.

Las interpretaciones fenomenológicas y mecanísticas de la remoción de fósforo ortofosfato responden a la necesidad de elaborar marcos de análisis conceptual integrales que se aproximen a dar explicaciones específicas a la complejidad de procesos que determinan la remoción de fósforo con FeCl_3 , comprendiendo que la elaboración de respuestas tecnológicas a los tiempos de operación e implementación precisan rigurosidad conceptual en los fundamentos que motivan las decisiones.

2.3. Perspectivas en torno a los procesos y mecanismos de remoción de fósforo con FeCl₃

Se concluye que la variabilidad encontrada en la literatura sobre los procesos y mecanismos que explican la remoción de fósforo y las interpretaciones respecto del modo en que afectan las variables que lo gobiernan (pH, Fe/P, y concentración de fósforo principalmente) se encuentran fuertemente influenciadas por los siguientes aspectos: la complejidad variable de los medios utilizados para los ensayos experimentales (soluciones sintéticas con agua destilada, agua potable, efluentes sintéticos, reales, y muestras de agua natural); los niveles de fósforo normalmente elevados (estudios enfocados en el tratamiento de efluentes); y la variabilidad en las metodologías en relación a tiempos, gradientes de mezcla y métodos de separación de precipitados.

El análisis integrado de todos los antecedentes impulsa la necesidad de la comprobación experimental, para comprender la complejidad de los procesos involucrados en la remoción de fósforo con FeCl₃. Es necesario un enfoque que considere todos los procesos y comportamientos específicos de la remoción de fósforo identificados en la literatura, considerando todas las posibilidades de ocurrencia: simultánea, a veces alternativa y/o en relación de competencia. A esta complejidad debe añadirse la teoría de coagulación, que se traslada en la aplicabilidad tecnológica.

De modo similar al concepto de coagulación optimizada con FeCl₃ para el tratamiento de agua para potabilización (Zerbatto, et al. 2009), que problematiza en torno al efecto del pH principalmente, es necesario profundizar en el estudio de una coagulación optimizada para la remoción de fósforo en el tratamiento de aguas para rehabilitación/recuperación de lagunas, o tratamiento de aguas en general. En este sentido se avanza en la presente tesis finalizando con la construcción y operación a escala de un Sistema Hídrico Renal basado en tecnologías de coagulación/floculación para recuperación de lagunas pampeanas eutrofizadas.

3. Desarrollo del Sistema Hídrico Renal (SHR)

Se logra el diseño, construcción y optimización de un sistema tecnológico de remoción de fósforo y turbidez mediante el uso de FeCl₃ (SHR).

El diseño inicial construido se define en conjunto con técnicos e ingenieros de la empresa FAISAN S.A., lo cual hizo viable su construcción y montaje en la laguna del zoológico de La Plata a los tiempos requeridos.

Criterios de desarrollo:

4. Bajo costo, utilizando materiales disponibles en el mercado y de uso común.
5. Tamaño pequeño para que su instalación no produzca un impacto negativo en el ambiente.
6. Flexibilidad tecnológica para su adaptación a las distintas características de cada laguna en particular
7. Fácil manejo que permita el funcionamiento continuo con mínimo mantenimiento.

La construcción es posible por la utilización de materiales económicos y fácilmente disponibles en el mercado, en relación a los equipos específicos para coagulación/floculación y separación de lodos. Las características inespecíficas de los materiales y equipos utilizados, requieren necesariamente de un proceso de optimización sobre una base práctica.

El primer diseño a prueba consta de las configuraciones más simples, y resulta ineficiente para su funcionamiento continuo durante tiempos prolongados, principalmente por la saturación de las bolsas filtro, y la baja eficiencia del decantador estático. Sin embargo resulta una base sólida para iniciar el proceso de optimización, que consiste principalmente en la mejora de las unidades de separación de lodos: decantador y filtros.

A pesar de esto, el diseño inicial probado tiene un funcionamiento global adecuado, alcanzando porcentajes de remoción de turbidez que garantizan una reducción a valores menores a 5 NTU (nivel de referencia para agua potable), aunque porcentajes de remoción de fósforo insuficientes. A pesar del funcionamiento deficitario del decantador estático, el mismo garantiza una remoción estable de lodos del $52,2 \pm 8,1\%$ y $63,2 \pm 11,4\%$ (turbidez y volumen de lodos respectivamente).

Los lodos que atraviesan el decantador, generan saturación de filtros, acumulación en el humedal y riesgo de que los precipitados alcancen la laguna.

Una de las principales conclusiones de la prueba de la configuración inicial es que incorporando una tercer etapa de separación adicional a las unidades de decantación y filtrado, en este caso humedal, se garantiza un funcionamiento global adecuado del sistema para la remoción de turbidez y lodos, demostrando que es una etapa eficiente para amortiguar funcionamientos inadecuados en las etapas anteriores y evitar que los lodos alcancen la laguna. Esta idea puede trasladarse a cualquier sistema de separación de lodos que pretenda garantizar una calidad continua y segura del agua a la salida.

3.1. Optimización del SHR

Sobre la base de un sistema inicial simple, con unidades de separación de baja eficiencia pero garantizando un funcionamiento global adecuado, se inicia un proceso de optimización focalizado principalmente en una mejora de la decantación: incorporación de un módulo laminar, y reducción de gradiente de velocidad en la alimentación, y de los filtros para garantizar un funcionamiento continuo sin riesgo de saturación.

Luego de las modificaciones el decantador mejora significativamente la eficiencia de remoción de lodos incrementando la remoción de fósforo de 28,7% a 60,0%, la remoción de turbidez de 52,2% al 83,6% y de volumen de lodos de 62,2% al valores próximos al 100% para ensayos cortos de no más de 120 min.

Además se propone un sistema de filtros con circulación no impedida (salida libre en sobrenadante), sobre la base propuesta de 4 bolsas en paralelo aplanadas, potenciando los procesos de adhesión mediante el incremento de la superficie de contacto en profundidad (incorporación de vellón de contacto).

Finalmente se logra un sistema que permite un funcionamiento continuo durante tiempos que adquieren sentido para la recuperación de una laguna pampeana. El sistema funciona durante 37 días, y se apaga por considerarse un tiempo suficiente para el análisis de resultados, pero el mismo se encuentra en condiciones de seguir funcionando.

El sistema permite tratar caudales del orden de los 15 L/min durante 37 días, produciendo una reducción de turbidez en el agua tratada desde $25,2 \pm 4,9$ NTU a $1,47 \pm 2,2$ NTU (valor adecuado incluso para agua potable (EPA, 2000; OMS, 1996)) y una reducción de fósforo desde $166,8 \pm 39,5$ ppb P-PO4 a $47,1 \pm 12,6$ ppb

P-PO₄, nivel significativamente menor al referenciado por Quirós (2005) para lagunas claras, y cercano al determinado para el control de florecimientos cianobacterianos (Cooke, 1993).

3.2. Efectos producidos en la laguna

El impacto producido por el funcionamiento del SHR en la laguna del zoológico de La Plata, se encuentra profundamente perturbado por el afluente turbio. A pesar de esto se logra reducir significativamente los niveles medios de turbidez y fósforo total en el centro de la laguna, devolviéndolos a los niveles normales característicos de la época estival, y se logra limitar los picos de fósforo y turbidez observados antes de poner en funcionamiento el sistema. Se observa y determina la coexistencia de 2 tipos de agua, una turbia mayormente impactada por el afluente y otra clara por la salida del SHR. Estas masas de agua contrastantes justifican la variabilidad pronunciada de la turbidez del agua en la orilla de vertido del SHR en función del viento. La cercanía del afluente no permite evidenciar efectos locales significativos en los niveles medios de turbidez y fósforo total en la zona de vertido del SHR, sin embargo los efectos esperados se trasladan a la zona del centro de la laguna, que por las características de la laguna, la línea directa de influencia de la salida del SHR y el impedimento del alcance de los efectos del afluente por la interposición de la isla, estarían asociados a efectos locales. La existencia del afluente permitió identificar dinámicas asociadas a la predominancia de los vientos, demostrando la importancia de considerar los vientos predominantes a fin de predecir la circulación del agua en la zona donde se pretende generar impactos localizados. Del mismo modo es necesario considerar una circulación global de la laguna (si existiese), y posicionar el sistema aguas arriba en relación de compromiso con otras variables (vientos predominantes, disponibilidad de espacio, accesos, electricidad, sombra).

Por otro lado los efectos producidos por el SHR en la laguna también se reducen por los bajos niveles basales de turbidez y fósforo total en la laguna. Esto implica que las reducciones producidas no son tan significativas en términos máxicos. Este escenario se correspondería con la etapa de finalización de un proceso de recuperación a niveles adecuados de fósforo y turbidez. De este modo se demuestra, que incluso en condiciones donde los efectos son menos

pronunciados, y bajo la influencia de un afluente turbio, se logran evidenciar cambios significativos en la concentración de fósforo total y turbidez, los cuales son factores abióticos claves para la recuperación de la laguna en estados claros permanentes.

No se identifican impactos negativos asociados a incremento de la conductividad del agua, o incremento en la concentración de cloruros en la laguna.

La acumulación de fósforo y turbidez producto de aportes externos no se logró revertir, al mismo tiempo que la concentración de fósforo y la turbidez permanecieron constantes en la columna de agua, indicando que los ingresos se acumulan mayormente en sedimento. Esto implica que el objetivo del SHR debe poner atención en los efectos producidos por el balance en la columna de agua, es decir a los aportes solubles del balance. Por otro lado también es necesario considerar los factores biológicos que pueden conducir a una reducción/amortiguamiento de los aportes solubles. Este efecto sinérgico entre un sistema que tiende a favorecer las condiciones abióticas para el desarrollo de fotosintético en la interface sedimento agua (reducción de turbidez y nutrientes en la columna de agua) y el desarrollo producción primaria asociada al sedimento (macrófita arraigada o perifíton) puede resultar en un proceso efectivo de recuperación de una laguna en estados claros permanentes, con un potencial que supera las predicciones centradas en el balance de nutrientes.

