

Informe final publicable de proyecto P-Circular: Recuperación de fósforo de aguas residuales industriales y domésticas.

Código de proyecto ANII: FMV_1_2021_1_166480

Fecha de cierre de proyecto: 01/05/2025

CASTELLÓ ANTONAZ, Elena Victoria (Responsable Técnico - Científico)

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

CABEZAS DA ROSA, Angela (Investigador)

ETCHEBEHERE ARENAS, Claudia (Investigador)

GOYCOECHEA FREIRE, Nicolás Federico (Investigador)

LARNAUDIE PLACHOT, Valeria (Investigador)

MARTÍNEZ PEREYRA, Andrea (Investigador)

RÍOS, Axel (Investigador)

YELPO, Agustina (Investigador)

UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA. FACULTAD DE INGENIERÍA (Institución Proponente) \\
FACULTAD DE INGENIERÍA. FUNDACIÓN JULIO RICARDONI \\
UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA. INSTITUTO TECNOLÓGICO REGIONAL CENTRO SUR \\
MINISTERIO DE EDUCACIÓN Y CULTURA. INSTITUTO DE INVESTIGACIONES BIOLÓGICAS "CLEMENTE ESTABLE"

Resumen del proyecto

El fósforo es un componente esencial por su uso como fertilizante para la producción de alimentos y es también un contaminante que debe ser eliminado de las aguas residuales antes de su vertido. En este proyecto se investigó en ambos temas: eliminación de fósforo de aguas residuales y recuperación para su valorización.

Se evaluó la tecnología de "Enhanced Biological Phosphorus Removal" (EBPR) como paso previo a la recuperación del fósforo, en especial su etapa de arranque. Se testearon diferentes estrategias para disminuir el tiempo de esta etapa: Se estudió a través de un enfoque microbiológico básico como respaldo a las decisiones sobre el proceso. Se realizarán ensayos cinéticos, secuenciación de ARNr 16S y dos técnicas novedosas para el estudio del fósforo en la biomasa: espectroscopia RAMAN y determinación por Resonancia_Magnética_Nuclear de los grupos funcionales de fósforo en la biomasa. Se evaluó la tecnología de hidrólisis térmica para la recuperación de fósforo acumulado en la biomasa para dos biombras con matriz diferente y se evaluaron las técnicas utilizadas para la determinación de fósforo total en la biomasa.

Se realizó una evaluación tecno-económica y ambiental de integración de las operaciones de remoción/recuperación de fósforo en una planta de tratamiento de efluentes para efluente industrial (frigorífico) y cloacal.

El proyecto, abordó el problema con un enfoque interdisciplinario, con un análisis desde los conocimientos básicos y los tecnológicos e involucrando 3 instituciones académicas (UdelaR, UTEC, IIBCE).

Ingeniería y Tecnología / Ingeniería Química / Ingeniería de Procesos Químicos / Ingeniería de Procesos Químicos y Biológicos para el Ambiente

Palabras clave: Recuperación de fósforo / Economía circular / EBPR /

Antecedentes, problema de investigación, objetivos y justificación.

La descarga del fósforo a cursos de agua estimula cambios en los ecosistemas conocidos como eutrofización. En Uruguay, la eutrofización es una realidad de la que se ha tomado conciencia en los últimos años y desde la autoridad ambiental se aumentaron los requerimientos para el vertido a los cursos de agua para industrias grandes de todo el país y en particular para las industrias de la cuenca del río Santa Lucía (<https://bit.ly/2UkUDkF>).

Por otro lado, el consumo de fertilizantes a nivel mundial ha aumentado debido al aumento de la población y su necesidad de alimentación. De los tres nutrientes básicos (K, N, P) el fósforo es el más crítico ya que solo se puede extraer por la vía de explotación de fosfatos (<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021.pdf>). El problema se presenta fundamentalmente por la desigual distribución geográfica de los yacimientos ya que el 75% de ellos se concentra en China, Marruecos, USA y Rusia (<https://bit.ly/3hbYs4Z>). La Unión Europea ha incluido al fósforo desde hace años en la lista de materiales críticos que incluye los elementos que tienen importancia económica y está en riesgo su disponibilidad (<https://bit.ly/2SGMMh7>).

Este proyecto tiene como objetivo generar conocimiento que permita recuperar el fósforo de las aguas residuales tanto industriales como cloacales. Se enmarca en el concepto de "Economía Circular" que apunta a la valorización de los residuos transformándolos en fuentes de nuevas materias primas (www.biovalor.gub.uy/economia-circular). Dado que, como fue mencionado, también el fósforo en aguas residuales debe ser eliminado previo a su vertido a un curso de agua, este proyecto aportará soluciones para dos problemas vinculados: la remoción de fósforo de las aguas residuales y la recuperación para su valorización.

