

EL SISTEMA RENAL HÍDRICO: UNA HERRAMIENTA PARA LA RECUPERACIÓN DE HUMEDALES PAMPEANOS

Santiago Elisio¹, **Lisandro Valbuena² (*)**, Bárbara O. Buffone³, Darío Andrinolo⁴

La metodología propuesta para el diseño del dispositivo no sigue estrictamente ningún protocolo y fue adaptada de la recopilación de diversas fuentes, tanto guías de autoconstrucción domiciliarias como estándares para plantas de tratamiento industrial, a partir de tecnología probada. Los volúmenes y caudales fueron adecuados de acuerdo a la capacidad de reserva del humedal en estudio, profundidad media y otras variables. Éste trabajo no pretende instruir ni tampoco ser un manual de buenas prácticas, sino un breve aporte a la tecnología ambiental.

• INTRODUCCIÓN

Actualmente los humedales son un centro de atención internacional debido a la importancia que se les reconoce como fuente de diversidad biológica y cultural, sustento de masas de agua de calidad, capacidad de purificación de aguas negras y grises, y mantenimiento de sistemas productivos; entre otras funciones. Es por eso que la protección de los mismos figura en la agenda de diversos organismos, gobiernos y referentes de relevancia internacional. El carácter de espontánea con que se ha producido la expansión Urbana e industrial en las últimas décadas, ejerce múltiples presiones sobre los recursos hídricos y en particular sobre los humedales afectando su calidad, cantidad y el acceso a ellos por parte de la población. Este es el caso de las laguna pampeanas, poco profundas, que no estratifican térmicamente, con tiempos de permanencia del agua y salinidad altamente variables, naturalmente meso-eutróficos, y actualmente bajo estrés ambiental manifiesto lo cual incrementa aún más sus contenidos de nutrientes, contaminantes como metales y pesticidas y sustenta la proliferación de florecimientos cianobacterianos.

La eutrofización de cuerpos de agua constituye un problema ambiental persistente, caracterizado por una elevada carga de nutrientes, turbidez del agua, presencia de algas tóxicas, mortandad de pece por anoxias, enfermedades de origen hídrico y pérdida de diversidad biológica en los ecosistemas acuáticos (Carpenter et al. 1999). Esta situación ambiental afecta a las lagunas pampeanas, entre otros cuerpos de agua, y están relacionados con descargas puntuales no tratadas provenientes de áreas urbanas y con fuentes difusas de descargas que no están reguladas provenientes de diversas actividades industriales (Quiros, 2000). Una de las consecuencias de la eutrofización son los florecimientos algales nocivos (FAN), dominados fundamentalmente por distintas especies de cianobacterias, y favorecidos por el cambio climático (Codd y col., 1989; Paerl y Huisman, 2008). Otra de las consecuencias de los impactos antrópicos, es la presencia de metales pesados en estos cuerpos de agua. Sus efectos tóxicos sobre la biota y su dispersión en el ambiente dependen de su especiación, la cual esta a su vez relacionada con parámetros fisicoquímicos de los cuerpos de agua como pH y calidad y concentración de materia orgánica. En este contexto, la presencia de metales pesados en el agua puede generar bioacumulación, fenómeno que afecta a los organismos de todo el ecosistema y plantea consecuencias perjudiciales para la salud de todas las formas de vida.

CORRESPONDENCIA

1. santiago_elisio@hotmail.com, Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIMA)
2. lisandro.VB@gmail.com, **Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIMA)**
3. barbybufo@hotmail.com, Programa Ambiental de Extensión Universitaria (PAEU), Facultad de Ciencias Exactas – UNLP
4. dandrinolo@yahoo.com, Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIMA), Laboratorio de Toxicología, Facultad de Ciencias Exactas - UNLP

- FUNDAMENTO

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Eutrofización

Como ya se definió, el término eutrofización hace referencia a un problema ambiental persistente caracterizado por una elevada carga de nutrientes, turbidez del agua, presencia de algas tóxicas, mortandad de peces, enfermedades de origen hídrico y pérdida de diversidad en los ecosistemas acuáticos (Carpenter et al. 1999). El grupo conformado por los autores se aboca a la problemática de eutrofización de cuerpos de agua desde hace varios años, en aspectos como el monitoreo de parámetros fisicoquímicos y presencia de compuestos metálicos contaminantes en cuerpos de agua, estudios del fenómeno de las floraciones cianobacterianas y, en particular, de la producción de Microcistinas por parte de *Microcystis aeruginosa* Kützting (MCs), un tipo de oligopéptido de siete aminoácidos dentro del grupo de las cianotoxinas hepatotóxicas de comprobada acumulación crónica en el organismo (Oberholster, 2104), su dinámica y su toxicología en modelos animales y su posible impacto sobre la salud humana y evaluación de tecnologías de manejo de las mismas. La presencia de acumulaciones importantes de *Microcystis* implica fenómenos biológicos y biogeofísicos que ocurren en un sistema acuático producto de un incremento en el suministro y disponibilidad de nutrientes principalmente Nitrógeno (N) y Fósforo (P). Esta situación de “exceso de nutrientes” genera desbalances en las relaciones nitrógeno(N)/fósforo (P), N/carbono (C) y alteración del pH del medio, entre otros, lo cual pone al sistema bajo una situación forzada de estrés. El sistema lagunar debe adaptarse entonces a las nuevas condiciones establecidas, y durante esta respuesta se generan aumentos de biomasa y empobrecimiento de la biodiversidad lo cual disminuye la calidad de estos cuerpos de agua. En estas condiciones se ve favorecido el desarrollo masivo de algas planctónicas (floraciones), y en particular de ciertas especies de cianobacterias toxígenas (Schindler y col., 2008, Carpenter, 2008). Estos desarrollos masivos generan efectos indeseables como enturbiamiento, disminución de la penetración de la luz, disminución de la capacidad de fotosíntesis en los estratos más profundos y consecuente disminución de la oxigenación del agua además de un aumento de las actividades de los organismos descomponedores y mineralizadores ante la creciente presencia de materia orgánica. Esta situación deriva entonces en aumentos de sedimentos y acumulación de sustancias tóxicas en ellos que conducen a mortandad de organismos como peces o aves que están en contacto con el cuerpo de agua. Ésta creciente eutrofización de las lagunas pampeanas constituye un delicado problema ambiental, donde a partir del incremento de nutrientes, materia orgánica, metales y otros compuestos derivados de actividades realizadas por el hombre, se genera un deterioro del ambiente y de la calidad de éste.

Biodisponibilidad de metales. Muchos de los contaminantes que ingresan a un cuerpo de agua superficial, por vía natural o antropogénica, quedan retenidos en los sedimentos que se depositan en el fondo del cauce, impactando así sobre los sistemas acuáticos. Estos depósitos tienen un gran valor científico para el estudio de estos ecosistemas, pues conservan un registro histórico del tipo de contaminación que ha tenido lugar en las zonas próximas a su recorrido, y al interactuar con las corrientes de agua ponen en circulación los contaminantes retenidos, alterando la dinámica general de la masa de agua. Así, variaciones de pH, salinidad y de las propiedades redox de las corrientes de agua pueden provocar movilización y resuspensión de especies químicas acumuladas en los sedimentos, magnificando incluso su efecto tóxico, tal como es el caso de los metales pesados. La retención de altas concentraciones de metales pesados en el ambiente ejerce efectos tóxicos sobre la fauna y la flora (Mishra y Tripathi, 2008). Dado que MCs, metales pesados y agrotóxicos están presentes frecuentemente de manera concomitante en los cuerpos de agua eutrofizados sus efectos tóxicos impactan sobre los mismos componentes del ambiente. Así mismo existe numerosa bibliografía sobre los efectos tóxicos de MCs sobre modelos animales, mientras que se han abordado escasamente los efectos de estas toxinas sobre modelos vegetales y sus efectos conjuntos en la interacción con metales.

Estrategias de recuperación de lagunas pampeanas. Las alternativas más adecuadas para el abordaje de la problemática de eutrofización en cuerpos de agua son las que están enfocadas en la remoción neta de nutrientes. Esta es la única forma de generar una recuperación permanente de un cuerpo de agua en estados tróficos menores. Este criterio de abordaje general involucra un conjunto de técnicas, que además deben ser acompañadas por acciones y técnicas tendientes al mejoramiento de la capacidad ecológica del ecosistema acuático para dar respuesta a los impactos externos. En la mayoría de los cuerpos de agua esto significa, y en especial en lagunas pampeanas

significa regenerar la capacidad de los humedales costeros para retener y amortiguar los ingresos difusos. La reconstitución de la macrófita arraigada es un factor clave para producir estados claros permanentes en las lagunas pampeanas, y una de las maneras más adecuadas de controlar la carga interna de nutrientes en el sedimento a través de la cosecha equilibrada de macrófitas. Las principales dificultades que presenta la implementación de alternativas tecnológicas de reciente aplicación se centran en la escala, los grandes volúmenes de agua que albergan las lagunas y la capacidad limitada de tratamiento del sistema. Esto obliga a proyectar su implementación en términos de estrategias localizadas, que se sustenten en la generación de sectores recuperados donde se desarrolle la biodiversidad propia de un nicho ecológico de recuperación, 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 permite articular metodologías de biomanipulación, inserción de especies de macrófitas, y desarrollo de comunidades asociadas.