La acumulación de nutrientes en sedimentos no resultaría un inconveniente si se logran condiciones que favorezcan la actividad fotosintética en la interface sedimento-agua y la limitación de la carga interna (Wu & Hua 2014). A su vez, el balance global de nutrientes deja de tener sentido cuando se buscan efectos locales. En este caso resultaría necesario aproximar balances locales o bien favorecer las condiciones fluidodinámicas que favorezcan la acumulación del agua tratada en sectores relativamente estancos a fin de favorecer la reconstitución ecológica localizada e ir trasladando de a poco los efectos al resto de la laguna. Es necesario considerar los vientos predominantes y su relación con la circulación/estanqueidad del agua en la laguna.

Los alcances del impacto del SHR son relativos a la escala del sistema, de la laguna y a la presencia/abundancia de las comunidades bióticas que es necesario reproducir o reinsertar.

3.3. Modificaciones y variantes tecnológicas

Uno de los inconvenientes estructurales del SHR necesarios de modificar, es la altura de la salida del decantador respecto de la alimentación a los filtros, que produce un gradiente de velocidad elevado que licua los flóculos que atraviesan el decantador, haciendo más dificultosa su remoción en los filtros. Es necesario reducir al mínimo esa diferencia de niveles.

Otro de los inconvenientes encontrados es la poca capacidad de los tanques de dosificación (FeCl_3 y floculante aniónico). Los mismos son de 20 L de capacidad, y requirieron una preparación continua de los reactivos cada 2 o 3 días dependiendo los caudales. Lo que controla la capacidad necesaria de los tanques de dosificación son los caudales mínimos posibles de las bombas dosificadoras, y la concentración de los reactivos. A las concentraciones trabajadas (5 g/L de floculante y 26 g/L de Fe, resultaría necesario incrementar los volúmenes de dosificación, si el volumen se incrementa a 100 L, la tarea de llenado de tarros dosificadores se realizaría a los 10 o 15 días. En este caso el control de caudal debe ser necesariamente controlado mediante otra metodología. Se propone la incorporación de un recipiente de medición cilíndrico y graduado (similar a una probeta), con un sistema de válvulas que permita al momento de medir cerrar la toma del tarro de dosificación y dosificar del recipiente de medición (figura 3).

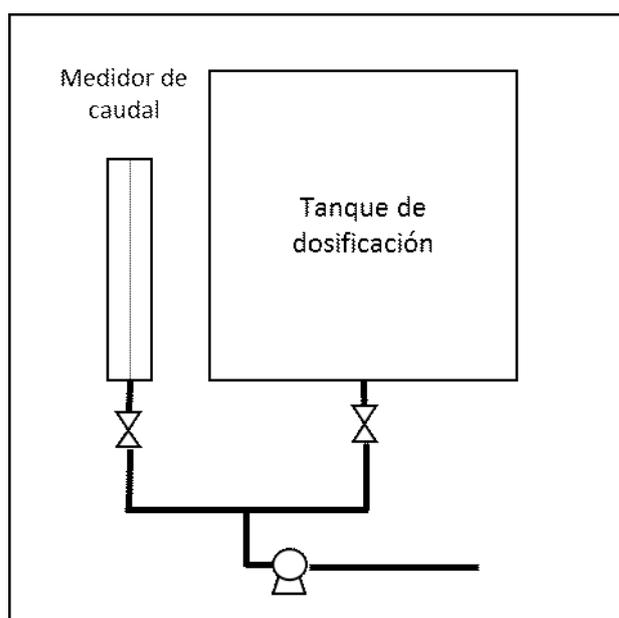


Figura 3. Sistema de dosificación y medición de caudal por reducción de nivel en recipiente graduado.

Por otro lado también resulta necesario incrementar los canales de flujo de salida del sobrenadante en el decantador, para eliminar los procesos de arrastre puntual, y garantizar un flujo más uniforme. Esto puede ser modificado incorporando un accesorio de colección distribuida. Las alternativas son varias.

En el ensayo de 37 días, demostró que en el tanque de mezcla lenta se produce una acumulación de flóculos flotantes que genera inconvenientes en el funcionamiento del decantador. Se considera esto como una oportunidad para diversificar aún más los métodos de remoción de flóculos, unificando la mezcla lenta con un sistema de separación de barros por flotación natural. En este sentido es posible seleccionar recipientes para mezcla lenta que maximicen la superficie de contacto con la atmósfera (maximizar acumulación de lodos).

La incorporación de una etapa de flotación incrementa las instancias de separación de lodos a cuatro etapas (figura 4). No se esperan altos porcentajes de remoción en la flotación, simplemente la remoción del porcentaje de barros que se acumulan en superficie. Con un buen funcionamiento del decantador, se esperar que el mayor porcentaje de los lodos generados se acumulen en las primeras dos etapas, dejando a la filtración al humedal un roll de pulimiento, control y prevención de funcionamientos inadecuados, de modo tal que garanticen un funcionamiento global estable.

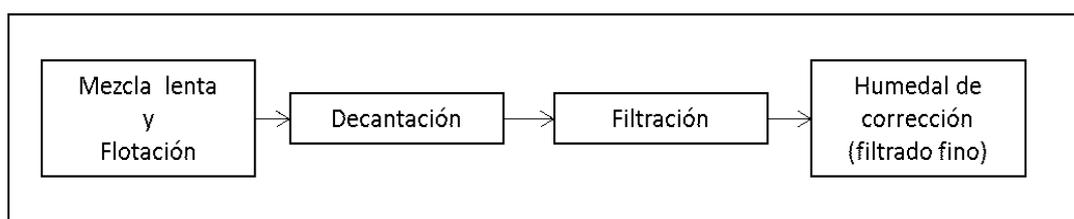


Figura 4. Diagrama de bloques de las etapas de separación de barros posibles incorporando la flotación en simultáneo a la mezcla lenta.

Es necesario además continuar reduciendo los gradientes de velocidad en la conexión del tanque de mezcla lenta al decantador, a fin de garantizar una buena formación de flóculo sedimentable.

Otra de las etapas necesarias de mejorar es el tiempo de mezcla del FeCl_3 previa dosificación de floculante. Esto puede lograrse utilizando el recipiente que contiene la manguera como tanque de mezcla y contacto. La salida podría ser

elevada a presión atmosférica y la dosificación de floculante por goteo y mezcla rápida por resalto hidráulico y caída vertical, que además favorezca la aireación de los flóculos formados.

La colocación del decantador al nivel del suelo resuelve la diferencia de nivel entre la salida del sobrenadante y la alimentación a los filtros, y permite introducir la modificación mencionada en el párrafo anterior, salida de mezcla de FeCl_3 elevada y a presión atmosférica.

En el anexo 3 se muestra el esquema del SHR con las modificaciones propuestas.

Las alternativas son muchas, pero todas parten de una base probada, de funcionamiento correcto, lo cual significa una gran ventaja y seguridad para el proceso de optimización.

3.4. Aportes tecnológicos del SHR

La construcción del sistema se sustenta en la factibilidad constructiva y disponibilidad de materiales. Esta premisa fundamental es la que permite su rápida implementación a escala. Independientemente de los criterios técnicos iniciales, correctos o no, la construcción y puesta en funcionamiento del sistema involucra un proceso de optimización activo centrado en criterios que surgen de su funcionamiento, y no en modelos teóricos, que muchas veces desconocen, o no contemplan, los factores incorporados por la diversidad de variables que gobiernan su funcionamiento real en una condición particular. Por otro lado, los sistemas tecnológicos para implementación de procesos de coagulación/floculación requerirían de equipos con características específicas que no se encuentran en los materiales económicos y fácilmente disponibles comercialmente. Por ejemplo, un decantador cilíndrico necesitaría de un fondo cónico para facilitar la acumulación y remoción de los lodos. Sin embargo los tanques cónicos son significativamente más caros. Por lo tanto, concluimos que los requerimientos técnicos dados por las especificaciones de sistemas tecnológicos estandarizados o patentados, deben funcionar simplemente como guías para la optimización de sistemas factibles. La refuncionalización de materiales para la construcción de tecnologías de tratamiento de aguas, no solo es una alternativa

económica, sino que además se pueden lograr las mismas eficiencias que con cualquier sistema de tecnología patentada o convencional.

Los sistemas de separación de lodos se diseñan por etapa, concentrando en una de sus unidades (decantador generalmente) las expectativas de éxito de la separación propuesta. Los mismos se diseñan en función de alcanzar altos porcentajes de remoción de lodos (superiores al 90%), dejando a la filtración el rol de pulimiento de la corriente (Canepa de Vargas, 2004) lo cual requiere de un alto costo de diseño y de materiales que cumplan estrictamente con las condiciones técnicas necesarias. Sin embargo la práctica demuestra que, incluso en estas condiciones más rigurosas de diseño, son muy comunes/probables los funcionamientos indeseados, lo que se traslada en riesgos que generalmente buscan ser subsanados mediante un conjunto de medidas que continúan incrementando los costos.

Generalmente las causas de un mal funcionamiento del sedimentador están asociadas a la variabilidad de la suspensión alimentada. Para el diseño del sedimentador, se asume una suspensión alimentada estable, con ciertas características necesarias de conocer para el diseño. Esta condición rígida para la alimentación se convierte en una exigencia para los procesos previos de coagulación/floculación, trasladando exigencias técnicas y rigurosidad en el diseño. Por lo general la rigurosidad técnica se traslada en los costos de la tecnología. De modo similar, el diseño del sistema de coagulación/floculación asume una alimentación con determinadas características que definen los requerimientos técnicos, generalmente de base experimental (dosis de coagulantes, floculantes).

