

# Informe final publicable de proyecto

## Remoción de fósforo con cloruro férrico: Influencia de las condiciones de operación en la remoción de fósforo orgánico y en las características de sedimentabilidad del lodo fisicoquímico

Código de proyecto ANII: FMV\_3\_2020\_1\_162095

17/10/2023

**SANTIVIAGO PETZOLDT, Claudia** (Responsable Técnico - Científico)

**REYES, Ana Laura** (Investigador)

**CARO, Florencia** (Investigador)

**LÓPEZ MOREDA, Iván** (Investigador)

**MÁRQUEZ HERNEY, Carlos Alejandro** (Investigador)

**NOVA ROYBAL, Ana Paula** (Investigador)

**QUERBES, Hernán** (Investigador)

**ZURANO, Ignacio** (Investigador)

---

UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA. FACULTAD DE INGENIERÍA (Institución Proponente) \\  
UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA. FACULTAD DE INGENIERÍA

## Resumen del proyecto

Los efluentes agroindustriales se caracterizan por altos contenidos de fósforo (P). El P es un recurso limitado indispensable para la producción agroalimentaria, por lo que las tecnologías que pueden removerlo de los efluentes pensando en su posterior recuperación/reutilización son significativamente valiosas, ya que permiten enfrentar problemas de accesibilidad y contaminación, con un enfoque circular.

La descarga de P en cursos de agua genera graves problemas de eutrofización, con impactos en la potabilización de agua, la biodiversidad y la industria pesquera/turística. Por esto, la descarga de P está sujeta a regulaciones cada vez más estrictas, y alcanzar niveles más bajos de fósforo total (TP) en plantas de tratamiento se ha convertido en un desafío tecnológico.

La remoción de P por precipitación/adsorción en configuraciones de coagulación-filtración, es uno de los mecanismos mejor establecidos. Dentro de esta tecnología, el uso de cloruro férrico como precipitante con posterior separación del lodo, es una estrategia muy utilizada.

En procesos secundarios/terciarios de tratamiento de efluentes, se elimina gran parte del P-OP, dejando al DOP como fracción dominante, por lo que cualquier reducción del TP requiere mejorar la eliminación de DOP. Sin embargo, no se han implementado tecnologías específicas para eliminar DOP sin conversión previa a P-OP. Además, la literatura presenta escasa información sobre la remoción directa de DOP o sobre el impacto del DOP en los procesos de coagulación-adsorción con cloruro férrico. En este proyecto se propusieron mejoras para estos sistemas, describiendo las condiciones óptimas para, no sólo remover P-OP, sino también DOP. Como se demuestra en este proyecto, el diseño de los sistemas de mezcla-floculación-sedimentación depende de qué fracciones de P se desean remover y los sistemas a escala real deberían contemplar esto, ya que la presencia de DOP disminuye la remoción de TP para el mismo tratamiento y empeora la sedimentabilidad de los lodos.

## Ingeniería y Tecnología / Ingeniería Química / Ingeniería de Procesos Químicos / Tratamiento de efluentes: Remoción de nutrientes

**Palabras clave:** fósforo orgánico disuelto / sedimentación de lodos / cloruro férrico /

### Introducción

Los efluentes agroindustriales se caracterizan comúnmente por un alto contenido de fósforo (P) (Taddeo et al., 2018), con concentraciones de fósforo total (TP) tan altas como 3.2 g/L (Noukeu et al., 2016). Como además el P es un recurso limitado (Cordell et al., 2011), las tecnologías que pueden recuperarlo de los efluentes para su reutilización son significativamente valiosas, ya que permiten enfrentar los problemas de accesibilidad y contaminación, con un enfoque desde la economía circular.

La especie de P dominante en los efluentes es generalmente ortofosfato disuelto (P-OP) (Venkiteshwaran et al., 2018). Sin embargo, en algunas aguas residuales (como efluentes de operaciones de alimentación animal y escorrentía agrícola), el fósforo orgánico disuelto (DOP) puede ser más común (Venkiteshwaran et al., 2018; Leytem et al., 2005; Yu, 2002). Específicamente, el DOP proviene de pesticidas, herbicidas o fuentes naturales como granos, estiércol y material celular microbiano. En efluentes agroindustriales, el ácido fítico (myo-inositol-1,2,3,4,5,6-hexakisfosfato) es una de las formas principales de DOP (Gu et al., 2014).

La descarga de P en los cursos de agua genera graves problemas de eutrofización (Smith, et al., 1999). La eutrofización es una preocupación mundial (Ansari et al., 2010) y nacional grave (RAPAL, 2010), con impactos negativos en el tratamiento de agua potable, la biodiversidad, la industria pesquera y turística, y la navegación (Ansari et al., 2010).

Por lo expuesto, resulta urgente mejorar las tecnologías existentes para remover el P de los efluentes. Por la misma razón, la descarga de P está sujeta a regulaciones cada vez más estrictas, y el logro de niveles más bajos de P en plantas de tratamiento se ha convertido en un desafío tecnológico (Venkiteshwaran et al., 2018).

En Uruguay, el límite de vertido a cauces hídricos es de 5 mg-TP/L (Decreto N° 253/979). No obstante, en la Cuenca del Río Santa Lucía dado el alto nivel trófico de los últimos años (Aubriot et al., 2017) y, para ciertas industrias con altos caudales

de vertido, se establecieron límites de 2 mg-TP/L. Esto pone de manifiesto que, en la medida que los ecosistemas así lo exijan, o que la tecnología disponible mejore y se torne más accesible, los límites de vertido exigidos pueden volverse más estrictos.

Estrategias tradicionales de remoción de P permiten alcanzar 1–2 mg-TP/L, alcanzándose límites de 10 µg-TP/L con las mejores tecnologías disponibles (Mayer et al., 2013).

La remoción de P por adsorción, empleada en configuraciones de coagulación-filtración, sigue siendo el mecanismo mejor establecido y más utilizado (Mayer et al., 2013; Karapinar et al., 2004). Dentro de esta tecnología, la remoción de P-OP utilizando cloruro férrico como precipitante con posterior separación del lodo, es una estrategia muy utilizada (Takács et al., 2006). Para concentraciones de partida relativamente bajas (0.5-12.5 mg-TP/L), las concentraciones de P-OP más bajas se reportan en el rango de 0.01 a 0.05 mg/L, con amplio rango de pH (5.0-7.0) (Szabó et al., 2008). Por esta razón, este proceso resulta interesante en etapas finales de tratamiento.