En Uruguay actualmente, la mayoría de las plantas de tratamiento de aguas residuales industriales grandes y de aguas domésticas cuentan con sistema para remoción biológica de materia orgánica y nitrógeno y precipitación fisicoquímica de fósforo como métodos principales para la remoción de dichos componentes (C, N, P) [1]. El fósforo en general es precipitado químicamente y ese sólido generado, es llevado a sitios de disposición final o a plantas de tratamiento de residuo orgánico en la zona metropolitana. Estos sistemas de remoción de nutrientes presentan eficiencias de remoción que permiten cumplir con los requerimientos de vertido. Sin embargo, así planteados, no presentan posibilidad de recuperar nutrientes e implican la generación de un nuevo residuo que debe disponerse de

forma segura, sumado esto al costo de productos químicos a agregar en la línea principal de tratamiento.

Este proyecto se enfocará en la remoción de fósforo del agua residual por métodos biológicos y su posterior recuperación a partir de efluentes típicos de nuestro país. Remoción biológica de fósforo El lodo es expuesto a condiciones anaerobias y aerobias para enriquecerlo en bacterias llamadas PAO (organismos acumuladores de fósforo, sigla en inglés) que acumulan más fósforo por unidad de biomasa que la que necesitaría un lodo estándar para crecer. El fósforo es así concentrado en el lodo y eliminado del agua residual. Este proceso (llamado EBPR, Enhanced Biological Phosphorus Removal) se ha consolidado como una alternativa eficiente para satisfacer requerimientos de remoción cada vez más exigentes [2] y también como etapa necesaria para la recuperación de fósforo [3]. Las PAOs durante la etapa anaerobia y en presencia de materia orgánica acumulan polihidroxialcanoatos liberando fosfatos al medio y luego en condiciones aeróbicas utilizan la energía y la materia orgánica acumulada para crecer y tomar los fosfatos del medio acumulándolos como polifosfato. El género más estudiado dentro de los PAO ha sido el *Ca. Accumulibacter* pero en los últimos años se ha identificado que en sistemas reales no son prevalentes y se han encontrado nuevos géneros como *Tetrasphaera* con igual relevancia [4]. Mientras *Tetrasphaera* podría acumular fosfato utilizando como materia orgánica compuestos fermentables, *Ca. Accumulibacter* solamente lo puede hacer cuando utiliza ácidos grasos de cadena corta [4], dejando en evidencia la relevancia que esto tiene sobre los resultados. Si bien este proceso ha sido muy estudiado en los últimos años, se conoce aún muy poco de estos microorganismos y sus competidores. De acuerdo a los últimos hallazgos, el tipo de sustrato es fundamental para la selección de las diferentes PAOs y hasta el momento no se encontraron reportes en aguas residuales industriales. Conocer mejor las comunidades desarrolladas permitirá avanzar en el diseño de los procesos y de las condiciones para aumentar la eficiencia de remoción [5,6].

Plantas de tratamiento con recuperación de fósforo La remoción biológica de fósforo del agua residual es parte de las operaciones requeridas para su posterior recuperación. En la etapa biológica se concentra el fósforo en la biomasa, para luego ser liberado de la misma y solubilizado. Corresponde aclarar que la precipitación del fósforo directamente del agua residual sin tener la etapa de concentración en el lodo sería poco eficiente debido a la baja concentración en que está presente. El fósforo liberado de la biomasa puede ser recuperado a través de la precipitación con sales de magnesio para formar estruvita (sal de magnesio, amonio y fosfato) [7] o con sales de hierro para formar vivianita (sal de fosfato ferroso hidratado). La tecnología de formación de estruvita se encuentra más avanzada, aunque aún presenta algunas desventajas: calidad del producto, viabilidad económica, marco legal [3]. En el caso de la formación de vivianita, aún falta avanzar en la estabilidad del producto, la separación y purificación [8]. Cualquiera sea el método de recuperación que se vaya a utilizar (formación de estruvita o vivianita) la única fracción de fósforo disponible para la precipitación es la fracción reactiva, que es en la que el fósforo se encuentra como ion fosfato.

Tipos de compuestos de fósforo El fósforo en las aguas residuales se puede encontrar como ion fosfato (fracción reactiva, PR) o formando parte de otros compuestos (fracción no reactiva, PNR) [5]. Las tecnologías de recuperación de fósforo por precipitación solamente precipitan la fracción reactiva, por lo cual el fósforo no reactivo no se puede recuperar y se pierde con el agua residual pudiendo causar igualmente problemas de eutrofización y disminuyendo la cantidad de fósforo factible de ser valorizada. Actualmente se busca no solo remover el fósforo sino recuperarlo, por lo cual es fundamental conocer los tipos de especies de fósforo presentes en las distintas etapas de la recuperación y qué factores influyen en su presencia ya que la recuperación de esas fracciones requeriría tecnologías adecuadas a utilizar previo a la precipitación química. Es fundamental investigar este aspecto [3,9] para luego diseñar tecnologías que permitan obtener la mayor cantidad de fósforo reactivo que luego pueda ser recuperado.

En función de estos antecedentes nos planteamos el siguiente objetivo general:

Contribuir al desarrollo de tecnología local adecuada a la realidad de Uruguay para la recuperación de fósforo en las plantas de tratamiento de aguas residuales mediante la remoción biológica de fósforo y la recuperación a partir de los lodos.