En este punto el desarrollo tecnológico de sistemas de clarificación de aguas se encuentra con el límite de la variabilidad de la calidad de agua alimentada. Su caracterización adecuada a los tiempos del tratamiento tecnológico para que logre trasladarse en las decisiones tecnológicas correctas, también implica un costo operativo.

Se propone entonces que los sistemas de tratamiento de aguas deben diseñarse asumiendo como base la variabilidad. Los sistemas de remoción de partículas floculentas deben diseñar sus etapas en función de los funcionamientos no esperados, o no deseados, y de algún modo asumiendo la diversidad de

partículas (tamaño, densidad y forma) y propiedades que componen las suspensiones floculentas. Es necesario diversificar los procesos de separación en función de lo que se consideraría una mala floculación, o un mal funcionamiento de las etapas de separación: tamaños no uniformes, flóculos aireados, altas tensiones de corte, cortocircuitos en el decantador, etc. Aumentar las instancias de separación, independientemente de la especificidad de los diseños, conduce a un funcionamiento global correcto, y abre la posibilidad de optimizar cada etapa para lograr un mejor funcionamiento. Esto es mejorar la distribución de lodos, y minimizar el costo operativo.

Se propone que el desarrollo de tecnología, con una amplia matriz tecnológica disponible, no se debe limitar a la adaptación de tecnologías existentes a problemáticas específicas, sino al desarrollo de respuestas tecnológicas específicas a la problemática. En base a los marcos conceptuales disponibles, se deben desarrollar propuestas que se ajusten a las factibilidades y centren su optimización en criterios derivados de la construcción y operación en escala. En este sentido se propone la idea de *proceso de optimización activo*, como un proceso de aproximación al diseño óptimo (que puede no ser único) desde la práctica en el contexto sociotécnico de la problemática.

Esto tiene una gran ventaja: cuando se alcanza el diseño óptimo, el sistema está construido y funcionando, y previamente también.

El *proceso de optimización activo*, es condición necesaria para dar respuesta tecnológica a problemáticas que requieren un alto grado de adaptabilidad técnica, y que se pretenden viables en contextos sociotécnicos y económicos diversos.

3.4.1. Transición a escala

Por otro lado se demuestra que en los procesos de escalado, en la medida que se comienzan a incorporar metodologías y materiales a implementar a escala, las variables que determinan el éxito de los procesos de remoción pueden cambiar.

La dosis de floculante polimérico, por ejemplo, en relación a la metodología de separación propuesta, resulta uno de los factores claves para lograr remociones de fósforo adecuadas. Esto se demuestra tanto mediante ensayos en jarra, utilizando la malla filtrante seleccionada, como en operación continua a escala. El sistema sin floculante baja significativamente su eficiencia.

Los procesos de remoción considerados, y los mecanismos posibles constituyen un marco conceptual para la comprensión de la problemática específica del fósforo. La implementación tecnológica, y más aún en base a la factibilidad constructiva incorpora un conjunto de variables y escenarios que requieren flexibilidad metodológica tanto para resolver las cuestiones técnicas, como para el desarrollo experimental adecuado para su posterior traducción tecnológica a los tiempos que la aplicabilidad requiere.

Existe consenso en que los procesos de mezclado son claves en la formación de coágulos y flóculos adecuados para su posterior separación. Los diseños de sedimentadores requieren de una caracterización más o menos certera de la calidad de flóculo formado, implicando que una mala floculación puede conducir a un funcionamiento ineficiente del sedimentador.

En procesos de coagulación/floculación, el diseño en escenarios indeseados involucra asumir la posibilidad de una mala coagulación, de la formación de flóculos no uniformes, con un porcentaje significativo de flóculos flotantes. Otro escenario indeseado es una baja eficiencia en la decantación, una mala filtración.

En un escenario de este tipo, podríamos considerar que con una eficiencia de remoción de lodos del 50% obtenida en el decantador estático, incorporando otra unidad de separación similar de ineficiente, se alcanzaría un 75% remoción, y con mucho potencial de mejoramiento. Si adicionalmente se incorpora, como en nuestro caso, un humedal de filtrado fino, la eficiencia global de la separación de lodos está garantizada. Toda modificación en base a ese diseño inicial ineficiente conducirá a un mejoramiento del sistema, sabiendo que cualquier mal funcionamiento no afectará significativamente la eficiencia global.

La idea de diversificación de los sistemas de separación de flóculos surge de reconocer la posibilidad de una producción de flóculos no uniformes, algunos más pesados con más capacidad de sedimentar, otros con mayor adherencia a las superficies, y otra proporción que flota en la superficie. Considerando estas posibilidades, ninguna de las unidades diseñadas, sea la de contacto, la de sedimentación o flotación deben ser construidas o diseñadas en perspectiva de altas eficiencias, en base a especificaciones técnicas rigurosas y materiales específicos. Alternativamente, cualquier unidad que aporte a la remoción, aunque

en porcentajes limitados, podrá ser utilizada en una línea de procesamiento con unidades diversificadas.

Estos escenarios iniciales que garantizan un funcionamiento global correcto, son ideales para un proceso de optimización guiado por la práctica.

Esta metodología conduce a un proceso de escalado simplificado, que articula las capacidades teóricas y conceptuales, con la elaboración de respuestas tecnológicas factibles a los tiempos que las problemáticas demandan, retroalimentando virtuosamente un conocimiento gestado de la misma implementación que termina nutriendo, reforzando, y a veces interpelando el marco teórico que lo sustenta.

3.5. Dificultades del sistema

Las principales dificultades que presenta la implementación del SHR desarrollado se centran en la escala, los grandes volúmenes de agua que albergan muchas de las grandes lagunas pampeanas, y la capacidad limitada de tratamiento del sistema. Esto obliga a pensar su implementación en relación a estrategias localizadas, que se sustentan en la generación de sectores recuperados donde sea posible desarrollar las especies que es necesario reconstituir en el sistema acuático. De este modo, además de generar remoción permanente de nutrientes, materia orgánica y turbidez, se comienzan a desarrollar las capacidades ecológicas de una laguna pampeana recuperada. Esta estrategia articula metodologías de biomanipulación (Mazzeo et al., 2002), inserción de especies macrófitas, y desarrollo de comunidades asociadas.

4. Perspectivas

Resulta necesario contar con metodologías de autoabastecimiento energético del sistema (energía solar, eólica, hídrica), para que el mismo pueda ser implementado en zonas donde no hay acceso a la electricidad.

También es necesario avanzar en estrategias de disposición y reutilización de lodos. Una de las alternativas es su reutilización como fertilizante, o desarrollo de materiales para la construcción (ladrillos, etc.).

Sería factible también pensar su implementación en lagunas de tratamiento biológico a fin de remover excesos de biomasa, regular pH, turbidez, y nutrientes, mejorando las condiciones de desarrollo y remoción microbiológica.

Las altas concentraciones de Fe suelen ser un problema en aguas subterráneas. Las metodologías de eliminación involucran procesos de oxidación y filtración. La utilización de aguas subterráneas ricas en Fe para prescindir, o limitar el uso de agentes químicos exógenos como el FeCl_3 puede ser una alternativa a estudiar.

También es necesario avanzar en posibilidades de tratamiento de los lodos producidos a fin de concentrar el contenido de fósforo y reducir los excesos de Fe. Esta alternativa parecería viable considerando la posibilidad de controlar los procesos de remoción de fósforo identificados, produciendo lodos con exceso de Fe (POHF) y a pH básico, y re precipitándolo a pH ácido como PSF, a relaciones Fe/P próximas a 1.

En este marco queda abierta la posibilidad de reutilizar los nutrientes removidos, revirtiendo el incesante proceso de enriquecimiento de los cuerpos de agua y empobrecimiento de los suelos.

5. Conclusiones finales

La remoción de fósforo con FeCl_3 es un proceso altamente complejo, y que dada esa complejidad no puede ser reducido a una única interpretación fenomenológica. El pH y la, Fe/P son variables claves que determinan la ocurrencia y dominancia alternativa de los procesos de remoción de fósforo identificados (PSF, POHF) y . A estas variables se le añade con similar relevancia la complejidad del medio iónico, y la DQO soluble como factor clave de esa complejidad. Por otro lado la teoría de coagulación aporta un enfoque más ajustado a la interpretación de los procesos de remoción de fósforo con FeCl_3 , a la vez que se correlaciona con las factibilidades tecnológicas.

Los procesos de remoción de fósforo soluble identificados, PSF y POHF, tienen asociadas condiciones y requerimientos fluidodinámicos distintos, y por lo tanto se traducen en requerimientos tecnológicos diferentes.

El principio de factibilidad constructiva, acompañado por un proceso de optimización activo, constituye un marco metodológico eficaz para el desarrollo e implementación de tecnologías para recuperación de lagunas.

El SHR es una tecnología eficiente que logra reducir significativamente la turbidez y el fósforo total en la laguna, incluso cuando dichas variables se encuentran en niveles bajos, próximos a los umbrales que caracterizan el pasaje de un estado turbio a un estado claro.

Es estrictamente necesario para lograr una recuperación efectiva de una laguna en estados claros permanentes reducir o eliminar primeramente los aportes externos de nutrientes.

El desarrollo tecnológico sobre la base de funcionamientos indeseados, y considerando la incertidumbre como un factor relevante en toda implementación práctica compleja, requiere de propuestas que las contemplen a fin de minimizar sus efectos.