Según Szabó et al. (2008), el efecto más significativo desde el punto de vista ingenieril, además de la dosis de cloruro férrico, es el de la intensidad de la mezcla y el tiempo de contacto con el lodo. Sus resultados muestran que se pueden lograr ahorros químicos significativos, por mezclado vigoroso con mayores tiempos de contacto. En estas condiciones, Szabó et al. reportan concentraciones de P-OP residual < 0.1 mg/L. Estas observaciones son consistentes con un modelo de superficie propuesto por Smith et al. (2008), que plantea que, dependiendo de las condiciones de mezcla y de otros factores, la remoción de P-OP con cloruro férrico puede darse formando lodos de distinta composición.

Según Smith et al. (2008), la formación de los lodos se da por tres mecanismos: i. adsorción de P-OP sobre óxidos férricos hidratados (HFOs) de composición variable, ii. co-precipitación de P-OP (por oclusión o arrastre) y, iii. precipitación de fosfato férrico. Las remociones mejoran en la medida que el mecanismo de adsorción tenga lugar.

Smith et al. (2008) plantean que, un mezclado rápido provoca que los sitios de anclaje en la superficie de los HFOs precursores de la adsorción se encuentren disponibles, mientras que, con un mezclado lento, los HFOs se forman con contacto escaso de fosfato, lo que imposibilita la adsorción.

Por otro lado, es sabido que, en los procesos de eliminación secundaria y terciaria avanzada de fósforo de los efluentes, el P-OP se elimina casi por completo, y el DOP resulta la fracción dominante (Venkiteshwaran et al., 2018). Por lo tanto, cualquier reducción del contenido de TP requiere mejorar la eliminación de DOP. Sin embargo, no se han implementado tecnologías específicas a escala real para apuntar a esta eliminación sin conversión previa a P-OP (Venkiteshwaran et al., 2018). La conversión de DOP a P-OP constituye el principal enfoque (Gray et al., 2020).

La literatura presenta escasa información sobre la remoción directa de DOP o sobre el impacto del DOP en los procesos de coagulación-adsorción con cloruro férrico. Por lo tanto, para plantear mejoras en estos sistemas, promoviendo las condiciones óptimas que permitan, no sólo la remoción de la fracción inorgánica, sino también del DOP, resulta indispensable determinar los mecanismos de la remoción conjunta. Asimismo, dado que la identidad de los lodos depende de las condiciones de operación (Smith et al., 2008), su sedimentabilidad puede variar, condicionando el diseño de los sistemas de separación posterior.

Este proyecto aporta respuestas sobre el impacto del DOP en la eficiencia de remoción de TP con cloruro férrico y en la sedimentabilidad de los lodos, en sistemas terciarios, brindando modelos de la cinética de remoción por adsorción y de la sedimentabilidad de los lodos, abordando las posibles consecuencias en el diseño de ingeniería y operación de estos sistemas. El proyecto responde a preguntas como ¿cuál es la menor concentración de DOP que puede alcanzarse en un sistema terciario de remoción combinado de P-OP y DOP con cloruro férrico? y, ¿cuáles son las condiciones óptimas que permiten lograr esta remoción?, estudiando la composición de los lodos conformados en términos de composición química y estructural.

El proyecto demuestra que durante la remoción de P-OP con cloruro férrico, también es posible remover DOP por adsorción sobre los lodos fisicoquímicos obtenidos en un sistema terciario de remoción de fósforo, modelando el proceso. Asimismo, se demuestra que la intensidad y tiempo de la agitación condicionan los mecanismos de remoción conjunta P-OP + DOP influyendo en las cinéticas de aglomeración y quiebre y determinando por lo tanto la capacidad de sedimentación de los lodos formados.

## Metodología/diseño del estudio

En este proyecto, se abordaron diversos aspectos de la remoción conjunta P-OP+DOP. Los objetivos específicos abordados y la metodología con que se abordó cada uno de estos objetivos se lista a continuación.

### Técnicas analíticas y descripción general de los ensayos

Se utilizaron muestras sintéticas utilizando  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  como P-OP, ácido fólico como DOP y  $\text{NaHCO}_3$  como fuente de alcalinidad. Los experimentos fueron realizados a temperatura controlada de  $25\text{ }^\circ\text{C}$  en un equipo de jarras Phipps and Bird PB-900 de 6 contenedores de 2 L. Se utilizó cloruro férrico en solución acuosa ( $0.39\text{ g FeCl}_3/\text{g solución}$ ) y HCl (1 mol/L) o NaOH comercial (1 mol/L o 0.5 mol/L) según el caso, para ajustar el pH.

Para la determinación de las concentraciones de P-OP, DOP y TP, se tomaron muestras que se filtraron utilizando filtros de celulosa de  $0.22\text{ }\mu\text{m}$  de diámetro nominal. El P-OP disuelto residual, se midió de acuerdo con el método espectrofotométrico del ácido ascórbico (APHA, 2005). El TP disuelto se determinó previa digestión con peroxidisulfato de amonio a P-OP disuelto, y el DOP se determinó por diferencia. La medición de P-OP disuelto se realizó ni bien tomadas las muestras. La medición de TP, incluyendo la digestión se realizó con muestras conservadas a  $4\text{ }^\circ\text{C}$ .

El sólido obtenido se secó a temperatura ambiente y se sometió a análisis por FTIR y por SEM-EDS (Facultad de Ciencias, UdeLaR).

I. Evaluar la influencia de la alcalinidad, dosificación de cloruro férrico, pH y concentraciones relativas de P-OP/DOP en la remoción de TP aplicada a efluentes de sistemas terciarios típicos (Serie A)

### 1.2 Determinación del impacto del pH, la alcalinidad, la dosificación de cloruro férrico y la relación DOP/P-OP

Se evaluó el impacto de: pH, alcalinidad, dosificación de cloruro férrico en relación con contenido de TP y relación DOP/P-OP. Se realizaron dos series experimentales: A1 y A2. Como el interés fue optimizar remoción de POP y de DOP ( $R_{(P-OP)}$ ,  $R_{DOP}$ ) se ajustó un modelo para cada respuesta, utilizando un diseño experimental secuencial de superficie de respuesta y luego se aplicó frente de Pareto para la optimización múltiple.