Para alcanzar ese objetivo general nos propusimos alcanzar los siguientes objetivos específicos:

1) Realizar un relevamiento y monitoreo de distintas plantas de tratamiento de aguas cloacales e industriales de nuestro país. Se estudiará la composición de las comunidades microbianas para determinar la presencia de PAOs. Se determinará tanto en las aguas residuales como en la biomasa de los sistemas biológicos las fracciones de fósforo reactivo y no reactivo para que sirva de insumo para etapas posteriores. La información sobre las distintas fracciones

de fósforo está recién empezando a ser reportada a nivel internacional para aguas cloacales (no para industriales) y no hay reportes en nuestro país. Cabe destacar que la realidad de Uruguay es diferente a la de Europa, donde en muchos sitios, las aguas industriales en general son pre-tratadas en su punto de generación para luego ser vertidas a un colector y tratadas luego en una planta de aguas cloacales. Mientras que en Uruguay, las aguas residuales industriales se tratan de forma separada a las cloacales. Por lo tanto, se generará información y conocimiento local para generación de tecnología apropiada a nuestra realidad y también para la validación de tecnología importada.

2) Evaluar la aplicación de la Enhanced Biological Phosphorous Removal (EBPR) como forma de remover el fósforo de las aguas residuales y también como una etapa en el sistema de recuperación de fósforo. En esta etapa se promueve el enriquecimiento en organismos del tipo PAO que son capaces de acumular fósforo. Se trabajará a escala laboratorio con efluentes seleccionados de la etapa de relevamiento previa. Es importante el estudio del proceso con efluentes reales ya que la biomasa desarrollada y las fracciones de fósforo acumuladas pueden depender de la matriz de trabajo de acuerdo a los reportes actuales en la literatura [1]. Esta información es novedosa para efluentes industriales e incluso para aguas cloacales y va en el sentido de entender los mecanismos de transformación y acumulación de fósforo en los sistemas. La información generada permitirá aportar soluciones para la mejor operación y diseño de estos sistemas para efluentes cloacales e industriales. La ventaja de poder extender el uso de la tecnología EBPR en Uruguay es que se podría evitar o disminuir el agregado de productos químicos en la línea principal del efluente, reduciendo costos y simplificando la operación.

3) Evaluar tecnologías de recuperación de fósforo y determinar condiciones de operación para maximizar obtención de fósforo reactivo a partir de biomasa EBPR. El fósforo acumulado en la biomasa debe ser solubilizado y transformado en fósforo reactivo. Se generará conocimiento básico que permitirá entender los mecanismos de transformación del fósforo y aportar información para el mejor diseño de las tecnologías de recuperación. Para que la valorización de fósforo sea viable se debe avanzar en el conocimiento de las tecnologías de recuperación (producción de estruvita y producción de vivianita como ejemplo de las más avanzadas) pero también en los procesos previos de transformación de fósforo no reactivo que aseguren la máxima disponibilidad de fósforo reactivo factible de ser recuperado, este último aspecto es en el que se trabajará en este proyecto. El estudio sobre la transformación de las distintas especies de fósforo mediante estas tecnologías es novedoso, ya que incluso a nivel mundial, recién se está resaltando la importancia de aumentar la disponibilidad del fósforo reactivo para que pueda ser recuperado. Esto es debido a que el objetivo primario podría pasar a ser la recuperación de fósforo y no como en la actualidad que es la remoción de fósforo.

4) Evaluar desde un punto de vista tecno-económico y ambiental las alternativas de diseño de plantas de tratamiento que incluyan la remoción y recuperación de fósforo por distintas vías y que resulten de interés a partir de la información generada. Estas alternativas serán simuladas con datos generados en este mismo proyecto, datos generados previamente en el grupo de investigación (producción de estruvita) y datos de bibliografía.

Metodología/Diseño del estudio

Metodología, diseño del estudio

Se describe la metodología utilizada para dar cumplimiento a cada uno de los objetivos planteados.

Objetivo específico 1: Realizar un relevamiento y monitoreo de distintas plantas de tratamiento de aguas cloacales e industriales de nuestro país

Se incluyeron en el relevamiento plantas de tratamiento de aguas residuales industriales de diferentes rubros de interés en nuestro país: 2 frigoríficos, 2 avícolas, 1 maltería, 1 producción de bioetanol, 1 productora de aceite. También se muestreo una planta de tratamiento de aguas cloacales.

Se diseñó el plan de muestreo de las aguas residuales tomando en cuenta el esquema de la planta de tratamiento (información pública, DINACEA) y el régimen de producción (información solicitada a las empresas). Se realizó una visita previa a cada sitio para conocer el sitio y particularidades a tener en cuenta con el responsable de la operación. De igual forma se definió el sitio de muestreo de la biomasa también con el objetivo de obtener una muestra representativa (de acuerdo con el modelo de flujo y geometría de los sistemas).

Se determinaron en el agua residual: Fósforo reactivo (PR) y no reactivo (PNR) y sus fracciones soluble (s) y particulada (p), compuestos nitrogenados, materia orgánica. Los compuestos nitrogenados y la materia orgánica son datos necesarios para objetivos posteriores. En cada lodo se realizó secuenciación masiva. En esta etapa participaron un ayudante de ingeniería química y un ayudante del área de microbiología.