La diversificación tecnológica en base a la interpretación conceptual y práctica experimental de las fenomenologías que gobiernan el proceso tecnológico, en este caso coagulación/floculación, es un modo efectivo para minimizar los impactos de escenarios probables indeseados, y resulta un inicio seguro del proceso de práctica a escala que permite alcanzar un diseño óptimo (optimización activa).

6. Reflexiones finales

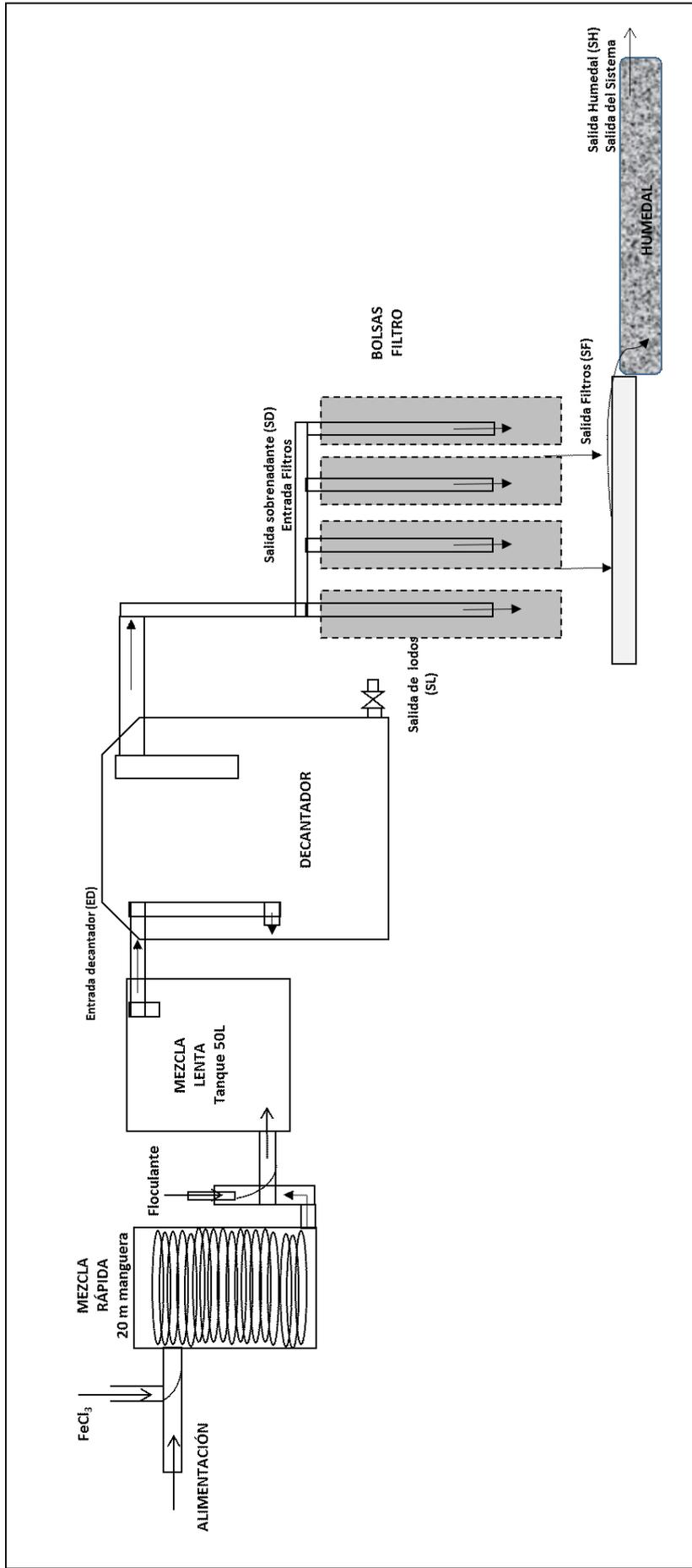
La eutrofización de humedales, obliga repensar el desarrollo de tecnología en función de una problemática que no tiene implicancias productivas/económicas directas que motive la inversión, aunque este directamente asociada al potencial productivo y ecológico del humedal. La matriz tecnológica existente y la producción tecnológica que se centra simplemente en la selección de alternativas, se encuentra condicionada y limitada por el mercado de producción tecnológica. Esto se traduce como en la mayoría de las líneas de producción y comercialización en una tendencia a la concentración y al monopolio. Esto impone una traba para los procesos de desarrollo regionales (PYMES, cooperativas, organismos estatales, instituciones educativas), limitando además la posibilidad de desarrollar conocimiento tecnológico.

Uno de los ejes centrales del anhelo soberano de los países “no centrales” es la soberanía tecnológica, como aspecto fundamental que determina la posibilidad de superar la economía primarizada (importante criterio de clasificación de desarrollo de los países). El desarrollo de nuevos criterios, experiencias y modos de abordar las soluciones tecnológicas, adecuados a las posibilidades y condiciones específicas de cada contexto regional, no es solo una posibilidad sino una necesidad para conducir a un desarrollo tecnológico genuino, propio, y así superar las condiciones que el desarrollo impone para nuestros países, y todos los efectos nocivos de ser solo la fuente de proteínas y minerales del mundo.

Asumir las condiciones de la concentración tecnológica, que deriva en pensar que las soluciones en ciertos campos ya están desarrolladas y solo es necesario un proceso de selección de tecnologías existentes (Canepa de Vargas, 2004), adaptar alternativas y ajustar diseños a cada caso, y conseguir los recursos para su construcción, es una simplificación al servicio del mercado tecnológico. No solo deja de lado los criterios específicos de cada contexto, ambiental, social, cultural, económico y productivo, sino que además en muchos casos imposibilita su implementación por falta de recursos. El resultado es la continuidad y profundización de las problemáticas, y escases de diversidad tecnológica con características regionales.

Anexo 1

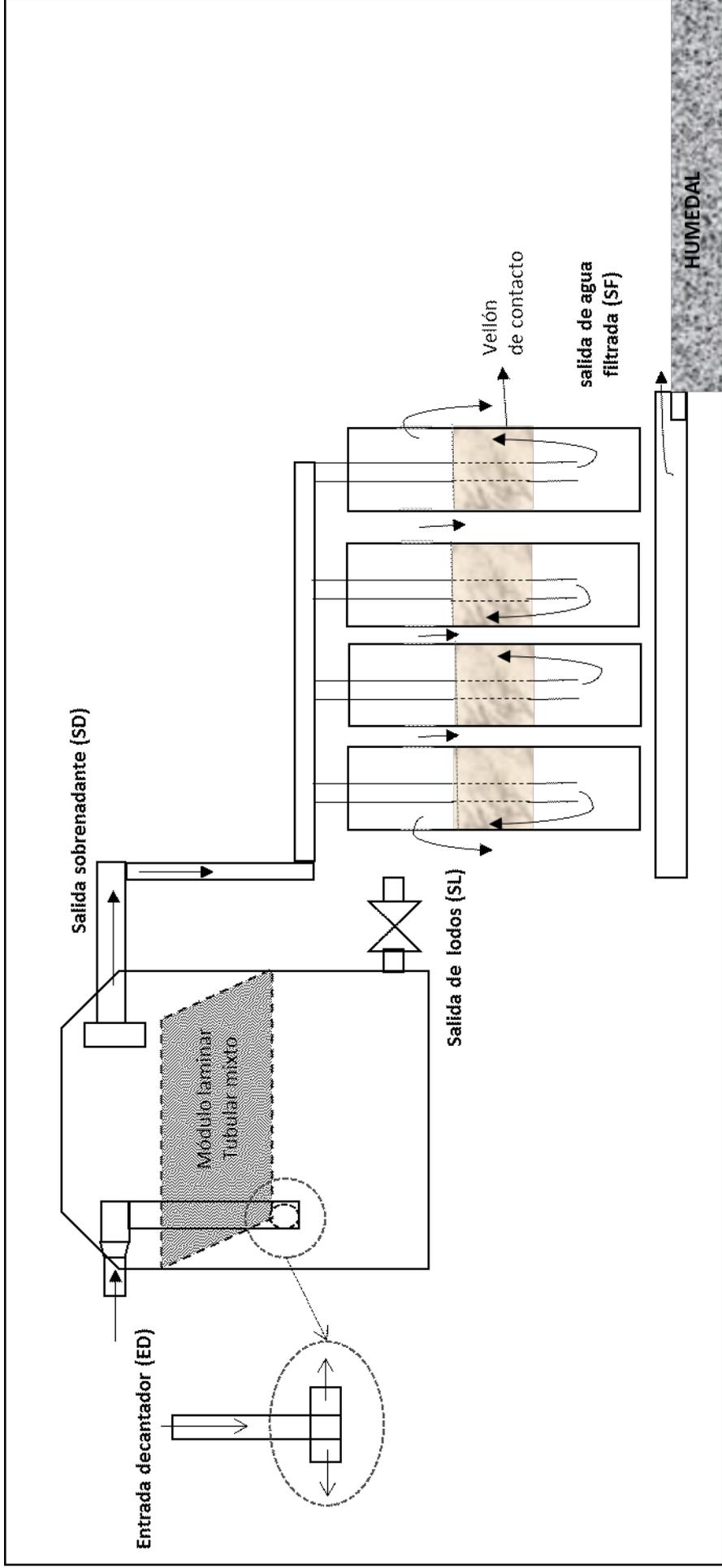
Sistema Hídrico Renal: diseño inicial



SHR construido inicialmente con decantador estático y filtros de malla.