La intensidad de mezclado se caracterizó utilizando el gradiente de velocidad media,  $G$  (Camp, 1955; Grady et al., 2007). El cloruro férrico se agregó en una primera etapa de mezclado cumpliendo con la relación  $\text{Fe}/\text{TP}$  de cada ensayo con agitación intensa ( $G_m$ ). Posteriormente, se adicionaron cantidades previamente fijadas de HCl o NaOH, para modificar el pH al valor definido según el diseño experimental. A partir del agregado de HCl o NaOH para ajustar el pH (definido como  $t=0$ ) se fijó un tiempo de mezcla rápida  $t_m$ . Después de la etapa de mezclado rápido, se promovió una etapa de floculación con un gradiente de velocidad media  $G_f$  inferior ( $G_f < G_m$ ) y por un período de floculación  $t_f$ . Después de  $t_f$ , la agitación se detuvo, y la suspensión se dejó sedimentar por un tiempo  $t_s$ . El pH se registró utilizando un sensor digital.

#### 1.2.1 Serie A2

El diseño de la Serie A2 consistió en un proceso de experimentación secuencial de superficie de respuesta para una concentración de  $\text{TP}=20\text{ mg/L}$  (10 % P-OP, 90 % DOP). Las soluciones se prepararon con agua de grifo y se conservaron a  $4\text{ }^\circ\text{C}$ .

En la fase 1 del diseño experimental, se utilizó un diseño de caracterización de tipo factorial completo con 3 factores a dos niveles: pH (4.0-6.5), alcalinidad (0.5-1 mmol/L  $\text{CaCO}_3$ ) y dosificación de cloruro férrico (0.6-1.5 mol Fe/mol TP) a 3 réplicas. Se incluyeron 3 puntos centrales para verificar la presencia de curvatura. Como los puntos centrales detectaron curvatura, se procedió a agregar puntos al diseño. Se adicionaron 6 puntos axiales ( $\alpha=1$ ) y 3 réplicas adicionales en el punto central, convirtiendo el diseño en compuesto central  $3^k$ .

Se trabajó con:  $G_m=400\text{ s}^{-1}$ ,  $t_m = 5\text{ min}$ ,  $G_f=15\text{ s}^{-1}$ ,  $t_f = 15\text{ min}$  y  $t_s = 30\text{ min}$ . Se tomaron muestras del sobrenadante al término de la etapa de sedimentación. Los sólidos se separaron por filtración y se midió P-OP disuelto y TP.

Se determinaron las superficies de respuesta, los coeficientes de regresión y el factor de Fisher  $F$ . Se realizó un análisis

de varianza (ANOVA) para la función ajustada. Los efectos e interacciones entre factores se estimaron de acuerdo con una ecuación polinomial de segundo orden.

### 1.2.2 Serie A1

El diseño de experimentos de la Serie A1 consistió en un diseño Box-Behnken de superficie de respuesta para una concentración de TP=10 mg/L a 3 réplicas. La alcalinidad se dejó como parámetro fijo en 1 mmol CaCO<sub>3</sub>/L y los factores fueron: pH (4.0, 5.25, 6.5), dosificación de cloruro férrico (0.4, 0.95, 1.5 mol Fe/mol TP) y relación P-OP/TP (0.2, 0.5, 0.8).

Los tiempos e intensidades de agitación de esta serie, así como los criterios estadísticos, fueron iguales a los de la Serie A2.

Los modelos ajustados fueron utilizados para construir las funciones objetivo a optimizar. Se empleó el algoritmo genético multiobjetivo (MOGA) implementado en MATLAB para explorar el espacio de soluciones posibles y hallar aquellas que maximizan las funciones objetivo, constituyendo el frente de Pareto. Se llevaron a cabo optimizaciones para tres escenarios característicos, definidos por P-OP/TP: 0.2, 0.5, y 0.8. En cada escenario, el valor respectivo de P-OP/TP se mantuvo como parámetro y se aplicó MOGA con una población de 100 individuos y un máximo de 50 generaciones. Las funciones objetivo se construyeron para garantizar que los valores resultantes estuvieran acotados entre 0 y 100, representando porcentajes válidos de remoción.

II Determinar la influencia del gradiente de velocidad media (G) y del tiempo de agitación de la etapa de mezclado, en la remoción de P-OP y DOP y en la sedimentabilidad del lodo químico formado, para condiciones óptimas de operación aplicadas a efluentes típicos del tratamiento terciario, con y sin DOP.

Se evaluó el impacto de  $t_m$  y  $G_m$  en la remoción de POP en presencia de DOP (Serie II). También se analizó el impacto de  $t_f$  en la sedimentabilidad del lodo en sistemas conteniendo o no DOP, para la misma concentración de TP (Serie III). En la Serie II,  $G_m$  se fijó en 65 s<sup>-1</sup> y 350 s<sup>-1</sup>. Para cada  $G_m$ , se utilizaron distintos  $t_m$ (s): 60, 90, 120, 150, 180, y 600. Se fijaron  $t_f=15$  min;  $G_f=20$  s<sup>-1</sup> y  $t_s=30$  min. Los ensayos se realizaron por triplicado con agua de grifo.

En la Serie III se utilizó mezclado intenso  $t_m=300$  s y  $G_m= 350$  s<sup>-1</sup>. Se realizaron ensayos con  $G_f=15$  s<sup>-1</sup> y los tiempos de floculación  $t_f$  (min): 0, 2, 3, 30, 45, 60 y 90.

Los ensayos de la Serie III se realizaron por triplicado con agua de grifo, utilizando efluentes sintéticos conteniendo (a) POP+DOP (b) únicamente POP; con  $PT=23.48 \pm 0.91$  ppm (constante en ambos casos).

Para evaluar el comportamiento de un sistema mezcla-floculación-sedimentación de remoción conjunta DOP+POP se utilizó el modelo de Argaman y Kaufman (1970), estimando los parámetros cinéticos ( $K_A$  y  $K_B$ ) de la cinética de agregación y quiebre estimados a partir de los datos experimentales de la Serie III(a).