Objetivo específico 2: Remoción biológica de fósforo a partir de efluentes reales con un enfoque en microbiología y proceso.

Reactores experimentales

Se diseñaron 3 reactores para funcionar en modalidad SBR. Cada reactor tenía un volumen útil de 2L y se construyó de acrílico. Cada uno contaba con agitador, aireador, sensores de pH, OD, ORP, bomba de alimentación y válvula solenoide para la descarga. El funcionamiento secuencial era automático y se contaba con adquisición de datos en línea para lo que se utilizó una placa Arduino. Los reactores se alimentaron con efluente de avícola, maltería, y producción de aceite comestible. El criterio de selección de los efluentes se basó en la ubicación de las plantas (debíamos recoger efluente en cada una en forma semanal) y fundamentalmente la gestión de las mismas que nos asegurarán un funcionamiento regular, y con algún referente al que pudiéramos contactar en caso de que se plantearan dudas.

Etapa de arranque y enriquecimiento en biomasa acumuladora de fósforo:

Etapa A1 / 60 días) Cada reactor se inoculó con uno de los siguientes lodos : lodo de maltería, avícola y aceitera y alimentados con efluente sintético (Fuente de carbono: acetato + glucosa, fosfato y macro/micro nutrientes). El objetivo fue evaluar el enriquecimiento en bacterias acumuladoras de fósforo y en especial del género *Tetrasphaera* para tres inóculos reales alimentados con el mismo efluente.

Etapa A2 / 60 días) Se inocularon los 3 reactores con el mismo inóculo (lodo de aceitera) y distintas fuentes de carbono y de fósforo total (misma concentración total en ambos casos y misma relación DQO/PT): 1- FC: acetato/propionato, PT: PO₄, 2- FC: acetato/propionato, PT: PO₄+ PNR, 3-FC: efluente de avícola, FP: PO₄. El objetivo fue evaluar la respuesta del mismo lodo a 3 alimentaciones distintas en su fuente de carbono y de fósforo.

Etapa A3 / 100 días) Se inoculan 2 reactores con la misma biomasa Se arrancan 2 reactores con la misma biomasa y a uno de ellos se le comienza a agregar un cultivo puro de bacteria *Tetrasphaera*. Durante 20 días se operan en forma similar, se agrega el cultivo puro a uno de ellos con una frecuencia diaria por 40 días, se deja de agregar y se continúan operando por 40 días. El objetivo de esta etapa fue evaluar la respuesta del sistema al enriquecimiento con un cultivo puro, su crecimiento en el sistema y su persistencia en un lodo real alimentados con efluente real (avícola).

Etapa A4 / 300 días) Se opera uno de los reactores por 300 días en las siguientes condiciones: A4_1) Arranque con inóculo de maltería 1 (SLA1), efluente sintético y duración de etapas ana/aer de 2:10/2:30 hs. A4_2) Aumento de duración de etapas ana/aer a 3:35/3:15 hs. A4_3) Se inocula nuevamente con biomasa de maltería 2 (SLA2) y se mantiene operación de la Fase A4_2. En todos los casos se alimenta con el mismo efluente sintético. En este caso entre la etapa 1 y 2 se buscó evaluar el aumento de la duración de etapas de reacción y entre las etapas 2 y 3 buscó evaluar un inóculo del mismo origen pero de un reactor que ya tenía historia de operación eficiente con remoción biológica de fósforo.

En todos los casos se realizó el siguiente monitoreo: en línea) pH, OD, ORP; fisicoquímico) SST y SSV, Fosfato (PO₄), Demanda Química de oxígeno (DQO), Nitrógeno amoniacal (NH₄); microbiológico) secuenciación masiva de genes 16SrRNA y qPCR.

Etapa de operación de reactor EBPR: Se continuó operando el reactor correspondiente a la etapa 4_3 de arranque para disponer de biomasa enriquecida en fósforo para las experiencias posteriores.

Modelado cinético: En la presentación del proyecto se planteó la determinación de un modelo cinético para las bacterias acumuladoras de fósforo. Dado que la etapa de enriquecimiento fue más larga de lo previsto se determinó la cinética de biomasa nitrificante donde la novedad no estuvo en el modelo propuesto sino en la metodología para determinar los parámetros. El modelo propuesto es una función de saturación y es el modelo usualmente aceptado por la comunidad científica.

Objetivo específico 3: Evaluar tecnologías de recuperación de fósforo acumulado en la biomasa.

En esta etapa se buscaba evaluar las tecnologías de recuperación de fósforo para distintos lodos. En principio se iban a utilizar lodos generados en el laboratorio en distintas condiciones. Dado que eso no fue posible, y para cumplir con el mismo objetivo, una de las biombras evaluadas fue lodo generado en el laboratorio a partir de la etapa A4_3 y lodo

generado en una planta real con remoción biológica de fósforo y efluente de maltería.