Anexo 2

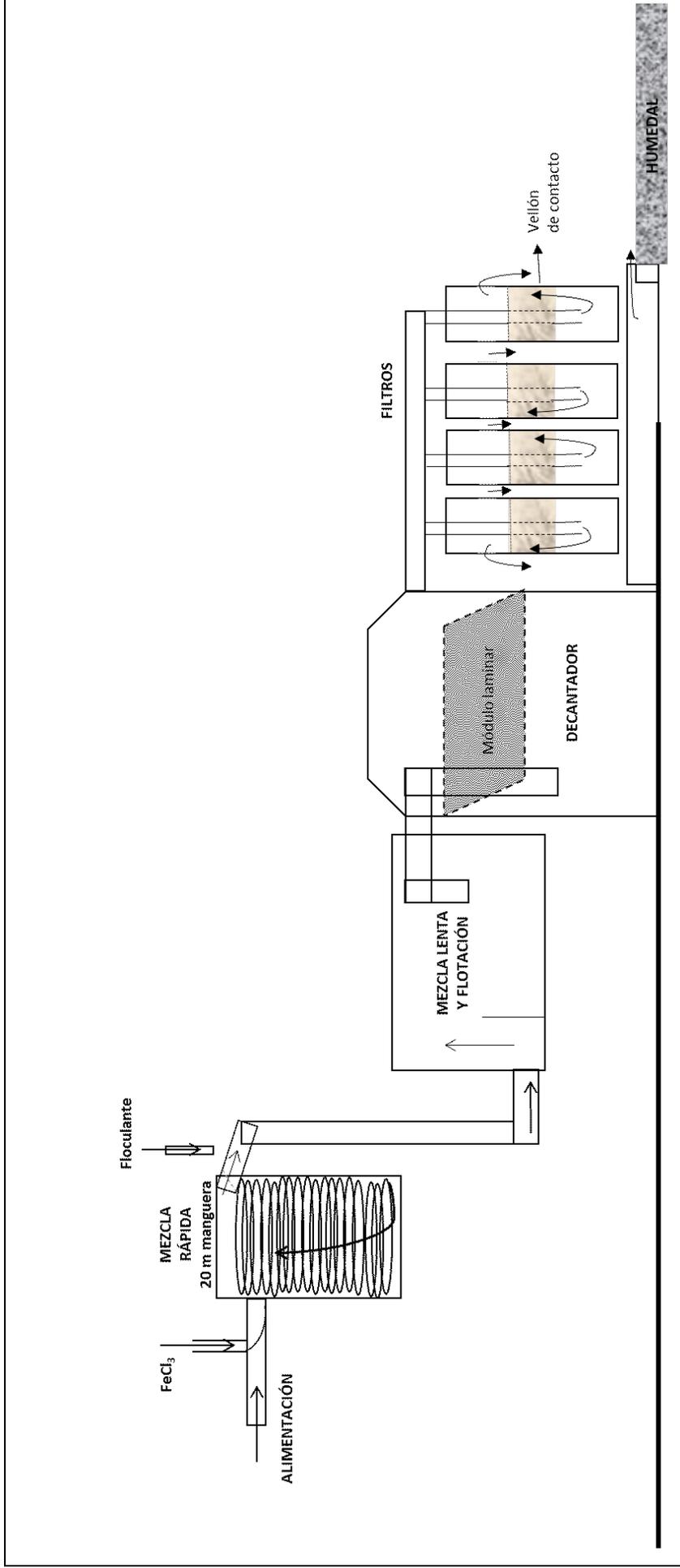
Sistema Hídrico Renal: modificado



SHR con decantador y filtros modificados y optimizados para garantizar su funcionamiento continuo durante tiempos prolongados. Decantador con módulo laminar, y filtros con vellón de contacto y salida no impedida por sobrenadante

Anexo 3

Sistema Hídrico Renal: optimizado



Propuesta de optimización del SHR (no construida) en base a los resultados y observaciones realizadas en el funcionamiento continuo del SHR mostrado en el anexo 2. Mejoras: reducción de nivel de la salida del decantador respecto de los filtros, sistema previo de mezcla lenta y flotación, e incremento del tiempo de contacto y mezclado del FeCl₃.

Bibliografía

- Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos-EPA. (2000). Estándares del Reglamento Nacional Primario de Agua Potable. EPA 815-F-00-007.
- Aguilar, M.I., Saez, J. Llorens, M., Soler, A., Ortuño, J.F., Meseguer, V. Fuentes, A. (2005). Improvement of coagulation–flocculation process using anionic polyacrylamide as coagulant aid. *Chemosphere* 58, 47–56.
- Aibar Puentes, E. (2001). Fatalismo y tecnología: ¿es autónomo el desarrollo tecnológico? <http://www.uoc.edu/web/esp/art/uoc/0107026/aibar.html>
- AlMubaddal, F. AlRumaihi, K. Ajbar, A. (2009). Performance optimization of coagulation/ flocculation in the treatment of wastewater from a polyvinyl chloride plant. *J.Hazard. Mater.* 161, 431–438.
- American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation. (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20 th. Edition
- Amirtharajah, A., Mills, K. M. (1982). Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. *Journal AWWA.* 74, 210-216.
- Amuda, O.S. Amoo, I.A. (2007). Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.*, 141, 778-783.
- Arboleda, J. (1973). *Teoría, diseño y control de los procesos de clarificación del agua.* Lima, CEPIS.
- Arbuckle, K.E., Dowing, J.A. (2001). The influence of watershed land use on lake N:P in a predominantly agricultural landscape. *Limnol. Oceanogr.* 46, 970-975.
- Arrigo, K.R. (2005). Marine microorganism and global nutrient cycles. *Nature* 437, 349-355.
- Atlas, R.M., Bartha, R. (2002). *Ecología microbiana y microbiología ambiental.* Pearson Educación S.A. Madrid, España. pp. 677.

- Babatunde, A.O., Zhao, Y.Q., Doyle, R.J., Rackard, S.M., Kumar, J.L.G., Hu Y.S., (2011). Performance evaluation and prediction for a pilot two-stage on-site constructed wetland system employing dewatered alum sludge as main substrate. *Bioresour. Technol.* 102, 5645–5652.
- Bakker, E.S., Sarneel, J.M., Gulati, R.D., Liu, Z., van Donk E. (2013). Restoring macrophyte diversity in shallow temperate lakes: biotic versus abiotic constraints. *Hydrobiologia* 710, 23–37.
- Barrenechea Artel, A. (2004). Coagulación. En Cánepa de Vargas, L. (Coord.) Tratamiento de agua para consumo humano. Plantas de filtración rápida. Manual I: teoría. Tomo I. (pp. 151-220). Lima: Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS), Organización Panamericana de La Salud (OPS) (OMS).
- Bauzá, L., Giannuzzi, L. (2011). Métodos de control del desarrollo de floraciones cianobacterianas en ambientes acuáticos. Revisión actualizada. En Giannuzzi, L. (Ed), *Cianobacterias como determinantes ambientales de la salud*. Depto. de Salud Amb. Min. de Salud de la Nac. Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. (155 p.).
- Björk, S. (2010). Principles, Planning and Accomplishment of Lake Restoration Projects. En: Eiseltoová, M. (Ed), *Restoration of Lakes, Streams, Floodplains, and Bogs in Europe: Principles and Case Studies*, Wetlands: Ecology, Conservation and Management 3. Springer SBM, Nueva York, EEUU. (374 p.)
- Bond, A.W. (1965). Water Solid separation in Upflow – With particular reference to the use of a slurry pool for solids contact in water treatment. *The Civil Ingeniering Transactions*.
- Bottero, J.Y., Manceau, A., Villieras, F., Tchoubar, D. (1994). Structure and mechanisms of formation of FeOOH(Cl) polymers. *Langmuir*. 10, 316–319.
- Calzada-Bujak, I., Serrano L., Toja J., Crisman. T.L. (2001). Phosphorus dynamics in a Mediterranean temporary pond, Doñana National Park, Spain. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 27, 3986-3991.
- Camp, T.R. (1946). Sedimentation and the desing of settling tanks. *Transaction ASCE* 111, 895-958.
- Cánepa de Vargas, L. (2004). Floculación. En: Cánepa de Vargas, L. (Ed). Tratamiento de agua para consumo humano. Plantas de filtración rápida. Manual I: teoría. Tomo I. OPS/CEPIS, Lima, Perú. (304 p.)
- Cánepa de Vargas, L. (Ed.). (2004). Tratamiento de agua para consumo humano. Plantas de filtración rápida. Manual I: teoría. Tomo I. OPS/CEPIS, Lima, Perú. (304 p.)
- Caravelli, A.H., Contreras, E.M., Zaritzky, N.E. (2008). Remoción de ortofosfato de efluentes lácteos mediante cloruro férrico. *Ingeniería sanitaria y ambiental* 100, 86-90