III Determinar isotermas/cinéticas de adsorción de DOP sobre lodos compuestos por óxidos férricos hidratados, de composición y estructura seleccionadas.

Las isotermas/cinéticas de Langmuir (Langmuir, 1918) no describen adecuadamente los datos experimentales de la remoción de DOP como inositol hexakis fosfato. Tampoco la de Freundlich y otras probadas. Autores como Qiu et al. (2009) intentaron describir los datos experimentales planteando que "hay dos cinéticas asociadas a la adsorción": una primera etapa rápida y una segunda etapa lenta.

En lugar de la propuesta de Qiu et al. (2009) que también ajustaba los datos experimentales de este trabajo pero que no obedece a ninguna explicación fenomenológica evidente, se planteó un modelo cinético que involucra impedimento estérico. La característica de estas cinéticas es que cuando la superficie del adsorbente está vacía al principio, cualquier partícula encuentra espacio para ser adsorbida y el proceso inicialmente resulta relativamente rápido, pero a medida que el adsorbato fijado molesta a otros adsorbatos por fijarse, la velocidad se va volviendo muy lenta hasta llegar a la saturación. Esto explica el ajuste en dos etapas de la simplificación de Qiu et al. (2009).

Se modeló el sistema teniendo en cuenta el impedimento estérico, de acuerdo con los conceptos propuestos por Jin et al. (1993) y Jin et al. (1994) (random sequential adsorption model) con la estrategia de estimación de parámetros propuesta por Cassol-Pinto (2014). Atendiendo a que los compuestos recalcitrantes de fósforo en general son moléculas grandes y a que se ha reportado ocupan varios sitios de unión sobre adsorbentes metálicos, la estrategia de modelado podría ser extendida a la adsorción de otros compuestos de fósforo orgánico más allá del ácido fítico.

Para los experimentos de isothermas de adsorción, se probó un rango de concentraciones iniciales DOP de 5 mg P/L a 300 mg P/L.

Los experimentos de adsorción se realizaron utilizando HFOs previamente preparados en batch. Se utilizó 1 L de agua miliQ, con 5 mL de solución de cloruro férrico al 39 %. Se ajustó el pH inicial a 4, 5.25 o 6.5 según el caso. Se agitó a 300 rpm durante 5 min, y se dejó sedimentar sin agitación por 30 min. Separado el sobrenadante se centrifugó a 4000 rpm. Los sólidos separados por centrifugación se filtraron al vacío y con filtro 0.22  $\mu\text{m}$ . Finalmente, se secaron en estufa a 30 °C. Se realizó una disminución de tamaño con mortero a tamaño menor a 0.63  $\mu\text{m}$  (separado por tamizado). Los HFOs se caracterizaron por SEM-EDS y FTIR y se almacenaron a 4 °C.

Los experimentos cinéticos en batch se realizaron a 30 °C utilizando 200 mL de solución de 10 mg/L de DOP en agua miliQ junto con 0.5 g de HFO (pH 4, 5.25 y 6.5) mezclados en un agitador de tubos multipropósito a 180 rpm. Se ajustó el pH inicial (NaOH 1 mol/L y HCl 1 mol/L). El pH se ajustó en el tiempo.

Las isothermas de adsorción a 30 °C se realizaron utilizando 0.25 g de HFO junto con 100 mL de solución de DOP (pH inicial de 4, 5.25 y 6.5 según cómo haya sido preparado el HFO utilizado) que contenía diferentes concentraciones de P inicial ( $C_0$ ). Estos experimentos se realizaron durante 68 h (tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, como se verificó midiendo la concentración de DOP a tiempos mayores).

IV Evaluar el impacto de la agitación en la identidad química y las características estructurales del lodo formado mediante SEM-EDS y FTIR.

Dado que la identidad de los lodos depende de las condiciones de operación, su sedimentabilidad puede variar, condicionando el diseño de los sistemas de separación posterior al igual que su capacidad de remover DOP por adsorción. Se evaluó la composición química (FTIR y SEM-EDS) de los lodos de HFOs generados a distintos pHs antes de ser usados en los análisis de adsorción y después.

V Analizar el impacto de la remoción de fósforo en los costos de energía de la etapa de dosificación, así como en el costo químico y manejo de lodos y en la inversión de los sistemas de separación posterior como consecuencia de la operación óptima del sistema adsorción-coagulación para un efluente agroindustrial típico.

Se analizó el impacto de la remoción de fósforo sobre los costos operativos de un sistema de remoción fisicoquímica con cloruro férrico para un efluente agroindustrial típico a la salida del tratamiento biológico convencional. El sistema de remoción fisicoquímica se plantea como una alternativa para alcanzar el valor de fósforo adecuado para vertido en curso de agua según el Decreto 253/929 (5 mg-TP.L-1). Los valores típicos del efluente se tomaron de un relevamiento realizado a diferentes agroindustrias uruguayas.

Los resultados se obtuvieron de simulaciones. Para el diseño del sistema de remoción se utilizaron valores recomendados de Metcalf & Eddy, 2014. Los costos operativos se desagregaron en consumo eléctrico para bombeo, consumo de químicos y disposición del lodo.

## Resultados, análisis y discusión

### 1. Impacto de las variables de operación en la remoción conjunta P-OP - DOP

#### 1.1 Impacto del pH, la alcalinidad, la dosificación de cloruro férrico en la remoción de fósforo: Serie A2

La respuesta  $R_{(P-OP)}$  está asociada con las variables Fe/P, Alcalinidad y pH. Los términos estadísticamente significativos del modelo son Fe/P,  $(\text{Fe/P})^2$ , pH,  $\text{Fe/P} \cdot \text{pH}$ ,  $\text{Fe/P} \cdot \text{Alcalinidad}$  y Alcalinidad.

La influencia más importante sobre la remoción de P-OP es la dosificación de cloruro férrico. Siempre que aumenta la dosificación, aumenta %RP-OP. Para una alta dosificación de Fe/TP, la remoción de fósforo ortofosfato es total, independientemente de la alcalinidad o el pH. Para distintas combinaciones de alcalinidad y pH, si la dosificación de hierro es alta (Fe/TP=1.5), la remoción de P-OP es casi insensible a las otras variables en el dominio de estudio. A dosificaciones

más bajas, para la misma alcalinidad, se requiere incrementar el pH para mejorar la R-POP. La alcalinidad influye en interacción con la dosificación, aunque su efecto es muy bajo respecto al efecto que producen los otros factores.