Se inició evaluando el tratamiento de hidrólisis térmica (TH en inglés) como tecnología para la liberación de fósforo y debido a las eficiencias obtenidas se definió no evaluar experimentalmente las tecnologías de tratamiento químico. Se definió darle prioridad a la hidrólisis térmica ya que es una tecnología comercialmente ya establecida, aunque con otro objetivo que es el de aumentar la biodegradabilidad para la digestión anaerobia de lodos. Sumado a lo anterior, motivó la decisión de concentrarnos en esta única tecnología el avance del conocimiento en esta área desde la presentación del proyecto donde cobró interés el estudio de estas tecnologías, ya no como caja negra (evaluación de entrada y salida de fósforo liberado) sino el estudio de las especies de fósforo presentes y sus transformaciones.

En suma, en esta etapa se buscó evaluar la confiabilidad de la técnica usual para la determinación del contenido de fósforo total antes y luego de la hidrólisis térmica. La validez de las técnicas elegidas y la cuantificación del error fueron evaluados mediante balances de masa acoplados con simulaciones de Monte Carlo. También se buscó evaluar como afectaba la biomasa de origen. En nuestro caso se trabajó, como ya fue mencionado, se trabajo con lodo generado en el laboratorio y con lodo de una planta de tratamiento real alimentada con efluente de maltería. Se estudiaron las distintas especies de fósforo antes y después del tratamiento para cada biomasa utilizando espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Objetivo específico 4: Evaluación tecno-económica y ambiental.

Dado que finalmente se trabajó con una única tecnología de recuperación, en lugar de evaluar en esta etapa distintas tecnologías se trabajó con dos aguas residuales diferentes: cloacal y frigorífico. En el primer caso se tiene un agua residual con menor contenido de fósforo y mayor caudal que en el segundo. Se utilizaron para la simulación los softwares BioWin y OpenLca. Se realizará una evaluación tecno-económica y ambiental de cada alternativa para cada efluente. La evaluación técnico-económica se realizará mediante diseño de caja de flujo descontada y la evaluación ambiental mediante Análisis de Ciclo de Vida según procedimiento en normas ISO que lo regulan (International Organization for Standardization [ISO1-4040]. Esta metodología podrá ser utilizada para evaluar otros efluentes.

Resultados, análisis y discusión

Relevamiento y monitoreo de distintas plantas de tratamiento de aguas cloacales e industriales de nuestro país.

Se visitaron las siguientes industrias: 2 avícolas, 2 frigoríficos, bioetanol, maltería, aceitera y 1 planta de agua cloacal. Se pudo relevar que todos, excepto la aceitera, contaban con remoción biológica de nitrógeno del tipo de pre-desnitrificación. En la aceitera no es necesaria la remoción biológica de nitrógeno. Todas las plantas, excepto maltería, tenían remoción fisicoquímica de fósforo. En el caso de maltería tenían remoción biológica y fisicoquímica de fósforo. Solamente 1 de las avícolas contaba con lagunas de tratamiento (operadas pre-desnitrificación), el resto eran reactores.

En ese sentido, se entiende que hay espacio para la mejora de los sistemas ya que sería posible incorporar la remoción biológica de fósforo acoplada con la fisicoquímica si fuera necesario. Así, se tendría menor consumo de productos químicos, menor generación de lodo fisicoquímico y posibilidad en un futuro de implementar la recuperación de fósforo.

Respecto al muestreo de aguas residuales de entrada se destacan aquí las fracciones de fósforo no reactivo (PNR) en relación al fósforo total (PT):

Agua residual %PNR/PT

Avícola 1 15

Avícola 2 41

Frigorífico 1 5

Frigorífico 2 30

Aceitera 1

Bioetanol -

Maltería 6

Cloacal 17

Los análisis fueron realizados por triplicado y se determinó el intervalo de confianza.

Se observa que, en algunos casos, la cantidad de PNR no es despreciable y debería profundizarse en su categorización y origen: Avícola 1y2, Frigorífico 2, Cloacal. Este muestreo es una base para futuros estudios ya que si

los límites de fósforo total en la normativa disminuyeran a valores menores a los actuales esta fracción podría ser significativa.

Arranque y operación de reactor para remoción biológica de fósforo.

Se ensayaron distintas alternativas buscando enriquecer la biomasa en acumuladoras de fósforo y aumentar la eficiencia de remoción.

Etapa A1) Cada reactor se inoculó con: lodo maltería (R0), avícola 2 (R1), aceitera (R3) y se alimentaron por 50 días con sustrato sintético: 400mgDQO/L (75% acetato, 25% glucosa), 20mgP/L (C:P = 20:1, 42%KH₂PO₄, 58%K₂HPO₄), 40 mg N/L (C:N = 10:1, NH₄Cl), micronutrientes.

El monitoreo de la operación muestra que en los 3 casos hay remoción completa de DQO y remoción variable de fósforo. En R1 y R2 no fue significativamente diferente y menor al 30%. En R0 también fue variable, y entre 30-60%.

El seguimiento microbiológico, mediante qPCR y secuenciación masiva del gen 16SrRNA, detectó menos del 1% de géneros reportados como posibles PAO tanto en los inóculos como en los reactores de laboratorio, no detectándose la presencia de las principales PAO reportadas en literatura. Se detectaron organismos acumuladores de glucógeno (GAO) competidores de las PAO por la materia orgánica. Estos resultados son consistentes con la baja remoción de fósforo observada.