OBJETIVOS E HIPÓTESIS DE TRABAJO. Nos propusimos intervenir con un desarrollo tecnológico ambientalmente compatible un humedal de llanura como modelo de laguna pampeana, el cual fue monitoreado a lo largo de los años 2014 y 2015, para disponer de suficiente información sobre su funcionamiento y ciclos de estacionalidad, los efectos tóxicos derivados de la eutrofización del cuerpo de agua y la acumulación histórica de nutrientes con la finalidad de encarar a futuro un estudio integral que impacte en su manejo y en la evaluación de riesgos ambientales.

Nuestro primer objetivo consistió en determinar cómo afectan las principales variables experimentales a cada uno de los mecanismos y procesos responsables de la remoción de fósforo, identificados independientemente como Coagulación-Floculación (**CF**) y Precipitación de Sales Fosfatoférricas (**PSF**). Las variables a las que se les reconoce tener un efecto preponderante son la relación Fe/P (bajo control de la dosis de FeCl_3 suministrada), el pH final del medio, el tiempo de mezclado y la velocidad o energía de agitación (ésta última ensayada a dos velocidades, referenciadas como **velocidad mínima** y **velocidad óptima** de agitación). En una segunda etapa se buscó determinar rangos óptimos de pH y dosis de Fe discriminando entre sistemas simples (artificiales) y complejos (naturales), identificando cómo influyen la complejidad de los medios naturales en los procesos de remoción, con especial énfasis en la influencia de la Demanda de Oxígeno Químicamente activo (DQO) soluble y en última instancia, determinar la influencia de variables de interés tecnológico como el tiempo y la agitación en relación a los procesos de remoción asociados (**CF** y **PSF**).

Nuestra hipótesis de trabajo consistió en que el SRH permitiría remociones de biomasa, nutrientes y contaminantes en forma continua con mayor eficiencia, determinada como concentraciones de nutrientes por gramo de lodo precipitado con el consecuente mejoramiento en variables fisicoquímicas (Demanda Química de Oxígeno – DQO, Oxígeno disuelto – OD e Índices de Contaminación - ICOs) y del estado del sistema (Demanda Biológica de Oxígeno – DBO, Índices Bióticos y de Biodiversidad, estado trófico – TSI, Saprobiedad y Biomasa vegetal).

Se tiene reporte de que los dos procesos (PSF y CF) se manifiestan competitivamente y simultáneamente con tendencias distintas respecto de la dosis de Fe y el pH, respondiendo ambos de forma distinta a variaciones metodológicas, presuntamente por cambios en la especiación del Fe (Hsu 1973, Hauduc y col. 2015). Por otro lado, la DQO soluble es la variable clave que explicaría las variaciones en las dosis necesarias para alcanzar porcentajes de remoción de fósforo ortofosfato adecuados, mientras que los sólidos en suspensión no interferirían en la remoción de fósforo ortofosfato, dado que los procesos de coagulación a las dosis mínimas requeridas para la remoción de fósforo en un humedal o laguna corresponden a relaciones Fe/P altas y condiciones de coagulación por adsorción y barrido de partículas en suspensión. Los procesos de CF y PSF se ven afectados por la presencia de especies orgánicas disueltas de manera distinta; el agregado del agente floculante (polímero sintético) inhibe la continuidad en la remoción de fósforo soluble, limitando el contacto entre la superficie de los complejos oxihidróxidos férricos (OHF) y el ortofosfato (P-PO_4), por lo que para favorecer fenómenos de índole CF sería imprescindible suministrar el agente floculante sólo una vez transcurrido un tiempo de residencia de al menos un minuto luego de la dosificación de Fe, lo que garantizaría condiciones adecuadas u óptimas de mezclado y formación de agregados insolubles homogéneos (Fityanos y col. 1998).

• METODOLOGÍA

ÁREA DE ESTUDIO. Los ensayos a campo con aguas naturales se llevaron a cabo en la Laguna Pampa del Jardín Zoológico y Botánico de la Ciudad de La Plata, incorporando al sistema un desarrollo de tecnología ambiental consistente en una unidad metabólica funcional la que se denominó como “Sistema Renal Hídrico” (SRH), descrito más adelante, cuyo principio operativo reside en la clarificación del agua mediante la coagulación química de nutrientes y sedimentos. La

laguna se encuentre georreferenciada en 34°54'21" S, 57°56'4" O. Como la gran mayoría de los humedales pampeanos de llanura durante la estación estival la carga interna de fósforo se acentúa. Este proceso coincide con un aumento de la tasa de mineralización en los sedimentos y un balance hídrico negativo característico en estos meses, incrementando las concentraciones de nutriente (Sosnovsky y Quirós, 2006). La superficie de la cuenca posee una profundidad media de 0.57 m siendo la zona de mayor profundidad de 0,7 m. El reservorio fue originado producto de una excavación en el año 1942 a los fines de ser destinada como lugar de cría y alimentación de flamencos. Se identificó una fuente puntual continua de efluencia que corresponde al escurrimiento y acumulación de agua de un sector lindero a la laguna, identificado como zona 2b (figura 2, además de otras dos fuentes puntuales discontinuas, una correspondiente a agua clara potable de la descarga de un bebedero para animales, y otra descarga que corresponde a un desagüe pluvial. Estos ingresos discontinuos no se consideran como aportes relevantes en comparación con el efluente continuo. La superficie total permanentemente inundada de la cuenca se encuentra en torno a los 3241 m²

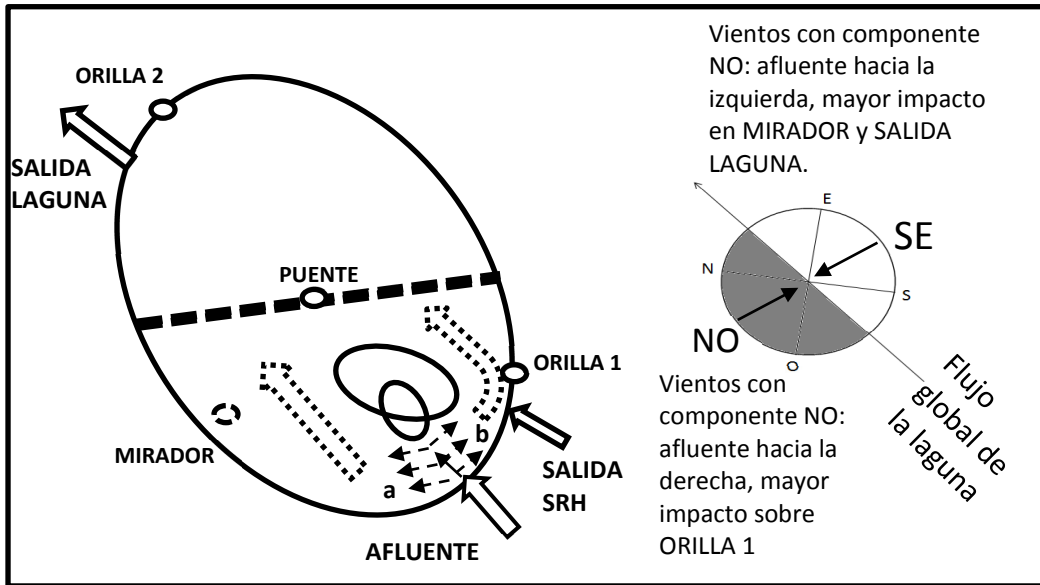


Fig. 1. Esquema de la dinámica general de circulación del agua al interior de la laguna e impacto de la dirección de los vientos. En éste sentido se aprecia una marcada estacionalidad dada por los meses de mayores precipitaciones (Septiembre –

Marzo), donde la componente predominante de los vientos es Sudeste (SE) en contraste con los meses con menores precipitaciones (Abril – Agosto) donde los vientos son predominantemente de componente Noroeste (NO).