La solución óptima de remoción total de P-OP se da para una alcalinidad de 0.99 mmol/L, una dosificación de Fe/TP de 1.49 a pH de 6.5. Puntos adecuados alternativos con distintas combinaciones de factores que permiten una remoción de P-OP superior al 99 % se detallan en el Anexo 1.

La respuesta concentración de DOP residual ( $C_{DOP}$  final), luego de aplicar los distintos tratamientos, está asociada con las variables Fe/P y pH. Los términos estadísticamente significativos del modelo son Fe/P,  $(Fe/P)^2$ , pH, y el término de interacción entre ambas variables. La remoción de DOP es más sensible a la dosificación de cloruro férrico que al pH, cuando las dos formas de fósforo están presentes en el dominio de estudio de las concentraciones y variables de los ensayos. Para lograr concentraciones menores a una misma dosificación, es necesario incrementar el pH.

Para lograr una remoción casi total de DOP ( $<0.05$  mg/L), la dosificación Fe/TP debe ser superior a 1.2, independientemente del valor de pH.

## 1.2 Impacto del pH, la dosificación de cloruro férrico y la relación DOP/P-OP en la remoción de fósforo: Serie A1

La remoción de P-OP para el dominio de estudio está asociada solamente con las variables Fe/P y pH, siendo la remoción de POP más sensible a la dosificación de hierro que al pH. Con valores más altos de P-OP y alcalinidad variable (serie A2) la interacción pH-dosificación de hierro era significativa para el modelo, en este caso, con concentraciones de TP más bajas y concentraciones relativas parecidas de DOP y de POP con alcalinidad fija, el impacto de la interacción pH-dosificación de hierro desaparece. La remoción de P-OP es máxima con 1.5 de relación Fe/TP, en el intervalo de pH 4 a 4.4, independientemente de la concentración de DOP en el sistema.

En el caso de la remoción de DOP, además del pH y la dosificación de hierro, la proporción P-OP/TP también influye. De hecho, la remoción de DOP es más sensible a la proporción P-OP/TP que al pH. Las interacciones pH- P-OP/TP, Fe/TP-pH y P-OP/TP-Fe/TP son variables significativas del modelo, así como los cuadrados de Fe/TP y P-OP/TP.

Cada punto de los frentes de Pareto individuales para cada valor de la relación P-OP/TP en el espacio de las funciones objetivo representa una solución factible que no es dominada por otras soluciones en el espacio de objetivos. En el contexto de la optimización multiobjetivo, una solución se considera "no dominada" o "Pareto-óptima" si no existe otra solución que sea mejor en todos los objetivos. Es decir, no se puede mejorar un objetivo sin empeorar al menos otro objetivo. Cuando la proporción de fósforo orgánico disuelto es alta con relación al fósforo ortofosfato ( $P-OP/TP=0.2$ ), es posible remover completamente ambas fracciones, en un estrecho margen de pH ácido (4.1-4.45) y con altas dosificaciones de Fe/TP (1.44-1.48). A su vez, con altas concentraciones relativas de P-OP respecto al DOP ( $P-OP/TP=0.8$ ) para remociones completas o casi completas de ambas formas de fósforo también se hace necesaria una alta dosificación de hierro (Fe/TP próxima a 1.5) y con un pH aún más estrecho, en el entorno de 4.6. No se observa un compromiso evidente entre las remociones, ya que ambas se pueden maximizar simultáneamente en todos los escenarios de concentraciones relativas evaluados y en el dominio escogido para las variables operativas.

El frente de Pareto para distintas concentraciones relativas de partida P-OP/DOP cuando el objetivo es lograr concentraciones finales de fósforo total iguales o más bajas que 5 mg/L, muestran que para lograr el cumplimiento de vertido de  $>5$  mg-TP/L con baja dosificación de hierro ( $Fe/TP<0.9$ ), se requieren pHs más bajos (4-5), pero a medida que crece la dosificación de hierro es posible incrementar el pH y flexibilizar los valores a un rango menos estrecho que va de 4 a 6.5 inclusive, este comportamiento se mantiene independientemente de las concentraciones relativas de las especies de fósforo.

## 2. Influencia del gradiente de velocidad media (G) y del tiempo de agitación de la etapa de mezclado, en la remoción de P-OP y DOP y en la sedimentabilidad del lodo químico formado, para condiciones óptimas de operación aplicadas a efluentes típicos del tratamiento terciario, con y sin DOP

Las constantes cinéticas de agregación  $K_A$  y quiebre de flóculos  $K_B$  estimadas en este trabajo fueron:  $K_A = 8.01 \cdot E^{-5}$  y  $K_B [s^{-1}] = 2.11 \cdot E^{-6}$ .

Para  $t_m < 150$  s la RPOP se ve desfavorecida al incrementar la intensidad de mezcla. Este comportamiento es opuesto al que se tendría si sólo hubiera existido POP: en sistemas bien mezclados durante un tiempo muy corto, incrementar la mezcla, favorece la co-precipitación de POP (Smith et al., 2008). El efecto negativo de la agitación en la RPOP a  $t_m$  bajos podría deberse a que, con mayor agitación, se reduce la resistencia a la transferencia de masa y son las moléculas de DOP de mayor tamaño, las que logran ponerse en contacto con los precursores de HFO sólidos dificultando la co-precipitación de POP que está en menor concentración. Cuando la agitación es baja ( $G_m = 65$  s $^{-1}$ ), prevalece el tamaño

pequeño del POP para alcanzar los sitios activos. A  $t_m$  bajos ( $< 150$  s), las reacciones de adsorción y de precipitación, ocurren durante la floculación con  $G_f < G_m$ .

Cuando el tiempo de mezcla se incrementa en la etapa de mezcla ( $t_m > 150$  s) y con mayor agitación ( $G_m = 350$  s<sup>-1</sup>), además de la coprecipitación, también ocurre el mecanismo de adsorción. En estas condiciones, si bien se desfavorece la coprecipitación de POP a altas velocidades, la adsorción mejora y el efecto neto es que las remociones de POP a ambas velocidades terminan siendo iguales estadísticamente ( $43.31\% < R_{POP} < 48.41\%$ ).