En función de esos resultados en la etapa 2 se modifica la alimentación eliminando la glucosa que podría estar favoreciendo el crecimiento de las GAO. La glucosa había sido agregada para favorecer el crecimiento de *Tetrasphaera*.

Etapa A2) Se arrancan los 3 reactores con igual inóculo (aceitera) y tres alimentaciones con DQO 800 mg/L y PT 20 mgP/L pero fuentes distintas: R0) 50% acetato y 50% propiónico, PNR 0, R1) 50% acetato + 50% propiónico, PNR 8 mgP/L, R2) Efluente de Frontini.

No fue posible evaluar el agregado de fósforo no reactivo (PNR) ya que precipitó en el reactor. El monitoreo de R0 y R2 mostró una eficiencia máxima del 20% de remoción de fósforo luego de 60 días de operación. Tampoco se encontraron bacterias acumuladoras de fósforo.

En función de estos malos resultados se decide en la etapa siguiente enriquecer uno de los reactores con un cultivo puro de *Tetrasphaera*. La inoculación se realizó siguiendo las recomendaciones en la literatura.

En este caso, luego de 30 días no hubo diferencias significativas entre el reactor con *Tetrasphaera* y el reactor sin agregado y la eficiencia de remoción de fósforo no superó el 20% en ambos casos.

Dado que esta etapa tampoco fue exitosa en la etapa A4 al reactor operado con efluente sintético se le aumentó la duración de las etapas de reacción, se estaba usando lo recomendado en bibliografía. Esto fue sugerido por el Prof Carrera de la Universidad Autónoma de Barcelona asesor del proyecto y con experiencia en la operación de estos sistemas.

La duración de las etapas de reacción pasó de ANA/AER 2:10/2:30 a 3:35/3:15 hs y solo ese cambio no resultó en una mejora significativa, entonces se re-inoculó con biomasa de una nueva planta de maltería con buen funcionamiento del sistema de remoción biológica de fósforo. En este caso se logró un aumento a eficiencias de remoción de fósforo mayores al 95% en 40 días desde la inoculación. La operación luego de alcanzar dicha eficiencia se mantuvo estable por 200 días hasta que el reactor se apagó. Este lodo fue el utilizado en las experiencias posteriores.

En suma, de esta etapa podemos decir que la inoculación con un lodo que ya presente remoción biológica de fósforo es fundamental para obtener bajos tiempos de arranque, no así la inoculación con cultivos puros de bacterias específicas. La operación luego de alcanzar altas eficiencias se mantuvo estable.

Evaluación de tecnología de recuperación de fósforo

En esta etapa, se evaluaron dos lodos (S1 y S2) tratados por hidrólisis térmica y diferentes técnicas para la determinación de fósforo total.

Se demostró la efectividad del método de propagación de incertidumbre por Montecarlo propuesto como un indicador de qué técnicas son las más adecuadas para medir PT en fase sólida.

Se demostró la necesidad de utilizar un método de extracción más agresivo luego de la HT. Antes del tratamiento, el P se mantiene dentro de las estructuras biológicas, para lo cual el método estándar es adecuado. Después de la hidrólisis, la disrupción celular y la formación de diversos complejos inorgánicos aumentan la complejidad de la matriz y reducen la eficacia de las extracciones suaves. En estas condiciones, digestiones más agresivas son más adecuadas para cuantificar con precisión las especies de P, evitando la subestimación sistemática de PT observada

cuando se aplica el método estándar.

Se analizaron las diferencias entre las fracciones líquidas post-HT para los dos tipos de lodos. Mientras que el sTP de S1 osciló entre 7,8 y 14,2 mg-P/L, representando el sRP aproximadamente la mitad del PT liberado, S2 mostró un sTP mucho más alto (148,4–157,2 mg-P/L) y una fracción dominante de sRP, que superó el 90% del sTP. Esto sugiere que, a pesar de partir de lodos aparentemente similares ricos en poli-P, sus productos finales hidrolizados difieren significativamente tanto en concentración como en la naturaleza química del P liberado. En el líquido post-HT de S1, una fracción sustancial del PT no era sRP, lo que refleja la reducida biodisponibilidad del P liberado. S2 produjo una fracción líquida con ortofosfato predominante fácilmente recuperable. Los resultados contrastantes entre S1 y S2 tienen implicaciones directas para las estrategias de recuperación de P. Para S1, las bajas eficiencias de solubilización (11,1–24,8%) requieren pasos de tratamiento más intensivos. Por otro lado, la eficiencia de solubilización para S2 (>85,8%) y el ortofosfato disponible (>78,6%) reducen la barrera para la extracción y reutilización de P. Esto indica que las propiedades iniciales del lodo influyen en la forma y la eficiencia de la liberación de P durante la HT. No se exploraron mecanismos más profundos, pero el estudio realizado destaca cómo la composición del lodo afecta la eficiencia de liberación de P. Se necesita más investigación para aclarar cómo la estructura del poli-P, los fenómenos de adsorción y los comportamientos cinéticos determinan colectivamente las eficiencias de liberación de P.