En la figura 2 y tabla 1 anexa se muestra la sectorización aparente del sistema de la cuenca del reservorio. Podemos identificar a priori una Zona 2 de descarga de afluentes puntuales e ingreso de nutrientes y sedimentos por escorrentía, y una Zona 1 de aparente efluencia general por pérdida de caudal en la desembocadura a una canalización artificial que transcurre luego hacia el arroyo Del Bosque para finalizar su recorrido en el canal aliviador del Polo Petroquímico YPF-Ensenada La zona 2, a su vez presenta sectorizaciones con características distintas en relación a la relevancia de los aportes por escurrimiento. Las zonas identificadas como 2a, 2b y 2c son zonas de mayor elevación media (~21 msnm) mientras que la zona 1 es un terreno de menor elevación (~20.5 msnm). La zona 2 a su vez se divide en 3 sectores en función de la relevancia de sus aportes por escurrimiento (figura 2). Las zonas 2a y 2b son las más relevantes en relación a los aportes de acuerdo a sus usos; en la zona 2b se da una acumulación por escurrimiento produciendo un efluente continuo al reservorio. La zona 2a es uno de los sectores más afectados por el pastoreo animal principalmente, ya que es el sitio donde se los alimenta. En esta zona se acumulan restos de alimentos y desechos, además de ser el sitio donde los trabajadores y trabajadoras de mantenimiento acumulan restos de hojas colectadas de caminos y sectores de circulación al público, lo que lo ha convertido en un sitio de compostaje distinguiéndose una capa gruesa de humus, cubierta de hojas secas sin crecimiento vegetal. El efluente que acumula el escurrimiento de la zona 2b es entubado directamente hasta la laguna. 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 pudiendo analizarse directamente el efluente. Sin las pérdidas de agua esta zona de anegamiento deja de ser permanente, y el efluente pasa a ser discontinuo limitándose a los periodos de lluvia y acumulación de agua en la zona de anegamiento. En base a los usos del suelo del sector 2a se propone un coeficiente de exportación de nutrientes intermedio entre urbano y agrícola de 0,75 g/m²/año, asociado al escurrimiento de nutrientes compostados y escurrimiento superficial de restos orgánicos de comida y desechos.



Fig. 2, Tabla 1. Sectorización de la cuenca lacustre discriminando aportes de nutrientes puntuales y difusos, identificándose una zona 1 de efluencia y una zona 2 de afluencia general. Se determinó la contribución parcial en cuanto a fósforo y Turbidez para cada uno de los sectores de la Zona 2, la cual corresponde al origen de todas las corrientes de afluencia de aporte de nutrientes a la cuenca. Los aportes correspondientes a las poblaciones animales (Tabla 1) son estimaciones tomadas de la bibliografía (Salas & Martino, 2001).

El caudal estimado para el efluente de la zona 2b varía entre 20 y 50 L/min en el año, considerándose un caudal medio de 35 L/min. El caudal aproximado de salida de la laguna al arroyo es de 70 L/min. El balance hídrico resultaría negativo entonces. Sin embargo es probable la existencia de ingresos no identificados por escorrentía lateral, como también de una permanente reducción de nivel de la laguna que se equilibra con las lluvias. La concentración de fósforo medida en el afluente a la laguna arrojó un valor medio de 1,11 mg/L, con una variación pronunciada de entre 0,4 ppm y 2 ppm. A inicios del año 2016 se identificó una pérdida de agua en la zona 2b, que fue canalizada directamente hacia la laguna; esta afluencia continua de agua potable (de bajas concentraciones de fósforo y turbidez) es probable que sea la causa de la reducción de turbidez y concentración de fósforo. La reducción observada coincide con temperaturas medias mensuales altas de fines de verano (febrero y marzo), donde la turbidez y concentración de fósforo total debería mantenerse elevada. La canalización de la pérdida de agua generó un afluente continuo de alta turbidez y concentración de fósforo total. El efecto de esta perturbación en la laguna se observa en el aumento de la concentración de fósforo total y de la turbidez. Este incremento alcanzó picos de 250 ppb P-PO₄ y 50 NTU. La concentración de fósforo reactivo soluble media considerando todas las medidas realizadas en el centro de la laguna es de 47,2 ± 25,9 ppb, y el porcentaje medio respecto al total es de 35,5 ± 23,0 %. A partir de la puesta en marcha del SRH, el porcentaje y la concentración de fósforo soluble en el centro de la laguna varió hasta los 30,0 ± 12,9 ppb involucrando un porcentaje respecto del total de 19,3 ± 8,8 %. Tanto el porcentaje como la concentración de fósforo soluble se encuentran por debajo de la media, siendo que no varían considerablemente en los otros puntos de muestreo. En la orilla de salida del SRH y afluente el fósforo soluble aumenta apenas 10 ppb respecto del centro de la laguna para las medidas realizadas. El afluente ingresa con aproximadamente 300 ppb de fósforo soluble (con grandes variaciones) y no se logra expresar en la concentración de fósforo soluble durante el ensayo. Es probable que el fósforo soluble, biodisponible, ingresado sea asimilado rápidamente a través de la producción primaria, fitoplancton y perifiton ya que 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 sumado a las concentraciones de fósforo soluble (biodisponible) y turbidez bajas (50,0 ± 33,3 ppb) (mediciones propias del grupo)

ASPECTOS TÉCNICOS Y FACTIBILIDAD DEL MODELO DESARROLLADO

Tecnología ambiental para deseutrofizar y descontaminar humedales y estuarios de llanura. Si bien se conocen diversos métodos físicos, químicos y biológicos para el manejo de la eutrofización y la contaminación, entre los que se encuentran la reducción de los aportes de nutrientes, favorecer

la ruptura de la estratificación, ventilación mecánica de la masa de agua, fitorremediación y precipitación química, entre otros, éstos métodos son de difícil aplicación en lagunas pampeanas poco profundas, dado que no estratifican térmicamente y presentan una tasa alta de ciclado de la materia orgánica (Sosnovsky y Quirós, 2006). Preocupados por sucesivos desarrollos cianobacterianos (2002, 2005, 2013, Echenique y col.) nuestro primer acercamiento al tema de la mitigación de los efectos de los FAN, fue el uso de agentes oxidantes como alguicidas. Así, en el marco de un Proyecto Institucional de la Facultad de Ciencias Exactas se procesaron muestras de agua provenientes de la Laguna de Los Patos tratándolas con peróxido de hidrógeno, sin embargo, estos agentes, muy utilizados en países europeos, son muy agresivos con el ambiente, inespecíficos y finalmente no resuelven el problema de fondo, que es la eutrofización por sobrecarga de nutrientes. Por ésta razón convenimos volcar esfuerzos a estudiar métodos de deseutrofización más específicos y ambientalmente compatibles, a los fines de lograr la máxima biodiversidad posible, apreciada fundamentalmente a nivel de los macroinvertebrados bentónicos (Rodríguez Capitulo 2001). Se propone entonces implementar un desarrollo tecnológico desarrollado por el grupo de trabajo con el supuesto de que incorporando una unidad metabólica al humedal, cuyo funcionamiento consiste en desviar un flujo de volumen constante para ser procesado fuera del sistema y posteriormente retornado, los índices tanto de calidad como de biodiversidad experimentarán una notable mejora fruto de la inmovilización del exceso de fósforo en la unidad, previniendo así posibles futuros escenarios de hipereutrofización con la ocurrencia de florecimientos cianobacterianos, lo cual se materializó en marzo del 2014 con la construcción del primer prototipo dado a llamar “**Sistema Renal Hídrico**” (en adelante **SRH**, figura 3). Éste modelo fue adaptado de varios otros módulos diseñados a partir de procesos de clarificación, sedimentación y filtración (Cárdenas 2000, Otto y Bogan 1970, Vargas 2004)

Unidades de proceso para aplicación de $FeCl_3$ en un SRH. La tecnología de coagulación/floculación se basa en distintas etapas o unidades de proceso ya conocidas e implementadas en el tratamiento de aguas, las mismas transcurren de forma seriada. De forma general el proceso se divide en dos etapas: primero la coagulación y floculación, que involucran la dosificación y mezclado de agentes coagulantes y floculantes, formación de flóculos a base de polihidróxidos de Hierro III que posteriormente son coagulados con el agregado de un macropolímero orgánico, en nuestro caso poliácridamida 1 gr/L, y por último los procesos de separación física de éstos precipitados.