De acuerdo con los resultados de Qui et al (2018), la adsorción de DOP sobre una mezcla de coagulantes agotados (usando sulfato de aluminio, carbón activado y algo de cloruro férrico) se da principalmente sobre los óxidos de aluminio hidratados (HAO). Qui et al. (2018) describieron que para concentraciones de 10 a 50 ppm de DOP se observa una adsorción de doble fase. En la primera fase (rápida), el DOP se adsorbe sobre los sitios activos más accesibles y luego en una segunda fase (lenta) donde el paso limitante parece ser la resistencia a la transferencia de masa interna, la adsorción se da fuera de los HAO. Se podría pensar en un proceso análogo de adsorción sobre los HFO. Este fenómeno parece explicar que para  $G_m = 65$  s<sup>-1</sup>, con  $t_m = 60$  s, el POP se adsorbe pobremente, porque prevalece la remoción de DOP. Con  $t_m$  superiores a 60 s, el fenómeno se reduce. El máximo podría deberse a que cuando el  $t_m$  es alto, el envejecimiento se da ya en la etapa de mezcla en lugar de en la etapa de floculación ( $G_m > G_f$ ), y la velocidad de envejecimiento crece con  $G$ .

La presencia de DOP afecta la capacidad de sedimentación de los flóculos. Partiendo de la misma concentración de PT, la turbidez inicial es superior cuando el DOP está presente (aprox 20 NTU vs aprox 5 NTU).

Para el efluente que contiene únicamente POP la turbidez cae a 0 instantáneamente al iniciar la etapa de sedimentación, independientemente de tener o no una etapa de floculación previa. Sin embargo, en presencia de DOP, tras la etapa de floculación de 45 min, se alcanza una turbidez aproximada de 7 NTU. Cuando se anula la etapa de floculación, tras 30 min de sedimentación, la turbidez permanece constante en los valores iniciales (aprox 15 NTU), y recién transcurridos tiempos de sedimentación superiores a los 100 min la turbidez empieza a descender.

3. Isotermas/cinéticas de adsorción de DOP sobre lodos compuestos por óxidos férricos hidratados, de composición y estructura seleccionadas.

\*La constante cinética más baja se da a pH 4, lo que da cuenta de que la velocidad de adsorción es más lenta en este pH en comparación con los otros. Esto podría deberse a una menor afinidad entre el fitato y los HFOs en este pH, ya que según los análisis FTIR (ver anexo 4) no hay diferencias sustanciales en la estructura de los HFOs a distintos pHs. La velocidad más alta se da a pH=5.25.

\*La densidad de sitios de adsorción más alta en pH 5.25 (tendiendo a un proceso de adsorción casi en superficie continua, el extremo opuesto del modelo de Langmuir) podría indicar una mayor disponibilidad de sitios activos o una morfología de los HFOs que favorece la adsorción del fitato.

\*Se presenta una cobertura de saturación más alta a pH 5.25, en coherencia con una constante cinética de adsorción más elevada y una densidad de sitios de adsorción alta.

\*La capacidad máxima de adsorción se da a pH 4, aunque esto no necesariamente se traduce en una adsorción más efectiva, especialmente si consideramos que la cinética es más lenta en este pH.

\*El pH de operación más favorable de entre los 3 ensayos es 5.25, ya que presenta una velocidad de adsorción rápida y una alta cobertura de saturación.

4. Impacto de la remoción de fósforo en los costos de energía de la etapa de dosificación, así como en el costo químico y manejo de lodos y en la inversión de los sistemas de separación posterior como consecuencia de la operación óptima del sistema adsorción-coagulación para un efluente agroindustrial típico.

Para un caudal de 1500 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> el costo para disminuir la concentración de fósforo hasta 5 mg-TP.L<sup>-1</sup> es de 70 USD por kilogramo de fósforo removido. El costo se subdivide en un 60 % de costo energético, 23 % de químicos y 17 % de disposición de lodo.

Previendo un cambio en la normativa a valores más estrictos de vertido de fósforo, para disminuir la concentración de salida a 2.5 mg-TP.L<sup>-1</sup>, el costo operativo aumenta a 98 USD por kilogramo de fósforo removido. El consumo de químicos pasa a ser el costo más importante, siendo un 70 % del total, el costo energético corresponde al 23 % y el de disposición de lodos al 7 %.

Para 500 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> y una concentración objetivo a la salida de 5 mg-TP.L<sup>-1</sup> los costos energéticos de bombeo son los más relevantes siendo un 81 % del total y el consumo de químicos representa el 11 % del total. En caso de querer disminuir la



concentración de fósforo hasta 2.5 mg-TP.L-1 el costo de reactivos es más significativo, siendo el 52% del costo operativo total, mientras que el costo energético es del 43 %.

## Conclusiones y recomendaciones

\*Los factores que influyen la remoción de las distintas especies de fósforo P-OP y DOP dependen de la concentración absoluta y relativa de estas especies.

- A altas concentraciones de TP (20 mg/L), y bajas concentraciones relativas de DOP (10 %), la remoción de P-OP depende de la dosificación de hierro, del pH, de la alcalinidad y de las interacciones  $\text{pH} \cdot \text{Fe}/\text{TP}$ ,  $\text{alcalinidad} \cdot \text{Fe}/\text{TP}$ , así como del efecto cuadrático  $\text{Fe}/\text{TP}$ . Mientras que la remoción de DOP depende de las mismas variables, a excepción de la alcalinidad.

- Con concentraciones más bajas de TP (10 mg/L) y concentraciones relativas DOP-P-OP similares, la remoción de P-OP depende solamente de la dosificación de hierro y el pH. En particular, la eliminación de P-OP es más sensible a la dosificación de hierro que al pH. Mientras que la remoción de DOP depende del pH, la dosificación de hierro, la concentración relativa de especies y sus interacciones. La remoción de DOP muestra ser más sensible a la proporción P-OP/TP que al pH.