Evaluación tecnoeconómica y ambiental del proceso de remoción y recuperación de fósforo.

Se determinaron los costos asociados a la recuperación de fósforo en aguas residuales cloacales y efluentes de frigorífico, mediante el estudio tecno-económico del proceso. Se obtuvieron los balances de materia y energía del proceso industrial de producción de estruvita (mediante modelado en Biowin). Se determinó el costo asociado a la recuperación de fósforo utilizando valores experimentales y de literatura, para distintas configuraciones del proceso. Se determinaron las condiciones de operación, u operaciones que tienen mayor impacto en la economía del proceso. Para el análisis se consideraron dos escenarios, evaluándose la factibilidad de la precipitación de estruvita: una planta de tratamiento de aguas cloacales y otra de tratamiento de efluente de frigorífico. La diferencia principal entre estos dos efluentes es la concentración de nutrientes en la línea principal. Los efluentes cloacales suelen estar más diluidos y presentar bajas concentraciones de nutrientes, lo que a su vez genera lodos con menor concentración de éstos. El esquema de tratamiento de sólidos a estudiar en ambos casos consiste en (i) una etapa de concentración, (ii) un digester anaerobio y (iii) un reactor de estruvita. El lodo que ingresa al sistema, constituido por una mezcla de las purgas de los distintos reactores de tratamiento del efluente, incluyendo lodos activados y lodos primarios, es concentrado para su posterior tratamiento. El lodo concentrado es luego introducido al digester anaerobio, donde la materia orgánica es oxidada para producir gas metano y liberar los nutrientes a la fracción líquida. Posteriormente, la corriente líquida proveniente del digester es separada y, con el agregado de cloruro de magnesio, se precipita estruvita en el reactor correspondiente.

Se simuló el tren de tratamiento de sólidos en el simulador BioWin, obteniendo una producción diaria de estruvita de para cada condición de entrada de cada agua residual (cloacal y frigorífico).

Luego de realizarse el análisis técnico-económico, se obtuvo el precio mínimo de venta de la estruvita para asegurar un retorno de la inversión por kilogramo de efluente cloacal y frigorífico respectivamente. Los resultados obtenidos se encuentran alejados de los precios de venta reportados, lo que implica que la inversión en esta planta de tratamiento de sólidos no es rentable dado que debería venderse el producto a un precio al menos diez veces mayor al de mercado. Se realizó el estudio para el aumento de capacidad de las plantas para el aprovechamiento de economías de escala y tampoco fue posible aproximarse al precio de mercado. Los factores que presentan mayor influencia sobre el precio de la estruvita es la eficiencia de precipitación en el reactor y la cantidad de fósforo en el lodo de la corriente de entrada al sistema.

Para la evaluación ambiental los límites del sistema del estudio incluyeron la entrada de lodo, su procesamiento en el digester anaeróbico y la posterior recuperación de estruvita. La unidad funcional se definió como 1 kg de estruvita producida. El digerido se consideró un coproducto con crédito ambiental debido a su uso potencial como enmienda orgánica (simulado como NPK 26-15-15), mientras que no se otorgó crédito a la energía excedente de biogás debido a su limitada usabilidad sin simbiosis industrial. La huella de carbono se calculó utilizando OpenLCA v2.3.1, la base de datos Ecoinvent 3.10 y el método IPCC 2021 (GWP100). Los resultados para los diferentes métodos de purificación de biogás evaluados mostraron emisiones que oscilaban entre 1 y 1,3 kg CO₂eq por kg de estruvita al tener en cuenta el crédito del digerido, y entre 2,1 y 2,4 kg CO₂eq sin él. Los principales contribuyentes al impacto climático fueron el uso

de MgCl₂ (aprox. 35,5%), el consumo de electricidad (22,4%), la energía térmica de la combustión de biogás (20,5%) y el uso de NaOH (19,7%). La electricidad tuvo una baja huella de carbono en este caso debido a que la matriz energética de Uruguay es 93,3% renovable según la base de datos utilizada. Una reducción hipotética de la cuota renovable al 86,7% aumentaría las emisiones de CO₂eq en aproximadamente un 33%, lo que destaca la importancia del contexto energético local en el desempeño ambiental.

Se sugiere consultar a las responsables del proyecto por cualquier ampliación de información que se requiera.

Conclusiones y recomendaciones

Se entiende que hay espacio para la mejora de los sistemas de tratamiento de aguas residuales en Uruguay ya que sería posible incorporar la remoción biológica de fósforo acoplada con la fisicoquímica si fuera necesario. De esa forma se lograría un menor consumo de productos químicos, menor generación de lodo fisicoquímico y posibilidad en un futuro de implementar la recuperación de fósforo.

La etapa de arranque es una etapa crítica y su tiempo puede disminuirse si se dispone de un lodo de una planta de tratamiento que contenga remoción biológica de fósforo aunque el agua residual tratada sea diferente.

El agregado de cultivos puros en sistemas abiertos (no estériles) no es beneficioso para favorecer el enriquecimiento y persistencia de las bacterias de interés.