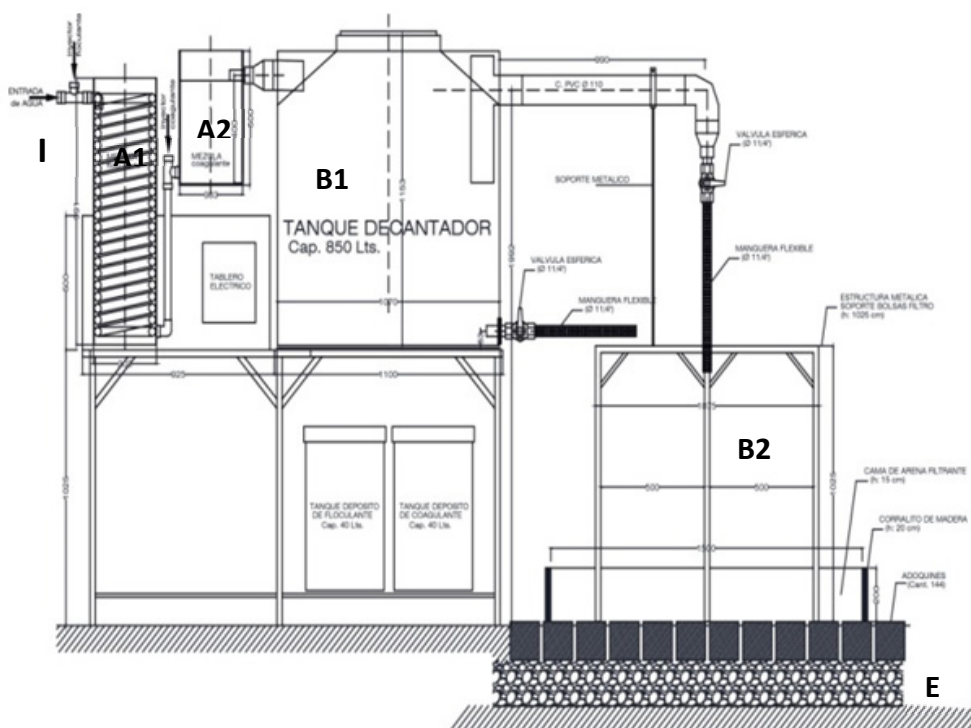


Fig. 3. Sistema Renal Hídrico (SRH) para recuperación de lagunas pampeanas. Esquema general del SRH, identificando las unidades operativas que lo conforman: A. Unidades de mezclado (**A1** – mezcla rápida, dosificación de cloruro férrico; **A2** – mezcla lenta, dosificación de agente coagulante polimérico). B. Unidades de separación (**B1** – decantador principal, separación por

flotación y sedimentación; **B2** – sistema de filtrado en serie por contacto) **I**: Ingreso del afluente. **E**: salida del efluente (humedal artificial de alto flujo como agregados sueltos de arena y grava).

Dados los objetivos del SRH, se incorpora una tercera etapa de amortiguación del impacto del efluente tratado y su corrección previo al vertido. Esta es una etapa que se fundamenta en la necesidad de garantizar la seguridad ambiental de los procesos ensayados, de amortiguar un ocasional mal funcionamiento del sistema de separación de precipitados por caso, y garantizar un control continuo de la corriente tratada. La etapa que controla la capacidad del sistema, es decir el caudal a tratar, es la separación de los barros. Se implementan dos operaciones de separación en serie, decantación y flotación, y filtración. La capacidad de los sistemas de filtrado estará en relación directa con la eficiencia mostrada por el funcionamiento del decantador.

DISEÑO EXPERIMENTAL

Procesos simultáneos asociados en la remoción de fósforo-ortofosfato (P-PO₄)

- **Coagulación-Floculación (CF)**. Comprenden fenómenos lentos, relacionados con los choques entre partículas y fenómenos de superficie. El principal es la desestabilización por neutralización electrostática y adsorción a bajas concentraciones de Fe, mientras que a mayores concentraciones, se da arrastre por barrido por encima de la solubilidad de los oxihidróxidos (**OHF**). (Canepa de vargas, et al. 2004).
- **Precipitación de Sales Fosfatoférricas (PSF)**. Comprenden fenómenos rápidos, de menos de un segundo, definidos por el mismo contacto entre los reactivos al momento de la mezcla (especies iónicas disociadas) (Thistleton et al. 2002). El principal factor que lo condiciona reside en las interacciones que se dan entre el Fe en sus distintas especiaciones y los grupos carboxilos de los organocompuestos. Se aprecia un **efecto negativo de la DQO soluble** en la remoción de fósforo (Hauduc y col. 2015).

Mecanismos y vías de remoción de fósforo con FeCl₃

Los factores más relevantes que determinan los mecanismos de remoción de fosforo ortofosfato con FeCl₃ en sistemas simples son el pH y la relación Fe/P. En todo sistema de tratamiento durante la etapa de remoción de barros queda retenido el fósforo y las partículas responsables de la turbiedad, por lo cual el sistema de separación de lodos mediante decantación y filtración debe demostrar una eficiencia comprobable (Otto y Bogan, 1970). A fin de seleccionar entre un tipo de floculante aniónico o catiónico se realizaron una serie de ensayos para determinar diferencias en la filtrabilidad de los flóculos formados. La producción de lodos utilizando FeCl₃ a pH por encima de 5 es segura, y para evitar que los lodos generados alcancen el reservorio final los sistemas de separación deben funcionar correctamente. Se emplearon soluciones de FeCl₃ 4.78% P/V, y floculante polimérico aniónico soluble a base de poliacrilamida 1g/L, o bien catiónico en forma de una dispersión a base de Resina Catiónica, ambos provistos por FAISAN S.R.L. De forma general, a pH menor a 5 se favorecen los procesos de PSF, y a pH mayor a 5 la remoción por CF en base a precipitados oxihidróxidos férricos (Hauduc et al. 2015). A pH cercano a 5, es posible la ocurrencia de procesos mixtos CF y PSF, se favorece una u otra dependiendo la relación Fe/P. Dentro del rango de CF, y a relaciones Fe/P > 2,5, a pH cercano a 5 prevalece la ocurrencia de mecanismos mixtos. A pH básico es la CF y los procesos superficiales asociados a los OHF los que producen la remoción de fósforo ortofosfato. Los niveles de ocurrencia de la PSF y la CF son diferentes. Uno involucra interacciones iónicas (PSF) y otro interacciones iones-partículas. Adicionalmente los precipitados OHF también pueden ser inhibidos o impedidos por factores iónicos, los cuales disminuyen en la medida que aumenta el pH del agua, y se reduce la competencia aniónica con los oxidrilos. Esto explicaría el mayor efecto de inhibición por parte del ftalato de potasio a pH ácido.

REL. FE/P	pH menor a 5	pH cercano a 5	pH mayor a 6
Fe/P < 2,5	PSF	PSF	Baja remoción (sin CF)
Fe/P intermedias ~2,5	PSF	CF (PSF y OHF)	CF (OHF)
Fe/P > 2,5	Baja remoción (Baja PSF)	CF (PSF y OHF)	CF (OHF)

Tabla 2. Predominancia de procesos PSF vs. C-F según las relaciones Fe/P y el rango de pH de operación (adaptado de Fityanos y col., 1998)

PARTE 1: ENSAYOS DE REMOCIÓN DE P_{SOLUBLE} BAJO CONDICIONES CONTROLADAS EN BATCH.

Metodología:

Ensayos tipo Jar Test a volúmenes de 50 ml con mezclador magnético. Dosificación de coagulante por micropipeta y ajustando el pH con HCl y NaOH.

Muestras sintéticas, simples (agua destilada y K₂HPO₄) y muestras complejas (muestras frescas de laguna). Agregados: DQO (ftalato de potasio), Sólidos (sedimentos)

Velocidad mínima y Velocidad óptima de agitación: ~15 rpm y ~65 rpm respectivamente, siendo 15 rpm el límite inferior de operación para el agitador magnético y teniendo en cuenta que se debe buscar que la agitación sea lo menos vigorosa posible, ya que a mayores energías cinéticas se incrementa el efecto de fricción contra las paredes del recipiente, esto es contraproducente para el propósito de lograr agregados de flóculos de radio y densidad homogéneos, ya que aquéllos de mayor tamaño experimentan un mayor efecto de superficie de contacto y por lo tanto son desplazados por efecto de la fuerza centrífuga hacia las zonas donde la velocidad de mezcla es mayor, es decir hacia la periferia del recipiente corriendo el riesgo de que los flóculos se desagreguen y resuspendan limitando así la eficiencia del proceso.

a. TIEMPOS REALES DE OPERACIÓN

Protocolo exp.: -Reacción: 50 min de reacción FeCl₃, a distintas relaciones **Fe/P**, **P** inicial (conc. inicial de fósforo) = 600 PPB P-PO₄, mezcla rápida. -Separación de precipitados por centrifugado o filtrado -Determinación de fósforo residual (Standard Methods, 4500-P); cálculo del porcentaje de remoción: $[(P_i - P_f) / P_i] * 100$

b. TIEMPOS CORTOS

Protocolo exp.: Tiempos correspondientes al protocolo de FAISAN SRL. Ensayos de 3 a 6 min (Dosificación de FeCl₃, agitación rápida durante 3 min, dosificación de floculante polimérico -en el procedimiento experimental que corresponda- agitación rápida 1 min seguido de 2 min de agitación lenta (floculación)). Cuando no se adiciona floculante, se mantienen los tiempos de agitación correspondientes (4 min agitación rápida, 2 min agitación lenta).

PARTE 2: REMOCIÓN DE FÓSFORO EN AGUAS NATURALES

Variables operacionales del sistema

Agitación La cantidad de energía suministrada como una de las variables más importantes para la remoción de fósforo ortofosfato con FeCl₃.