\*Los frentes de Pareto indican que no existe un compromiso evidente entre las remociones de P-OP y DOP, ya que ambas pueden ser maximizadas simultáneamente en todos los escenarios y dominios evaluados para las variables operativas. En el caso de una alta proporción de P-OP respecto al DOP, se requiere una elevada dosificación de hierro y un pH ajustado para lograr remociones completas o casi completas de ambas formas de fósforo.

\*Para lograr concentraciones de  $<5$  mg-TP/L con baja dosificación de hierro ( $\text{Fe}/\text{TP} < 0.9$ ), se requieren pHs más bajos (4-5). A medida que se incrementa la dosificación de hierro, es posible aumentar el pH y permitir valores en un rango menos restrictivo, que va de 4 a 6.5, y este comportamiento se mantiene sin importar las concentraciones relativas de las especies de fósforo.

\*En las condiciones estudiadas, se ha observado que la presencia de DOP disminuye la remoción de PT. El impacto de la presencia de DOP en la disminución de la remoción de POP puede deberse a la estructura del DOP y su interacción con los HFOs.

\*Se ha determinado que para  $t_m < 150$  s la RPOP se ve desfavorecida al incrementar la intensidad de mezcla. El efecto negativo de la agitación sobre la RPOP parecería deberse a que debido a la mayor concentración relativa del DOP en los ensayos ( $4.94 \pm 0.10$  mg-POP/L y  $18.54 \pm 0.81$  mg-DOP/L), se promueve que los precursores de HFO se pongan en contacto con el DOP, y se dé la coprecipitación de DOP en lugar de la coprecipitación de POP. Cuando el tiempo de mezcla se incrementa en la etapa de mezcla ( $t_m > 150$  s) si bien se desfavorece la coprecipitación de POP a altas velocidades, la adsorción mejora y el efecto neto es que las remociones de POP a ambas velocidades terminan siendo iguales estadísticamente.

\*Respecto a la sedimentabilidad de los lodos generados, se ha determinado que para los experimentos con POP como única fuente de PT se necesita menos tiempo de floculación para lograr la misma eficiencia de remoción de turbidez que para los experimentos que incluyen DOP+POP.

\*Como conclusiones preliminares podría decirse que a pH 5.25 predomina la formación de ferrihidrita, con una presencia moderada de maghemita. A pH 6.5 se dan las concentraciones más bajas de ferrihidrita y de maghemita en comparación a los pHs más ácidos de preparación de HFOs. A pH 4, se tiene una concentración de Ferrihidrita similar o ligeramente menor que la muestra 1, y una concentración de maghemita3 similar o ligeramente mayor. Cabe resaltar que esta es una interpretación preliminar y cualitativa ya que, para una cuantificación precisa, sería necesario realizar una calibración del ensayo FTIR con muestras estándar de concentraciones conocidas.

\*La cinética e isoterma de Langmuir son adecuadas para describir la dinámica y el equilibrio de sistemas de adsorción cuando los solutos se adsorben en sitios aislados, lo que no es el caso de la mayoría de los sistemas donde el adsorbato cubre más de un sitio, ya que los efectos de impedimento estérico deben tenerse en cuenta para describir el proceso de adsorción. En el caso de compuestos que contienen varios grupos fosfato como radicales de compuestos orgánicos (compuestos de fósforo típicos presentes en efluentes industriales como fosfolípidos, fosfoésteres, fosfoanhídridos), el fenómeno de remoción utilizando una sal metálica de hierro/aluminio en general, ha sido descrito como un fenómeno de

adsorción de las especies fosforadas sobre el metal, en donde la ocupación de varios sitios se da por enlaces entre los varios O del grupo fosfato sobre el metal. En este trabajo, se demostró que para describir el proceso de adsorción de myo-hexakis fosfato de inositol, un compuesto típicamente presente en efluentes agroindustriales de efluentes secundarios la cinética de adsorción, según la literatura, se da en dos etapas: una rápida seguida de una más lenta. En este trabajo, se describió la cinética de adsorción de myo-hexakis fosfato de inositol sobre óxidos férricos hidratados preparados a distintos pHs con el modelo de adsorción secuencial aleatoria sobre sitios aleatoriamente distribuidos (RSA-RSS). La característica de estas cinéticas es que cuando la superficie del adsorbente está vacía al principio, cualquier partícula encuentra espacio para ser adsorbida y el proceso inicialmente resulta relativamente rápido, pero a medida que el adsorbato fijado molesta a otros adsorbatos por fijarse, la velocidad se va volviendo muy lenta hasta llegar a la saturación. Esto explica la simplificación del ajuste en dos etapas de reportes previos.

\*La distribución de los costos está fuertemente influenciada por la cantidad de fósforo que se desea remover del efluente.

-Para un caudal de 1500 m<sup>3</sup>/h y una concentración objetivo de 5 mg-TP/L, el costo asociado es de 70 USD por kilogramo de fósforo removido. De este costo, el 60 % corresponde a gastos energéticos, el 23 % a reactivos químicos y el 17 % a disposición de lodos. Si la concentración objetivo se reduce a 2.5 mg-TP/L para el mismo caudal, el costo operativo asciende a 98 USD por kilogramo de fósforo removido. En este escenario, el consumo de químicos se convierte en el principal gasto, representando el 70 % del costo total. Los gastos energéticos y de disposición de lodos representan el 23 % y 7 %, respectivamente.

-Para un caudal reducido de 500 m<sup>3</sup>/h y una concentración objetivo de 5 mg-TP/L, los costos energéticos predominan, constituyendo el 81 % del total. En contraste, el consumo de químicos representa solo el 11 %. Al ajustar la concentración objetivo a 2.5 mg-TP/L para el caudal de 500 m<sup>3</sup>/h, el costo de los reactivos se eleva al 52 % del total, mientras que el costo energético disminuye al 43 %.

-Para una concentración objetivo de 5 mg-P/L, el gasto energético es el principal contribuyente al costo total, independientemente del caudal considerado.

\*El diseño de los sistemas de mezcla-floculación-sedimentación depende de qué fracciones de fósforo se desean remover y los sistemas a escala real deberían contemplar esto, ya que como ha sido probado en este trabajo, la presencia de DOP disminuye la remoción de PT para el mismo tratamiento y empeora la sedimentabilidad de los lodos.