Luego de alcanzada una alta remoción biológica de fósforo el sistema es estable.

La determinación de fósforo total en la biomasa antes y después de la hidrólisis térmica se demostró que requiere técnicas de extracción diferentes y que el método estándar comúnmente utilizado podría no ser conveniente.

La matriz del lodo a tratar por hidrólisis térmica bajo las mismas condiciones influye en la cantidad de fósforo liberado y en las especies obtenidas.

Es necesario continuar estudiando la liberación de fósforo para diferentes matrices para poder avanzar en el entendimiento de los mecanismos y cinéticas por los que ocurre.

La evaluación tecno-económica mostró que la producción de estruvita aún no es rentable.

Productos derivados del proyecto

Tipo de producto	Título	Autores	Identificadores	URI en repositorio de Silo	Estado
Resumen de conferencia publicado	How does the source of waste activated sludge influence the release of phosphorus when treated by thermal hydrolysis?	Santiviago, C., Ríos, A., Yelpo, A., Goycochea, N. Caro, F., Hernández, G., Castelló, E.		https://hdl.handle.net/20.500.12381/5175	Finalizado
Póster	Effects of different operational conditions on the microbial community in laboratory-scale phosphorus biological removal reactors	Andrea Martínez Pereyra, Yelpo A., Maidana N., Santiviago C., Cabezas A., Castelló E., Etchebehere C.		https://hdl.handle.net/20.500.12381/5176	Finalizado
Tesis de grado/monografías	ESTUDIO TÉCNICO-ECONÓMICO DE LA RECUPERACIÓN DE FÓSFORO EN AGUAS CLOCALES	María Agustina Yelpo Tutoras: Dra. Elena Castelló, Dra. Valeria Larnaudie		https://hdl.handle.net/20.500.12381/5177	Finalizado
Artículo científico	Phosphorus recovery from EBPR sludges: influence of sludge source and measurement challenges after thermal	Santiviago, Claudia; Ríos, Axel; Caro, Florencia; Goycochea, Nicolás; Hernández, Gonzalo;		https://hdl.handle.net/20.500.12381/5181	Finalizado

Tipo de producto	Título	Autores	Identificadores	URI en repositorio de Silo	Estado
	hydrolysis	Castello, Elena			

Referencias bibliográficas

- [1] M. Del Campo, E. Castelló, Análisis de la operación de sistemas de remoción de nutrientes en efluentes industriales de la cuenca del Río Santa Lucía, in: II Congr. Agua, Ambient. y Energía, Montevideo, Uruguay, 2019.
- [2] P. Izadi, P. Izadi, A. Eldyasti, Design, operation and technology configurations for enhanced biological phosphorus removal (EBPR) process: a review, Springer Netherlands, 2020. doi:10.1007/s11157-020-09538-w.
- [3] Á. Robles, D. Aguado, R. Barat, L. Borrás, A. Bouzas, J.B. Giménez, N. Martí, J. Ribes, M.V. Ruano, J. Serralta, J. Ferrer, A. Seco, New frontiers from removal to recycling of nitrogen and phosphorus from wastewater in the Circular Economy, *Bioresour. Technol.* 300 (2020) 122673. doi:10.1016/j.biortech.2019.122673.
- [4] P.H. Nielsen, S.J. McIlroy, M. Albertsen, M. Nierychlo, Re-evaluating the microbiology of the enhanced biological phosphorus removal process, *Curr. Opin. Biotechnol.* 57 (2019) 111–118. doi:10.1016/j.copbio.2019.03.008.
- [5] F. Petriglieri, J.F. Petersen, M. Peces, M. Nierychlo, K. Hansen, C.E. Baastrand, U.G. Nielsen, K. Reitzel, H. Nielsen, Quantification of biologically and chemically bound phosphorus in activated sludge from full-scale plants with biological P-removal, *BioRxiv.* (2021) 2021.01.04.425262. <https://doi.org/10.1101/2021.01.04.425262>.
- [6] P. Izadi, P. Izadi, A. Eldyasti, A review of biochemical diversity and metabolic modeling of EBPR process under specific environmental conditions and carbon source availability, *J. Environ. Manage.* 288 (2021) 112362. doi:10.1016/j.jenvman.2021.112362.
- [7] M.S. Romero Güiza, J. Mata Alvarez, J.M. Chimenos Rivera, S. Astals Garcia, Nutrient recovery technologies for anaerobic digestion systems: An overview, *Rev. ION.* 29 (2016) 7–26. doi:10.18273/revion.v29n1-2016001.
- [8] Y. Wu, J. Luo, Q. Zhang, M. Aleem, F. Fang, Z. Xue, J. Cao, Potentials and challenges of phosphorus recovery as vivianite from wastewater: A review, *Chemosphere.* 226 (2019) 246–258. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.03.138.
- [9] K. Venkiteshwaran, P.J. McNamara, B.K. Mayer, Meta-analysis of non-reactive phosphorus in water, wastewater, and sludge, and strategies to convert it for enhanced phosphorus removal and recovery, *Sci. Total Environ.* 644 (2018) 661–674. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.06.369.

Licenciamiento

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