Tiempo asociado. A mayor agitación y turbulencia, mayor será el tiempo de residencia requerido (↑Agit ↑Tiempo)

Dosis de Fe (Thistleton et al. 2002) (Hauduc et al. 2015)

Metodología:

1. Transición entre muestras sintéticas a complejas. Dosificación seriada de alícuotas de FeCl₃ (35 uL de sol 8,44% p/V) en la primera etapa de agitación rápida, cada 1 min hasta observar punto final (generación de flóculos visibles en agitación)

0% (muestra pura), 50%, 100% (solución agua destilada y KH₂PO₄)

2. Efecto del material en suspensión. Se testearon distintas concentraciones de material en suspensión del sedimento colectado de la laguna, previamente lavado en agua destilado, secado en estufa termoeléctrica a 105°C y agitado en onda ultrasónica en solución para evitar su aglomeración.

Durante la puesta en funcionamiento del sistema se prepararon los reactivos recipientes dosificadores, empleándose soluciones de FeCl₃ 26 g/L y de floculante aniónico 7g/L. Una vez iniciados los ensayos se efectuó un seguimiento tomando muestras a la entrada y salida de cada unidad de proceso y a distintos tiempos de funcionamiento del sistema. Los caudales de dosificación se regularon de acuerdo a la disminución del nivel en el recipiente dosificador, y los caudales de la corriente tratada se analizaron en 2 puntos, a la salida del tanque decantador (SD) y a la salida del humedal artificial (SH); SH es a su vez la salida del sistema. De este modo se evalúa el funcionamiento del decantador, filtro, del humedal, y del sistema en conjunto principalmente tomando muestra de la alimentación y la salida del sistema nuevamente hacia la laguna. De cada sitio se caracterizaron las variables relevantes de análisis más relevantes: Fósforo, Turbidez y DQO. Para controlar el correcto funcionamiento de decantador y filtros se determinó el volumen de lodos a los 45 min de decantación en cono de Imhoff (equivalente a 1L de muestra), fósforo total (Método 4500-P SM-APHA), y turbidez. Los tiempos de ensayo apenas superaron el tiempo de residencia global del sistema, y por lo tanto el sistema nunca llegó a alcanzar el estado estacionario. El tiempo

entre ensayo y ensayo fue variable entre 7 y 13 días. A la salida y entrada del sistema se midieron además otras variables como pH, conductividad y sólidos totales disueltos (STD).

• RESULTADOS.

PARTE 1: Ensayos de remoción de P_{soluble} bajo condiciones controladas en batch.

Selección de floculante y determinación de dosis. Los resultados de selección del agente coagulante se muestran en la Tabla 3. Se observa que tanto para pH básico como para pH ácido la filtrabilidad dada por el tiempo de filtración es menor para el coagulante aniónico. La remoción de fósforo no presenta diferencias significativas, siendo que con ninguno de los coagulantes se alcanzan concentraciones menores a las 50 ppb. La remoción de turbidez a pH básico resultó mejor para el coagulante catiónico. La retención a pH ácido es mayor que a pH básico, igualándose la turbidez del filtrado con la del sobrenadante; sin embargo la dosis de coagulante (0,5 ppm) resulta insuficiente para garantizar una remoción adecuada de fósforo y turbidez. A pesar de esto, el coagulante aniónico produjo flóculos más cerrados y redondeados y de tamaño más uniforme, con menor dispersión de flóculos pequeños, con lo cual se procedió a emplearlo en los ensayos sucesivos debido a que garantiza una adecuada separación de los lodos en la etapa de filtrado.

Coagulante	pH	Ptotal (PPB P-PO ₄)	Turbidez (NTU)			Velocidad filtrado (min*seg ⁻¹)
			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 3. Determinación de la filtrabilidad, labilidad del flóculo, remoción de turbidez y fósforo según el tipo de coagulante. Dosis de FeCl₃: 15,15 mg/L; dosis de coagulante: 0,5 PPM. En la figura 3 se exhiben los resultados del efecto de las diferentes relaciones Fe/P en los niveles de remoción de P-PO₄. Se puede apreciar que a mayores dosis de Fe, mejora la retención de fósforo soluble por formación de flóculos, si bien a altas dosis se alcanzan valores de remoción óptimos (~99,7 %), como contraparte por cada mg/L de incremento en la dosis de Fe la conductividad eléctrica del medio experimenta un incremento de 20-23 mS.

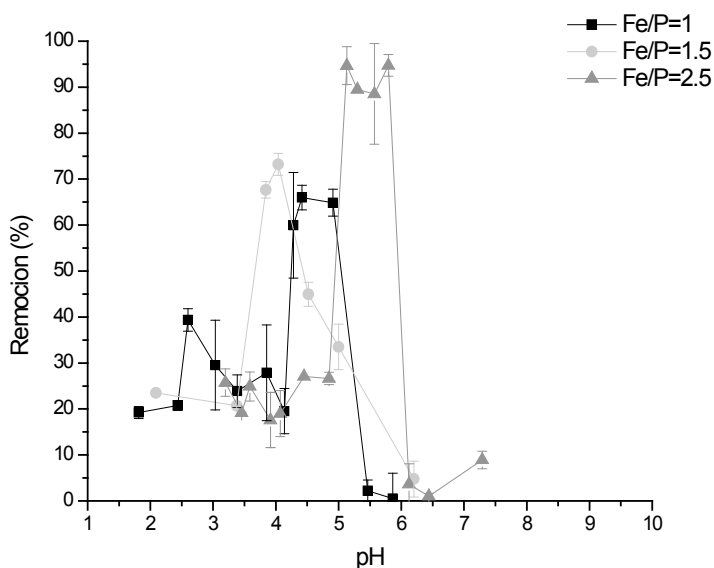


Figura 3. Evolución de la remoción de fósforo-ortofosfato vs pH final a 600 PPB P-PO₄ de concentración inicial, variando el pH en un rango de 2 -10. Relaciones Fe/P ensayadas = 1, 1.5, 2.5. pH inicial básico.

PARTE 2: Remoción de fósforo en aguas naturales.

El fósforo total medio previo a los ensayos fue de $161,7 \pm 27,4$ ppb (niveles previos medidos Noviembre/Diciembre 2015, $134,3 \pm 20,8$ ppb, N=6), y la turbidez $25,1 \pm 5,1$ NTU (niveles previos $28,4 \pm 9,9$ NTU, N=6). Durante el período de ensayo con el SRH, la concentración de fósforo total y turbidez en el centro de la laguna permanecen relativamente constantes ($161,7 \pm 27,3$ ppb P-PO₄, $25,1 \pm 5,1$ NTU) en relación a la variabilidad en las orillas y a los niveles previos al inicio de ensayo. Estos niveles son similares a los medidos en la misma época años anteriores ($134,3 \pm 20,8$ ppb P-PO₄, $28,4 \pm 9,9$ NTU, 2014).

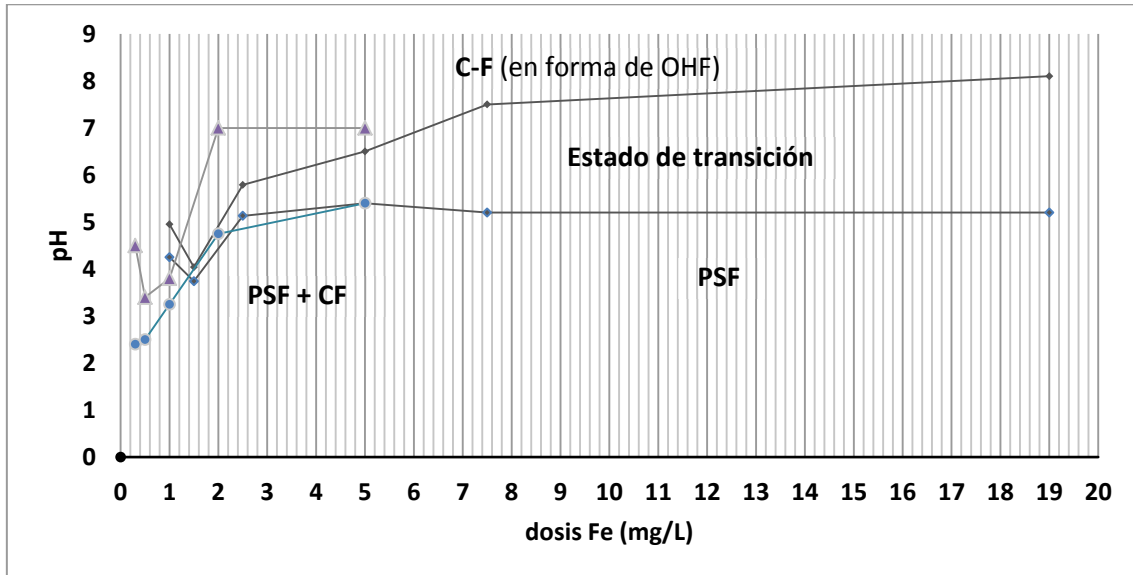


Figura 4. Variación del rango de pH de máxima remoción en función de la dosis de Fe, iniciando los ensayos a un pH inicial básico. A partir de una dosis de Fe de aprox. 7,4 mg/L se aprecia una transición entre los procesos de PSF y C-F, coincidiendo con el rango óptimo de máxima remoción de Ptotal. A pH ácido (<5) se aprecia un repliegue de los efectos de remoción exclusivamente a PSF. Esquema a modo comparativo con la bibliografía (Hsu 1973a, 1975).