## Referencias bibliográficas

- American Public Health Association (APHA), American Waterworks Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Standard Methods, McGraw-Hill Companies Inc., New York, 2012 ISBN 9780875532356.
- Ansari, A. A., Singh, G. S., Lanza, G. R., & Rast, W. (Eds.). (2010). Eutrophication: causes, consequences and control (Vol. 1). Springer Science & Business Media.
- Argaman, Y. A., & Kaufman, W. J. J. Div. Sanit. Eng. , Proc. Am. Soc. Civil Eng. (1970), 96, 223.
- Aubriot, L., Delbene, L., Haakonsson, S., Somma, A., Hirsch, F., & Bonilla, S. Evolución de la eutrofización en el Río Santa Lucía: influencia de la intensificación productiva y perspectivas. Innotec (2017).
- Camp, T. R. (1955). Flocculation and Flocculation Basins. Transactions of the American Society of Civil Engineers, 120(1), 1–16. <https://doi.org/10.1061/TACEAT.0007139>
- Cassol, G. O., Gallon, R., Schwaab, M., Barbosa-Coutinho, E., Júnior, J. B. S., & Pinto, J. C. (2014). Statistical evaluation of non-linear parameter estimation procedures for adsorption equilibrium models. Adsorption Science & Technology, 32(4), 257-273.
- Cordell D., A Rosemarin, J.J. Schröder, A.L. Smit. Towards global phosphorus security: a systems framework for phosphorus recovery and reuse options. Chemosphere 84 (2011) 747–758, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.02.032.
- Decreto N° 253/979 (1979). Medio ambiente. Ecología. Recursos naturales. Recursos hídricos. Prevención de contaminación de las aguas. Registro Nacional de Leyes y Decretos, Poder Ejecutivo, Montevideo, Uruguay, 31 de mayo de 1979.
- Grady, C.P.L; Daigger, G.T.; Love, N. G. (2007). Biological Wastewater Treatment.
- Gray, H. E., Powell, T., Choi, S., Smith, D. S., & Parker, W. J. Organic phosphorus removal using an integrated advanced oxidation-ultrafiltration process. Water Res. (2020), 115968, DOI: 10.1016/j.watres.2020.115968.
- Gu, A.Z. Liu, L. Onnis-Hayden A., Smith S., Gray H., Houweling D., Takács I. Phosphorus Fractionation and Removal in Wastewater Treatment-implications for Minimizing Effluent Phosphorus, IWA Publishing, 2014 eISBN 9781780406893.
- Jin, X., Talbot, J., & Wang, N. H. L. (1994). Analysis of steric hindrance effects on adsorption kinetics and equilibria. AIChE journal, 40(10), 1685-1696.
- Jin, X., Wang, N. L., Tarjus, G., & Talbot, J. (1993). Irreversible adsorption on nonuniform surfaces: the random site model. The Journal of Physical Chemistry, 97(17), 4256-4258.
- Karapinar, N., Hoffmann, E., and Hahn, H.H. Magnetite seeded precipitation of phosphate. Water Res. 38 (2004), 3059–3066, DOI: 10.1016/j.watres.2004.04.042.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical society, 40(9), 1361-1403.
- Leytem A.B., Westermann, D.T. Phosphorus availability to barley from manures and fertilizers on a calcareous soil, Soil Sci. 170 (2005) 401–412, DOI: 10.1097/01.ss.0000169914.17732.69
- Mayer B.K., Gerrity D.B., Rittmann E., Reisinger D., Brandt-Williams S.. Innovative strategies to achieve low total phosphorus concentrations in high water flows, Crit. Rev. Env. Sci. Tec. 43 (2013) 409–441, DOI:

10.1080/10643389.2011.604262.

Metcalf & Eddy, *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. McGraw-Hill, 2014.

Noukeu N.A., Gouado I., Priso R.J., Ndong D., Taffouo V.D., Dibong S.D., Ekodeck G.E.. Characterization of effluent from food processing industries and stillage treatment trial with *Eichhornia crassipes* (Mart.) and *Panicum maximum* (Jacq.), *Water Resour. Ind.* 16 (2016) 1–18, DOI: 10.1016/j.wri.2016.07.001.

Qiu, F., Wang, J., Zhao, D., & Fu, K. Adsorption of myo-inositol hexakisphosphate in water using recycled water treatment residual. *Environ. Sci. and Poll. Res.*, 25 (2018), 29, 29593-29604.

Smith S., Takács I., Murthy S. Phosphate complexation model and its implications for chemical phosphorus removal. *Water Environment Research*, 80 (2008), 5, 428-438. DOI: 10.1002/j.1554-7531.2008.tb00349.x.

Smith, V. H., Tilman, G. D., & Nekola, J. C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environ. poll.* 100(1-3) (1999) 179-196. DOI: 10.1016/S0269-7491(99)00091-3.

Szabó, A., Takács, I., Murthy, S., Daigger, G. T., Licsko, I., & Smith, S. Significance of design and operational variables in chemical phosphorus removal. *Water Environ. Res.*, 80 (2008), 5, 407-416, DOI: 10.2175/106143008X268498.

Taddeo R., Honkanen M., Kolppo K., Lepistö, R. Nutrient management via struvite precipitation and recovery from various agroindustrial wastewaters: process feasibility and struvite quality, *J. Environ. Manag.* 212 (2018) 433–439, DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.02.027.

Takács, I., Murthy, S., Smith, S., & McGrath, M. Chemical phosphorus removal to extremely low levels: experience of two plants in the Washington, DC area. *Water Science and Technology*, 53 (2006), 12, 21-28, DOI: 10.2166/wst.2006.402.

Uruguay, RAPAL. (2010). *Contaminación y eutrofización del agua. Impactos del modelo de agricultura industrial*. Uruguay.

Venkiteswaran, K., McNamara, P. J., & Mayer, B. K. Meta-analysis of non-reactive phosphorus in water, wastewater, and sludge, and strategies to convert it for enhanced phosphorus removal and recovery. *Sci. of the Total Environ.* 644 (2018), 661-674. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.369.

Yu, J.J. Removal of organophosphate pesticides from wastewater by supercritical carbon dioxide extraction, *Water Res.* 36 (2002) 1095–1101, DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00293-7.

## Licenciamiento

Reconocimiento-NoComercial-SinObrasDerivada 4.0 Internacional. (CC BY-NC-ND)