- Caravelli, A.H., Contreras, E.M., Zaritzky, N.E. (2010). Phosphorous removal in batch systems using ferric chloride in the presence of activated sludges. *J. Hazard. Mater.* 177, 199-208.
- Cárdenas, Y.A. (2000). Tratamiento de agua: coagulación floculación. Documentos Empresa SEDAPAL, Evaluación de Platas y Desarrollo Tecnológico. <http://www.sedapal.com.pe/>
- Carpenter S.R., Ludwig D., Brock, W.A. (1999). Management of eutrophication for lakes subject to potentially irreversible change. *Ecol. Appl.* 9, 751-771.
- Cloern, J.E. (2001). Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 210, 223–253.
- Cooke, G.D., Welch, E.B. Peterson, S.A., Newroth P.R. (Eds.) (1993). Restoration and management of lakes and reservoirs. Lewis Publ. Boca Raton, Florida. (548 p.)
- Cooke G.D., Welch, E.B., Peterson S.A., Nichols S.A. (2005). Restoration and Management of Lakes and Reservoirs. 3rd edition. Editor-Cooke GD, Taylor an Francis, Boca Raton, Florida. (p. 591).
- Correa-Torres, S.N., Gamarra, Y., Salazar, A.A., Pitta, N.M. (2015). Evaluación de la Remoción de Nitrógeno, Fósforo y Sulfuros en Agua Residual Doméstica, Utilizando *Phragmites australis* en Bioreactores. *Información Tecnológica.* 26 (6).
- Cruz Vélez, C.H. (2014). Curso de Sistemas de Potabilización con Clarificadores de Contacto Universidad del Valle, Facultad de Ingeniería, Área de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.
- Cuenca, J.L. (2011). Experiencia internacional con geotubos para desecar suelos contaminados 9 TenCate Geosynthetics Iberia. V Congreso Europeo de Geosintéticos, Valencia, España.
- Davidson, N.C. (2014). How much wetland has the world lost? Long-term and recent trends in global wetland area. *Marine & Freshw. Res.* 65, 936-941.
- De Nie, H.W. (1987). The decrease of aquatic vegetation in Europe and its consequences for fish populations. EIFAC/CECP Occasional paper 19, 52.
- de Vicente, I., Cruz-Pizarro, L. (2003). Estudio de la carga externa e interna de fósforo y aplicación de modelos empíricos de eutrofización en las aguas de la Albufera de Adra. *Limnética.* 22, 165-181.
- Deppe, T., Ockenfeld, K., Meyborn, A., Opitz, M., Benndorf, J. (1999). Reduction of *Microcystis* blooms in a hypereutrophic reservoir by a combined ecotechnological strategy. *Hydrobiologia* 409, 31-38.
- Dhamotharan, S., Gulliver, J.S., Stefan, H.G. (1981). Unsteady one-dimensional settling of suspended sediment. *Wat. Resourc. Res.* 17, 1125–1132.
- Di Bernardo, L. (1980). Influencia da taxa de filtração em sistemas de filtração direta. XVII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria. La Paz, Bolivia.
- Dillon, P. J., and F. H. Rigler. (1974). The phosphorus-chlorophyll relationship in lakes. *Limnol. Oceanogr.* 19, 767-773.

- Diovisalvi, N., Berasain, G., Unrein, F., Colautti, D., Fermani, A., Llames, M. E., Torremorell, A. M., Lagomarsino, L., Pérez, G., Escaray, R., Bustingorry, J., Ferraro, M., Zagarese, H.E. (2010). Chascomús: estructura y funcionamiento de una laguna pampeana turbia. *Ecol. Austral* 20, 115-127.
- Dirección Nacional de Medio Ambiente (DINAMA). (2009). Informe Nacional del Estado del Ambiente – Uruguay. Ministerio de Vivienda, Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente, Uruguay.
- Dodds, W.K., Smith V.H. (2016). Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in streams. *Inland Waters* 6, 155-164.
- Douglas, R.W., Rippey, B. (2000). The random redistribution of sediment by wind in a lake. *Limnol Oceanogr.* 45(3), 686–694.
- Dousma, J., De Bruyn, P. (1976). Hydrolysis–precipitation studies of iron solutions, I. Model for hydrolysis and precipitation from Fe(III) nitrate solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 56, 527–539.
- Downing, J.A., Prairie, Y.T., Cole, J.J., Duarte, C.M., Tranvik, L.J., Striegl, R.G., McDowell, W.H., Kortelainen, P., Caraco, N.F., Melack, J.M. (2006). The global abundance and size distribution of lakes, ponds, and impoundments. *Limnol Oceanogr.* 51, 2388–2397.
- Drits, V., Sakharov, B., Manceau, A. (1993). Structure of ferroxihiteas determined by simulation of X-ray diffraction curves. *Clay Miner.* 28, 209–222.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., (1990). Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide. John Wiley & Sons, Nueva York, EEUU. (416 p.).
- [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, 756-68.
- El Samrani, A.G., Ouaini, N., Lartiges, B.S., Kazpard, V., Ibrik, A., Saad, Z. (2006). Behavior of complexing ligands during coagulation–flocculation by ferric chloride: A comparative study between sewage water and an engineered colloidal model. *J. Environ. Eng. Sci.* 5, 397–404
- Elliott, H.A., Dempsey, B.A. (1991). Agronomic effects of land application of WTS. *J. Am. Water. Works Assoc.* 83, 126-131.
- Elster, J. (2000). El cambio tecnológico. Investigaciones sobre la racionalidad y la transformación social. Gedisa, Barcelona, España. (244 p.).
- Fuentes F., Massol-Deya A. (2002). Manual de Ecología Microbiana. Departamento de Biología. Universidad de Puerto Rico.
- Funtowicz, S., Ravetz, J. (1993). Science for the post-normal age. *Futures* 25, 739-755.
- Fytianos, K., Voudrias, E., Raikos, N. (1998). Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron. *Environ. Pollut.* 101, 123-130.
- Gaise, G.D., Pitman, R. W., Wells, G. W. (1967), “Use of filter conditioners in water treatment” *Jour. AWWA.* 25, 1303.

- Gao, S.J., Wang, C.H., Pei, Y.S. (2012). Effects of phosphate removal by thermal- and acid-activated ferric and alum water treatment residuals. *Acta Scientiae Circumstantiae* 32, 606-611.
- García Moreno, F. (2004). La relación ciencia y tecnología en la sociedad actual. Análisis de algunos criterios y valores epistemológicos y tecnológicos y su influencia dentro del marco social. *Argumentos de Razón Técnica*. 7, 105-148.
- Ghersa, C.M., Ferraro, D.O., Omacini, M., Martínez Ghersa, M.A., Perelman, S., Satorre, E.H., et al. (2002). Farm and landscape level variables as indicators of sustainable land-use in the Argentine Inland-Pampa. *Agric. Ecosyst. Environ.* 93, 279-293.
- Golterman, H. (1995). The labyrinth of nutrient cycles and buffers in wetlands. Results based on research in the Camargue (southern France). *Hydrobiologia*. 315, 39-58.
- Gomella, C. 1974. Clarification avant filtration ses progrès récents. *International Water Supply Association, 10th, Congress, Brighton, Inglaterra.*
- González García, M.I., López Cerezo, J.A., Luján, J.L. (1996). *Ciencia, tecnología y sociedad, Una introducción al estudio social de la ciencia y la tecnología.* Tecnos. Madrid, España.
- Grosman, F. (2008). Una invitación a conocer las lagunas pampeanas. En: Grosman, F. (Comp.) *Espejos en la llanura. Nuestras lagunas de la región pampeana.* Universidad del Centro de la provincia de Buenos Aires, Tandil, Argentina. (446 p.)
- 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.
- Hauduc, H., Takacs, I., Smith, S., Szabo, A., Murthy, S., Daigger, G.T., Sperandio, M. (2015). A dynamic physicochemical model for chemical phosphorus removal. *Wat. Res.* 73, 157-170.
- Haze, A. (1904). On sedimentation. *Transaction ASCE*. 111, 895-958.
- Health and Welfare Canada. (1978). *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality.* Supply and Services. Hull, Canadá.
- Hilliges, R., Frank, L. (2017). Rehabilitation and mitigation strategies in polluted environments in the río de la plata lower basin. Reporte final, proyecto BAYLAT, Hochschule Augsburg University of Applied Science, Alemania.
- Hsu, P.H. (1973). Complementary role of iron (III) and calcium in pre-precipitation of phosphate from solution. *Environ. Lett.* 5, 115-136.
- Hsu, P.H., (1975). Precipitation of phosphate from solution using aluminum salt. *Wat. Res.* 9, 1155-1161.
- Hu, M.H., Ao, Y.S., Yang, X.E., Li, T.Q. (2008). Treating eutrophic water for nutrient reduction using an aquatic macrophyte (*Ipomoea aquatica* Forsskal) in a deep flow technique system. *Agric. Water Manag.* 95 (5), 607-615.

- Hudnell, H.K., Dortch, Q. (2008). A synopsis of research needs identified at the interagency, international symposium on cyanobacterial harmful algal blooms (isoc-hab). En: Kenneth, H, Hudnell, H., (Eds). Cyanobacterial harmful algal blooms: state of the science and research needs. Springer SBM, Nueva York, EEUU.(950 p.).
- Hutchinson, G.E. (1973). Eutrophication. *Am. Sci.* 61, 269-279.
- Hutchinson, G.E. (1975). A treatise on Limnology. Volume III. Limnological botany. John. Wiley & Sons, New York, EEUU. (660 p.).
- Imbellone, P., Giménez J., Panigatti J. (2010). Suelos de la Región Pampeana. Procesos de formación. Ediciones INTA, Buenos Aires, p. 320.
- Izaguirre, I., Vinocur, A. (1994). Typology of shallow lakes of the Salado River basin (Argentina), based on phytoplankton communities. *Hydrobiologia* 277, 49-62.
- Jeppesen, E., Jensen, J.P., Sondergaard, M., Lauridsen, T.L., Pedersen, L.J., Jensen, L. (1997). Top-down control in freshwater lakes: The role of nutrient state, submerged macrophytes and water depth. *Hydrobiologia* 342, 151-164.
- Kadlec, R.H., Wallace, S.D. (2009). *Treatment Wetlands*. CRC Press, Boca Raton, Florida, EEUU. (1016 p.).
- Kalff, J. (2002a). *Limnology*. Prentice Hall, Nueva York, EEUU. (592 p.)
- Keil, U.D.I. (1993). Phosphate removal from domestic or agricultural run-off polluted water - by flocculation and froth which can be dome e.g. in installation floating on lake, etc. undergoing treatment. Google Patents. <http://www.google.com.sg/patents/DE4216096A1?cl=en>
- Kinniburgh, D.G., Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Borkovec, M., Benedetti, M.F., Avena, M.J. (1999). Ion binding to natural organic matter: Competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Apects.* 151, 147-166.
- Klaus-Dieter, W. (2010). Restoration of Eutrophic Lakes by Phosphorus Precipitation, with a Case Study on Lake Gross-Glienicker. En: Eiseltová, M. (Ed), *Restoration of Lakes, Streams, Floodplains, and Bogs in Europe: Principles and Case Studies, Wetlands: Ecology, Conservation and Management 3*. Springer SBM, Nueva York, EEUU. (374 p.)
- Klein, G. (1992). Rationale and Implementation estategy to restoure Urban Lakes in Berlyn. Results after ten years of phosphorous removal. *Water Pollution Research Journall of Canada* 27, 239-255.
- Kuhn, Thomas S. (1971) [1962]. *La estructura de las revoluciones científicas*. México, D. F.: Fondo de Cultura Económica.
- Larrubia A.M., Espigares García, M., Pérez López, J.A. (1995). Estudio Sanitario del Agua. Capítulo 11, coagulación-floculación. Universidad de Granada, Servicio de Publicaciones.