La evolución del fósforo total y la turbidez nos muestra una variabilidad pronunciada de la concentración de fósforo total a la salida del humedal (SH). La concentración de fósforo total alcanza un máximo de fósforo de 698 ppb P-PO₄ a los 15 min de ensayo. El comportamiento tanto del fósforo total como de la turbidez a la salida del humedal es gráficamente exponencial, solo luego de los 50 minutos la concentración de fósforo total a la salida del humedal alcanza concentraciones por debajo de los 100ppb, con variaciones entre los distintos ensayos. La turbidez disminuye de 13,3 NTU y 12,9 NTU a valores entre 1,7 NTU y 2,7 NTU. En la figura 4 se muestra un esquema comparativo consensuado con datos hallados en la literatura (Hsu 1973a, 1975) en el cual se deja constancia que el rango óptimo de remoción de Ptotal se encuentra en un rango de pH de 5-8, para dosis de Fe superiores a 7,4 mg/L. En éstos rangos los procesos de remoción (PSF y CF) actúan competitivamente entre sí, siempre existiendo un valor determinado de pH a partir del cual o por debajo del cual, predominará uno u otro proceso. Para dosis de Fe entre 5 y 7,4 mg/L también es posible lograr valores de remoción eficientes (~95%), si bien se acota notablemente el rango de pH. Remociones de Ptotal a dosis de Fe por debajo de los 2 mg/L no resultarían viables. En la tabla 4 se muestran resultados de la puesta en funcionamiento del sistema a tiempos cortos funcionando durante un período de 3 hs, lo que permite observar resultados inmediatos ANTES del pasaje del efluente por el humedal artificial (SH), de manera tal que éstos valores corresponden únicamente a la circulación al interior de las unidades operativas. Los resultados mostrados en la Tabla 5 y la Figura 5 demuestran que para ensayos a tiempos cortos (hasta los 180 min) el SRH no estabiliza su funcionamiento principalmente por la carga de fósforo acumulada en el humedal artificial de alto flujo (SH). La acumulación de fósforo se puede deber a enturbiamiento (restos vegetales y desechos animales) y aportes del ambiente en general, además de la acumulación de los flóculos que logran sortear los filtros, efecto que es progresivo en el transcurso del tiempo y que entre sucesivos ensayos (días) eventualmente liberan éste fósforo residual.

	inicial	final
<i>P</i> _{total}	273 PPB	43 PPB
Turbidez	15,7 NTU	5 NTU
Conductividad	0,704 mS	0,719 mS
DQO	22,35 mg O ₂ /L	5,15 mg O ₂ /L
Clorofila	202,3 µg/L	21,1 µg/L

Tabla 4. Variación de las características del agua a la entrada y a la salida del humedal (SH) durante la operación del SRH a un caudal de 46 L/min y estabilizado luego de 3 hs de funcionamiento continuo.

% REMOCIÓN	<i>P</i> _{total}			turbidez		
	SD	SF	SH (45 min)	SD	SF	SH (45 min)
MEDIA	28,73	43,48	30,99	14,74	48,01	87,02
DE	17,09	14,13	16,37	19,24	12,34	4,04

Tabla 5. En el decantador y en el filtro las remociones de fósforo resultan positivas durante el transcurso de los primeros minutos, tiempo en el cual el humedal libera fósforo acumulado para luego, a partir de los 45 minutos, lograr valores positivos de remoción con valores variables entre 3-51 %, y una media del 31%. La remoción de turbidez en el humedal se comporta del mismo modo que la concentración de fósforo, pero los valores son siempre positivos. Entre el filtro y el decantador (principalmente en el filtro) la remoción de turbidez presentó una media del 48,01%. La turbidez que atraviesa el filtro es removida en el humedal alcanzando una remoción de turbidez total del 87,02% a partir de los 45 min de funcionamiento. El SRH probado alcanza una eficiencia de remoción de fósforo y de turbidez, a partir de los 45 minutos del 87,02% de turbidez, y 30,99% de fósforo total. Es probable que a mayor tiempo la remoción de fósforo aumente igualándose, como mínimo a la lograda en el filtro (43,48%).

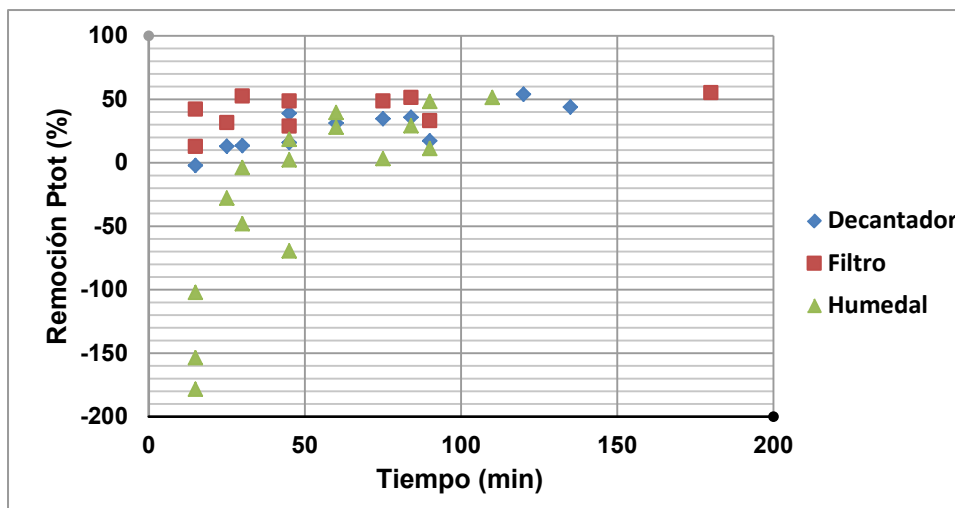


Fig. 5. Evolución temporal de la remoción acumulada de fósforo y turbidez en el reservorio final de la cuenca (laguna). En los primeros minutos la remoción de fósforo total del sistema (remoción a la salida del humedal, SH) es negativa lo cual indicaría que se está introduciendo fósforo y nutrientes al sumidero por procesos propios del

material (arenas y arcillas) de liberación de sales y nutrientes adsorbidos.