- UNEP/ILEC. (2008). Survey of the State of the World's Lakes, Le Scienze, Roma, Italia.
- Lefebvre, E., Legube, B. (1990). Iron (III) coagulation of humic substances extracted from surface waters: effect of pH and humic substances concentration. *Water Res.* 24, 591–606.
- Letterman, R.D. , Quon, J.E. & Gemmell, R.S. (1974). Influence of rapid-mix parameters on flocculation. *Journal AWWA*, 65(10), 716—722.
- Lindig-Cisneros, R. y Zedler, J.B. (2005). La restauración de humedales. En: Sánchez, O., Peters, E. , Márquez-Huitzil, R., Vega, E., Portales, G., Valdez, M., Azuara, D. (Eds.). *Temas sobre restauración ecológica*. SEMARNAT, Instituto Nacional de Ecología, México D.F. (256 p.).
- Luna-Pabello, V.M., Aburto-Castañeda, S. (2014). Humedales artificiales para control de eutroficación. *Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 17, 32-55
- Maldonado Yactayo, V. (2004). Filtración. En Cánepa de Vargas, L. (Coord.) *Tratamiento de agua para consumo humano. Plantas de filtración rápida. Manual I: teoría. Tomo I.* (pp. 151-220). Lima: Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS), Organización Panamericana de La Salud (OPS) (OMS).
- Mariñelarena A.J. (2008). Los humedales pampeanos como herramientas para preservar las lagunas. *Biología Acuática*. 24, 117-122.
- Martínez Lozano, E., Estrada Torres, J. (2011). Sedimentador laminar en el tratamiento de agua para consumo humano. *Escuela Superior Politécnica del Litoral*
- Mazzeo, N., Clemente, J., García-Rodríguez, F., Gorga, J., Kruk, C., Larrea, D., Meerhoff, M., Quintans, F., Rodríguez-Gallego, L., Scasso, F. (2002). Eutrofización: causas, consecuencias y manejo. En: Domínguez, A., Prieto R.G. (Eds.). *Perfil Ambiental, Nordan-Comunidad, Montevideo*. 39-55.
- McCauley, E., Downing, J.A., Watson, S. (1989). Sigmoid relationships between nutrients and chlorophyll among lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 46, 1171-1175.
- McNaught, A.D., Wilkinson, A. (1997). *IUPAC Compendium of Chemical Technology*. Blackwell Science, Oxford, United Kingdom.
- Mendiondo, E.D. (2009). *Global Review of Lake and Reservoir Eutrophication and Associated Management Challenges*.
- Millennium Ecosystem Assessment (MEA). (2005). *Ecosystems and Human Well-Being: Wetlands and Water*. World Resources Institute, Washington DC.
- Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Tipping, E. (2001). Generic NICA-donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2049-2059.

- Moussas, P.A., Zouboulis, A.I. (2008). A study on the properties and coagulation behaviour of modified inorganic polymeric coagulant—Polyferric silicate sulphate (PFSiS)", *Separation and Purification Technology*. 63, 475–483.
- OMS. Guidelines for Drinking-Water Quality. (1996). Volume 2. Health criteria and other supporting information. Segunda edición. Ginebra.
- OPS-CEPIS. (2005). Guía para el diseño de desarenadores y sedimentadores. OPS, Lima, Perú. (28 p.)
- Pallier, V. Feuillade-Cathalifaud, G. Serpaud, B. Bollinger J.C. (2009) Effect of organic matter on arsenic removal during coagulation/flocculation treatment, *J. Colloid Interface Sci.* 342, 26–32.
- Pérez López, J.A., Espigares García, M. (1995). Estudio Sanitario del Agua. Universidad de Granada.
- Pérez, J.M. (1978). Avances de sedimentación. Curso sobre tecnologías de tratamiento de agua para países en desarrollo. CEPIS-CIFCA.
- Peters, R.H. (1986). The role of prediction in limnology. *Limnol. Oceanogr.* 31, 1143-1160.
- Pokorný, J., Kvet, J., Ondok, P. (1990) Functioning of the plant component in densely stocked fishpond. *Bull Ecol.* 21, 44–48
- Pokorný, J., Ondok, J.P., 1991. *Macrophyte Photosynthesis and Aquatic Environment*. Academia, Prague. (120 p.).
- Pokorný J., Björk, S. (2010). Development of Aquatic Macrophytes in Shallow Lakes and Ponds. En: Eiselová, M. (Ed), *Restoration of Lakes, Streams, Floodplains, and Bogs in Europe: Principles and Case Studies*, *Wetlands: Ecology, Conservation and Management* 3. Springer SBM, Nueva York, EEUU. (374 p.)
- Porta, A., Jelinski, G., Argañaraz, L., Baldovino, W. Amarilla, R., Neschuk, N., Salazar Mesia, D. (2013). Estudios de base para el diagnóstico de la laguna mulitas de la ciudad de 25 de mayo (BA) propuesta para su recuperación y manejo sustentable. Segundas Jornadas de Investigación y Transferencia, Facultad de Ing. Universidad Nacional de La Plata (UNLP).
- Quirós, R. (1988). Relationships between air, temperature, depth, nutrients and chlorophyll in 103 Argentinean lakes. *Verhandlungen Internationale Vereinigung für Theoretische und angewandte Limnologie.* 23, 647-658.
- Quirós, R., Rennella, A.M., Boveri, M.B., Rosso, J.J. y Sosnovsky, A. (2002a). Factores que afectan la estructura y el funcionamiento de las lagunas pampeanas. *Ecología Austral.* 12, 175-185.
- Quiros, R. (2004). Sobre la morfología de las lagunas pampeanas. Documento de Trabajo del Area de Sistemas de Producción Acuática nº 3. Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires (FAUBA).
- Quirós, R. (2005). La ecología de las lagunas pampas. *Investigación y Ciencia*, Madrid, España (In Press)

- Quirós, R., M. Boveri, C.A. Petracci, A. Rennella, J.J. Rosso., A. Sosnovsky, H.T. von Bernard. (2006). Los efectos de la agriculturización del humedal pampeano sobre la eutrofización de sus lagunas. En: Galizia Tundizi, T. Matsumura-Tundizi, C. Galli, J. (Eds). Eutrofização na America do Sul: Causas, consecüências e tecnologías de gerenciamiento e controle. Instituto Internacional de Ecología, Brasil. (337 p.).
- Quirós, R. (2007). Manejo y Recuperación de Lagos Urbanos. Facultad de Agronomía, Universidad Nacional de Buenos Aires.
- Quirós, R., Rosso, J.J., Rennella, A.M., Sosnovsky, A. y Boveri, M.B. (2002b). Análisis del estado trófico de las lagunas pampeanas (Argentina). *Interciencia*. 27, 584-591.
- Ramsar. (1971). El texto de la Convención sobre los Humedales, adoptado originalmente en 1971. http://www.ramsar.org/cda/es/ramsar-documents-texts-convention-on/main/ramsar/1-31-38%5E20671_4000_2__.
- Ramsar. (2015). Estado de los humedales del mundo y de los servicios que prestan a las personas: una recopilación de análisis recientes. 12ª Reunión de la Conferencia de las Partes en la Convención sobre los Humedales (Ramsar, Irán, 1971). Disponible en: http://www.ramsar.org/sites/default/files/documents/library/cop12_doc23_bn7_sowws_s.pdf
- Randtke, S.J. (1988). Organic contaminant removal by coagulation and related process combinations. *J. Am. Water Works Assoc.* 80, 40–56.
- Recht H. L., Ghassemi M. (1970). Kinetics and mechanism of precipitation, and nature of the precipitate obtained in phosphate removal from wastewater using aluminum (III) and iron (III) salts. For the Federal Water Quality Administration, Water pollution control research series. p. 77
- Redfield, A.C. (1958). The biological control of chemical factors in the environment. *American Scientist* 46, 205-222.
- Reynolds, C.S., Walsby, A.E. (1975). Waterblooms. *Biol. Rev.* 50, 437-481.
- Ripl W., Eiseltová, M. (2009). Sustainable land management by restoration of short water cycles and prevention of irreversible matter losses from topsoils. *Plant Soil Environ.* 55, 404–410.
- Rose, J., Manceau, A., Bottero, J.Y., Masion, A., Garcia, F. (1996). Nucleation and growth mechanisms of the Fe oxyhydroxide in the presence of PO₄ ions. 1. Fe K-edge EXAFS study. *Langmuir*. 12, 6701–6707.
- Rosso, L., Giannuzzi, L. (2011). Factores ambientales y antropogénicos que afectan la formación de floraciones de cianobacterias y cianotoxinas. En Giannuzzi, L. (Ed), *Cianobacterias como determinantes ambientales de la salud*. Depto. de Salud Amb. Min. de Salud de la Nac. Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. (155 p.).
- Sakamoto, M. (1966). Primary production by phytoplankton community in some Japanese lakes and its dependence on lake depth. *Arch. Hydrobiol.* 62, 1-28.

- Sanches, O. (2005). Restauración ecológica: algunos conceptos, postulados y debates al inicio del siglo XXI. En: Sánchez, O., Peters, E., Márquez-Huitzil, R., Vega, E., Portales, G., Valdez, M., Azuara, D. (Eds.). *Temas sobre restauración ecológica*. SEMARNAT, Instituto Nacional de Ecología, México D.F. (256 p.).
- Sanchez, M.L. (2012). Estructura de la comunidad perifítica y sus interacciones con la comunidad fitoplanctónica en lagunas turbias y claras de la llanura Pampeana. Tesis Doctoral, Facultad de Cs. Exactas y Naturales, UBA. (211, p.).
- Sanchez, M.L., Rodríguez, P., Torremorell, A., Izaguirre, I., Pizarro, H. (2016). Phytoplankton and periphyton primary production in clear and turbid shallow lakes: influence of the light environment on the interactions between these communities. *Wetlands*, Springer, 1-1.
- Sarandón S.J. (2009). Biodiversidad, agrobiodiversidad y agricultura sustentable: Análisis del Convenio sobre Diversidad Biológica. En *Vertientes del pensamiento agroecológico: fundamentos y aplicaciones*, Tomas León Siccard, Miguel A Altieri (Eds.), IDEAS 21, Sociedad Científica Latinoamérica de Agroecología (SOCLA), Universidad Nacional de Colombia, Opciones Graficas Editores, Bogotá, DC, Colombia. 4. 105-130.
- Scheffer, M. Hopper, S.H. Meijer, M.L., Moss, B., Jeppesen, E. (1993). Alternative equilibria in shallow lakes. *Trends Ecol. Evol.* 8, 275-279.
- Schindler, D.W. 1978. Factors Regulating Phytoplankton Production and Standing Crop in the World's Freshwaters. *Limn. and Ocean.* 23, 478-486.
- Schindler, D. W., Armstrong, F.A.J., Holmgren, S.K., Brunskill, G.J. (1971). Eutrophication of Lake 227, Experimental Lakes Area, northwestern Ontario, by addition of phosphate and nitrate. *J. Fish. Res. Bd. Can.* 28, 1763-1782.
- Schindler, D. (1974). Eutrophication and Recovery in Experimental Lakes: Implications for Lake Management Science. 184, 897-899.
- Schindler, D.W. (1977). Evolution of phosphorus limitation in lakes. *Science*, 195, 260-262.
- Schindler A.E., Scheuerell, M.D. (2002). Habitat coupling in lake ecosystems. *Oikos*. 98, 177-189.
- Servicio Agrícola y Ganadero-Centro de Ecología Aplicada. (2007). Guía conceptos y criterios para la evaluación ambiental de humedales. Gobierno de Chile, Ministerio de Agricultura. Disponible en: http://www.sinia.cl/1292/articles-41304_recurso_1.pdf.
- Shapiro, J. (1984). Blue green dominance in lakes: The role and management significance of pH and CO₂. *Int. Rev. ges. Hydrobiology* 69, 765-780.
- Gao, S., Wang, C., Pei, Y. (2013). Comparison of different phosphate species adsorption by ferric and alum water treatment residuals. Beijing. *Journal of Env. Sc.* 25, 986-992.
- Smith, L., Boyer, G., Zimba, P.V. (2008). A review of cyanobacterial odorous and bioactive metabolites: Impacts and management alternatives in aquaculture. *Aquaculture* 280, 5-20.

- [Smith, S., Takács, I., Murthy, S., Daigger, G.T., Szabó, A.](#) (2008). Phosphate complexation model and its implications for chemical phosphorus removal. [Water Environ Res.](#) 80, 428-38.
- Smol, J.P. (1992). Paleolimnology: an important tool for effective ecosystem management. *J. Aquat. Ecosys. Health.* 1, 49-58.
- Soriano, A. (1992). Río de la Plata grasslands. En Coupland, R.T. (Eds.). *Ecosystems of the world. 8A. Natural grasslands. Introduction and western hemisphere.* Elsevier. New York, USA. 367-407 pp.
- Sosnovsky, A., Quirós, R. (2004). Efectos de la intensidad de uso de la tierra en pequeñas lagunas pampeanas (Argentina). CYTED (en prensa).
- Sosnovsky, A., Quirós, R. (2006). El estado trófico de pequeñas lagunas pampeanas, su relación con la hidrología y el uso de la tierra. *Asociación Argentina de Ecología. Ecología Austral* 16, 115-124.
- Szabo, A., Takacs, I., Murthy, S., Daigger, G.T., Licsko, I., Smith, S. (2008) The Significance of Design and Operational Variables in Chemical Phosphorus Removal. *Water Environ. Res.* En prensa.
- Takács, I. (2006). Modeling chemical phosphorus removal processes. Session P2 in WERF.
- Takacs, I., Murthy, S., Smith, S., McGrath, M. (2006). Chemical Phosphorous Removal to Extremely Low Levels: Experience of Two Plants in the Washington D.C. Area. *Water Sd. Technol.* 53, 21-28.
- Tchoubar, D., Bottero, J.Y., Quienne, P., Arnaud, M. (1991). Partial hydrolysis of ferric chloride salt. Structural investigation by photon–correlation spectroscopy and small-angle X-ray scattering. *Langmuir*, 7, 398–402.
- ten Brink, P., Russi, D., Farmer, A., Badura, T., Coates, D., Förster, J., Kumar, R. Davidson, N. (2013). *La Economía de los Ecosistemas y la Biodiversidad relativa al agua y los humedales. Resumen ejecutivo.*
- Thistleton, J., Berry, T.A., Pearce, P., Parsons, S.A. (2002). Mechanisms of chemical phosphorus removal II Iron (III) Salts. *Trans IChemE*, 80, 265– 269.
- Tipping, E., Rey-Castro, C., Bryan, S.E., Hamilton-Taylor, J., (2002). Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. *Geochim. Cosmochim.* 66, 3211-3224.
- UNESCO. (2009). *Cianobacterias Planctónicas del Uruguay. Manual para la identificación y medidas de gestión.* Sylvia Bonilla (Eds.). Documento Técnico PHI-LAC. 16.
- Vadeboncoeur, Y., Steinman, A. (2002). Periphyton function in lake ecosystems. *The Scientific World Journal.* 2, 1449-1468.
- Val, R., Niñerola, D., Armengol, J., Dolz, J. (2003). Incidencia de los embalses en el régimen térmico del río. El caso del tramo final del río Ebro. *Limnetica* 22(1-2), 85-92.

- Vervoorst, F.B. (1967). Las comunidades vegetales de la Depresión del Salado (Provincia de Buenos Aires). Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. Buenos Aires, Argentina.
- Viglizzo, E.F., Frank, F.C., Carreño, L. (2005). Situación ambiental en las ecorregiones Pampa y Campos y Malezales. En: A. Brown, U. Martinez Ortiz, M. Acerbi y J. Corcuera (Eds). La situación ambiental argentina 2005. Fundación Vida Silvestre Argentina, Buenos Aires, Argentina. (577 p.).
- Vilge-Ritter, A., Rose, J., Masion, A., Bottero, J.Y., Laine, J.M. (1999). Chemistry and structure of aggregates formed with Fe-salts and natural organic matter. *Colloids Surf.* 147, 297–308.
- Waks, L. (1990). Educación en ciencia, tecnología y sociedad: orígenes, desarrollos internacionales y desafíos intelectuales. En: Medina, M., y Sanmartín, J. (Eds.). Ciencia, tecnología y sociedad, Estudios interdisciplinarios en la universidad, en la educación y en la gestión pública. *Anthropos*, Barcelona. (222 p.).
- Wang, C.H., Guo, W., Tian, B.H. Pei, Y.S. Zhang, K.J. (2011b). Characteristics and kinetics of phosphate adsorption on dewatered ferric-alum residuals. *Journ. of Env. Sc. and Health Part A.* 46, 1632-1639
- Wang, C.H., Wang, Z.Y., Lin, L., Tian, B.H., Pei Y.S. (2012). Effect of low molecular weight organic acids on phosphorus adsorption by ferric-alum water treatment residuals. *Journ. of Hazardous Mat.* 203, 145-150.
- Weber T., Allard T., Benedetti, M.F. (2006). "Iron speciation in interaction with organic matter Modelling and experimental approach". *Journ. of Geoch, Expl.* 88, 166–171.
- Wetzel, R. G. (1990). Land-water interface: metabolic and limnological regulators. *Vehr. Internat. Limnol.* 24, 6-24.
- Wiechers, H.N.S. (1987). Guidelines for Chemical Phosphate Removal from Municipal Waste Waters, Water Research Commission, Pretoria.
- Wu, D., Hua, Z. (2014). The effect of vegetation on sediment resuspension and phosphorus release under hydrodynamic disturbance in shallow lakes. *Ecol. Eng.*, 69, 55–62.
- Yao Kuan, M. (1972). Simposio sobre Nuevos Métodos de Tratamiento de Agua, Asunción. Empresa: Camp Dresser & McKee International. 14-18.
- Zerbatto, M., Carrera, E., Eliggi, M.S., Modini, L., Vaira, S., Nosedá, J.C., Abramovich, B. (2009). Cloruro Férrico para la coagulación optimizada y remoción de enteroparásitos en agua. *AUGM-DOMUS.* 1, 18-26.