• DISCUSIÓN

Las curvas de pH vs remoción de fósforo a distintas relaciones Fe/P, bajas (1, 1,5 y 2,5, figura 3) y altas (5, 7,5 y 19) calculadas según un pH inicial básico, permiten identificar en un amplio rango de pH (2 -10) comportamientos característicos y tendencias de los procesos de remoción identificados como PSF y C-F para cada relación Fe/P. A relaciones bajas Fe/P (Figura 3) pequeños cambios en la dosis de Fe modificarán 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) hasta un 90.6% a pHs entre 5,13 y 5,8 (Fe/P=2,5), pasando por una remoción del 70,1% en un rango acotado en 3.75 y 4.04 de pH (Fe/P=1,5). 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 Fityanos *et al.* 1998. Sin embargo los resultados de Fityanos para concentraciones iniciales menores a 5 ppm y dosis equimolares de Fe predicen una remoción por debajo del 50%, estimando para 600 ppb una remoción cercana al 30% muy diferente a la obtenida. Confirma que se necesita un exceso de hierro cercano al 150% (una rel. Fe/P ~ 2,5) para lograr un porcentaje de remoción superior al 90%, pero a diferencia de lo planteado por Fityanos, este porcentaje de remoción se obtendría en un máximo escalonado a partir de pH 5 extendiéndose a pH básico, coincidiendo con la mayoría de los antecedentes sobre el tema, y en particular con la precipitación de los oxihidróxidos de Fe que comienza a darse a pH entre 4,5 y 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 es entre un 20% y un 30%. 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 (Fityanos et al. 1998, Thistleton et al. 2002, Hsu 1973, 1975, El Samrani y col. 2004, 2006) sería el pH al cual se favorece la precipitación de FePO_4 . A pH básico la remoción cae por debajo del 10%. Se puede precisar que entre las relaciones Fe/P ~ 1 y 2,5 se da una transición fenomenológica en los procesos de remoción de fósforo con Cloruro Férrico, que no puede ser explicada con un modelo simple de precipitación química, sino que es necesario incorporar una visión de transicionalidad a los procesos complejos de interacción electrostática y superficiales propios de la CF, asociados 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 (El Samrani y col. 2004). A relaciones Fe/P altas (Figura 4) el comportamiento de las curvas es similar, con un máximo de remoción escalonado que inicia a pH 5, y 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. En todos los casos para relaciones Fe/P altas (incluyendo 2.5), se alcanzan concentraciones de fósforo final menores a 50 ppb P- PO_4 . El rango de pH de C-F para cada dosis de Fe superior o igual a Fe/P = 2.5 que coincide exactamente con el rango de pH de máxima remoción. Sin embargo se demuestra que este rango se extiende a pH básico con el aumento de la dosis de Fe, en un medio específico y para una concentración de fósforo determinada. Este comportamiento resulta difícil de identificar y cuantificar en medios iónicos complejos. En los ensayos realizados a pH más básico respecto del escalón, no se observan precipitados luego del centrifugado, y en alguno de los casos se observan pequeñas cantidades de hidróxidos férricos, que no logran expresar la voluminosidad y abundancia de la CF, lo cual indicaría que el mayor porcentaje del Fe se encuentra solubilizado, o más probable suspendido en forma coloidal. La diferencia entre las remociones basales entre pH básico y ácido respecto del óptimo podría indicar que dentro del rango óptimo de pH puede existir una transición fenomenológica entre la PSF y la CF. Esta diferencia es más marcada para relaciones Fe/P bajas, en particular para Fe/P = 2.5, que sería una relación transicional entre los 2 comportamientos observados. En este caso podríamos considerar que a pH cercano a 5, donde se inicia el escalón de máxima remoción, al menos entre un 20% y 30% de la remoción correspondería a PSF, y a pH básico (6 para Fe/P 2.5) la remoción estaría gobernada en su totalidad por CF. Esta misma interpretación se puede hacer para el resto de las relaciones Fe/P. Sin embargo la remoción basal a pH ácido disminuye a Fe/P altas, lo cual confirma que el aumento de la concentración de Fe favorece la formación de especies características de la CF, inhibiendo la PSF. En la figura 4 se observa la variación del rango de pH de máxima remoción en función de la relación Fe/P integrando los resultados volcados en la figura 3. En la misma se observa claramente una transición entre 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 de pH 5 (CF). 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). Este comportamiento podría explicarse desde una perspectiva de transicionalidad, donde los productos de hidrólisis característicos de la CF del Fe, especies polinucleares, cationes complejos que dependen de la concentración de Fe, comienzan a formarse inhibiendo la PSF a pH cercanos a 5, no resultando suficiente aún el exceso de Fe para favorecer su precipitación por CF. Cabe destacar que los resultados obtenidos por el trabajo citado son a una dosis de Fe constante y concentraciones iniciales de fósforo entre 6.2 ppm y 185.5 ppm, esto podría explicar las diferencias entre las curvas. En ambos casos el rango de pH se desplaza a pH básico en la medida que aumenta la relación Fe/P. Nuestros resultados confirman la dependencia del proceso de PSF respecto de la especiación del Fe, determinada por el pH y la concentración. Sin embargo hay diferencias significativas entre dos metodologías de ensayos que resultan en el mismo pH final pero el recorrido del pH es opuesto. El proceso de PSF se ve favorecido en ensayos iniciados a pH ácido, en especial iniciando a pH menor a 3. En general 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 CF, se pueden complementar, es decir que las partículas de sales fosfatoférricas formadas a pH inicial ácido también pueden coagular y flocular, y aportar aditivamente a la coagulación y floculación de los oxihidróxidos de hierro. La mayoría de los trabajos consultados (Hsu 1973 y 1975, Fityanos y col. 1998, Hauduc et al. 2015, Thistleton 2002) considera el pH final como el pH de remoción; aunque esta consideración es lógica, 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 en la remoción de fósforo. En cuanto al efecto del método de separación de precipitados, la diferencia que se podría asumir entre los precipitados producto de la PSF y la CF bien podría deberse precisamente a la facilidad para remover los precipitados formados. Los productos de la C-F son fáciles de separar por decantación,

y por lo tanto la centrifugación acelera este proceso, en cambio podríamos asumir que las sales fosfatoférricas precipitadas a pH inferior a 5 no forman fácilmente coágulos y flóculos que permitan su separación, y sean más similares a una precipitación de partículas pequeñas suspendidas. Por esta razón, considerando a la relación Fe/P ~ 2,5 como una relación transicional, que se encontraría en el límite de ocurrencia de ambos procesos identificados, se realizó una curva en que abarca la zona de PSF, pero esta vez comparando 2 métodos de separación, filtración a tamaño de poro de 0,45 μm y posterior centrifugación. Además se realizó la misma comparación a una relación Fe/P ~ 19, para evaluar el efecto del exceso de Fe. -los dos procesos (PSF y CF) se manifiestan competitivamente y simultáneamente con tendencias distintas respecto de la dosis de Fe y el pH. Se confirma entonces la hipótesis de que la PSF y C-F se manifiestan simultáneamente, pero solo a relaciones Fe/P bajas (cercanas a 2.5). A relaciones altas (confirmado para un rel. ~ 19) gobiernan el equilibrio de la reacción mayoritariamente los productos de hidrólisis del Fe, y los procesos de C-F asociados, en los rangos de pH de clarificación de sales fosfatoférricas (pH mayor a 5). No se observa una relación de competencia entre ambos procesos sino de complementariedad, y la PSF podría considerarse como un proceso propio de la coagulación, especies coaguladas iniciales que se complementan, coagulan y floculan con las especies hidrolizadas del hierro. La similitud química funcional entre los Oxígenos de los fosfatos, algunos protonados (-OH) y los oxidrilos u oxígenos de las especies hidrolizadas del hierro, sumado a la estructura abierta tridimensional de ambas especies hace que los ortofosfatos sean estructuras compatibles con los coágulos/flóculos. Para una dosis mayor a 2.5 (fig. 4), las curvas tienen una forma característica de escalón que se inicia a pH 5 y cae a pH variable según la dosis. Esta forma característica se corresponde con los rangos óptimos de pH publicados (Vilgé-Ritter, 1999; Lefebvre 1990; Randtke, 1988), asociados al proceso de floculación del Hierro y la remoción de PO_4^{3-} por coprecipitación aunque se demuestra que este rango se extiende a pH básico con el aumento de la dosis de Fe para una concentración de fósforo dada. Sin embargo el hecho de que a pH básico la remoción cae a valores cercanos a 0, y a pH ácidos la remoción cae al 30% evidencia que dentro del rango óptimo de pH puede existir una transición mecanística en el proceso de remoción de fósforo. A pH cercano a 5, se podría asumir que entre un 20% y 30% de la remoción correspondería a los procesos que se dan a pH menor a 5, de precipitación de sales Fosfatoférricas, lo cual no se evidencia a pH básico, donde la remoción estaría gobernada en su totalidad por la precipitación de hidróxidos de Hierro y coprecipitación de fosfatos. Este aporte depende a su vez del recorrido de pH al cual transcurre la reacción, habiendo diferencias para ensayos comenzados a pH básico y a pH ácido reportados en la literatura. En la **Figura 4** se muestran las diferencias para una relaciones mayores a Fe/P = 5 y una concentración inicial de Fósforo = 600 ppb P- PO_4^{3-} . Estos resultados ponen en crisis la consideración del rango de pH 4.5-5 como rango de precipitación química de sales fosfatoférricas (Fityanos 1998, **Thistleton y col. 2002**) y un posible análisis de tendencias en función de la dosis de Fe, al menos para relaciones Fe/P distintas a 1. El corrimiento de la cota mínima de pH del escalón que asociamos a los procesos de floculación por precipitación de Hidróxidos de Hierro parece evidenciar contribuciones a la formación del flóculo de especies articuladas distintas. La caída de pH producida por el Fe implica un proceso de oxidrilación y formación de distintas especies, muchas de ellas coloidales y polinucleares, que al alcanzar el pH de precipitación de sales fosfatoférricas no se encuentran disponibles para la reacción con los aniones fosfato. En el trabajo de Dousma y De Bruyn (1976) se revela que la formación de especies poliméricas de Fe en el proceso de oxidrilación, a pHs entre 1 y 3 dependiendo de la concentración de la solución, no se revierten con la caída de pH. Podríamos suponer que algo similar sucede con las especies oxihidriladas formadas en el transcurso de la caída de pH para ensayos iniciados a pH básicos. Dichas especies formadas no se disociarían con la caída de pH a comparación de las especies resultantes iniciando a pH ácido. A su vez, los resultados alcanzados por algunos autores realizando hidrólisis previas del Fe con la consecuente formación de precipitados de Fe sin presencia de Fósforo, demuestran una menor capacidad de remoción de fósforo de estos oxohidróxidos de Fe.

• CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Remoción de fósforo con FeCl_3 . Los procesos de remoción de fósforo con FeCl_3 son mejor comprendidos desde una perspectiva tecnológica, especialmente desde las distintas fenomenologías que implican los distintos mecanismos de coagulación. La coagulación por barrido, a causa de los precipitados fractales, en base desarrollos poliméricos de los oxihidróxidos de hierro, es la fenomenología que permite alcanzar los mayores porcentajes de remoción de fósforo, y una implementación tecnológica adecuada. La variabilidad de las condiciones que favorecen la remoción de fósforo están asociadas principalmente al pH. El pH básico favorece la producción de los oxihidróxidos por sobre la PSF. A pH básico son necesarias mayores dosis, pero el proceso de remoción es más noble y soporta interferencias como podrían ser especies orgánicas solubles con

grupos carboxílicos. En condiciones de hipertroficidad y anoxia es probable la generación de especies orgánicas de estas características, propias de los metabolismos anaeróbicos fundamentalmente por solubilización de sustancias húmicas. En estados de florecimiento de cianobacterias (FANs), el pH del agua puede alcanzar pHs cercanos a 10, esto implica que el propio sistema genera las condiciones adecuadas para la remoción de fósforo en posible presencia de interferencias producto de compuestos orgánicos complejos. Se confirma en sistemas simples sintéticos, con concentraciones de fósforo de orden ambiental, que los procesos que se dan a $\text{pH} > 5$ y a relaciones $\text{Fe/P} > 2,5$ son los que permiten las máximas remociones de fósforo. La CF es el principal proceso que actúa en la remoción de fosfato con cloruro Férrico, dado el exceso de Fe necesario estaría asociado a las propiedades coagulantes y floculantes de los oxihidróxidos de hierro. Sin embargo no se puede descartar que a pH cercano a 5 convivan ambos procesos (PSF y CF) ocurriendo complementariamente, con un aporte a $\text{Fe/P} 2,5$ cercano al 60% aunque la PSF estaría condicionada por el exceso de Fe, disminuyendo su aporte con su incremento, como fue demostrado para una relación $\text{Fe/P} 19$. Las bajas concentraciones de orden ambiental, reducen aún más la influencia de los fosfatos en el proceso de remoción de fósforo, respecto de la influencia de los oxidrilos, y por lo tanto son los productos oxidrilados del hierro, y los procesos de CF característicos de los mismos, los que gobiernan los procesos de remoción a concentraciones ambientales de fósforo para relaciones de Fe/P mayores a 2,5. En general podemos sintetizar que:

- Un 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, no oxhidriladas, con los fosfatos.

-La remoción de fósforo a pH ácido donde ocurre la precipitación de sales fosfatoférricas se ve afectado por la efectividad del método de separación de precipitados empleado, no así para la remoción a pH básico donde se favorece la floculación. Por lo tanto el proceso de mayor interés tecnológico es C-F, y los rangos de pH y dosis estarían más asociados a los procesos que se dan con exceso de Fe.

Aportes tecnológicos del SHR. Se demostró que el SHR desarrollado nos permitiría un tratamiento prolongado, que respete los tiempos de desarrollo de las especies que es necesario introducir. Se ha logrado un funcionamiento continuo durante 37 días, sin indicadores de saturación en ninguna de las instancias de separación de lodos. La problemática de eutrofización de humedales, obliga repensar el desarrollo de tecnología en función de una problemática que no tiene implicancias productivas directas, aunque esta directamente implicado a los usos productivos del suelo, y al desarrollo urbano. Los criterios de producción tecnológica se encuentran íntimamente ligados a las condiciones de éxito en el ámbito productivo, los mismos se evalúan principalmente en dos sentidos, eficiencia productiva y costo económico. Esto deja de lado criterios transversales que hacen a la factibilidad de su implementación en contextos altamente diversos, desde lo ambiental, social, cultural, económico y productivo, siendo uno de los principales indicadores de fracaso la imposibilidad de implementar muchos productos tecnológicos por falta de materiales, conocimientos específicos, y altos costos. La propia tecnología no está exenta, como producto tecnológico, del orden económico y productivo, y la tendencia es equivalente a cualquier otro producto pasible de lucro, la concentración y el monopolio. El resultado es la escasez de diversidad tecnológica con características regionales, pensadas en función de las factibilidades constructivas principalmente, e inicialmente. Si algo demuestran la complejidad de procesos involucrados en la coagulación floculación, y en general de los sistemas de tratamiento de aguas, es que las variables sobre las cuales incidir para la producción tecnológica son ampliamente diversas, y eso se expresa en una amplitud de posibilidades que hace una amplia diversidad de productos tecnológicos. Los procesos de recuperación de lagunas pampeanas, enfocados en la remoción de fósforo serían insuficientes cuando los factores de su estado deteriorado es el uso de agrotóxicos, ya que los mismos inhibirían el desarrollo de la diversidad ecológica necesaria para su recuperación.

• AGRADECIMIENTOS

Éste desarrollo tecnológico no hubiese sido posible sin la colaboración de FAISAN S.R.L. y su personal técnico, que aportaron las herramientas y recursos para su construcción y acondicionamiento. A las autoridades del Jardín Zoológico y Botánico de la Ciudad de La Plata por prestar sus instalaciones y poner a disposición el personal de la institución para la instalación del sistema; a los becarios y personal de cátedra del Programa Ambiental de Extensión Universitaria por su incondicional apoyo de la iniciativa y a la Secretaría de Extensión de la Facultad de Ciencias Exactas – UNLP.

• BIBLIOGRAFÍA CITADA

1. Cánepa de Vargas L. (2004). Tratamiento de agua para consumo humano I: Plantas de filtración rápida. *OPS/CEPIS* 04.109
2. 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 Hazardous Materials*. 177: 199-208.
3. Cárdenas, Y. A. (2000). Tratamiento de agua: coagulación floculación. *Documentos Empresa SEDAPAL, Evaluación de Platas y Desarrollo Tecnológico*. <http://www.sedapal.com.pe/>
4. Carpenter, S., Ludwig, D., & Brock, W. (1999). Management of Eutrophication for Lakes Subject to Potentially Irreversible Change. *Ecological Applications* 9(3): 751-771. doi:10.2307/2641327
5. Codd, G. A., Brooks, W. P., Priestley, I. M., Poon, G. K., Bell, S. G. and Fawell, J. K. (1989), Production, detection, and quantification of cyanobacterial toxins. *Environ. Toxicol. Water Qual.*, 4: 499–511. doi:10.1002/tox.2540040409
6. 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 (3): 527–539.
7. El Samrani A.G, B.S. Lartiges, E. Montargès-Pelletier, V. Kazpard, O. Barrès, J. Ghanbaja, Clarification of municipal sewage with ferric chloride: the nature of coagulant species, (2004). *Water Research* 38 (3), p. 756-768, ISSN 0043-1354. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.002>.
8. El Samrani A.G., Ouaini N., Lartiges B.S., Kazpard V., Ibrik A., and 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
9. Fytianos, K., Voudrias, E., Raikos, N., (1998). Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron. *J. Environ. Pollut.* 101, p. 123-130. [http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00007-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00007-4)
10. Hauduc, H., I. Takacs, S. Smith, A. Szabo, S. Murthy, G. T. Daigger, Sperandio, M. (2015). A dynamic physicochemical model for chemical phosphorus removal. *Water Research* 73, 157-170.
11. Hsu, P.H. (1973). Complementary role of iron (III) and calcium in precipitation of phosphate from solution. *Environ. Lett.* 5: 115–136.
12. Hsu, P.H., (1975). Precipitation of phosphate from solution using aluminum salt. *Wat. Res.* 9, 1155–1161.
13. Lefebvre, E., and Legube, B. (1990). Iron (III) coagulation of humic substances extracted from surface waters: effect of pH and humicsubstances concentration. *Water Res.* 24: 591–606.
14. Mishra VK, Tripathi BD, Kim KH (2009). Removal and accumulation of mercury by aquatic macrophytes from an open cast coal mine effluent. *J Hazardous Materials* 172: 749–754.
15. Oberholster P.J. (2014). *Microcystis aeruginosa*: source of toxic microcystins in drinking water. *African Journal of Biotechnology* Vol. 3 pps. 159-168.
16. Otto y Bogan (1970). Theoretical evaluation of filter modeling experiments. *Procs. ASCE* Vol. 96 (SA2) p. 455-475
17. Paerl HW & Huisman J (2009). Climate change: a catalyst for global expansion of harmful cyanobacterial blooms. *Environ Microbiol Rep.* 1(1): 27-37. doi: 10.1111/j.1758-2229.2008.00004.x.
18. 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(11): 584-591.
19. Randtke, S.J. (1988). Organic contaminant removal by coagulation and related processes combinations. *J. Am. Water Works Assoc.* 80: 40–56.
20. Rodrigues-Capitulo A, Tangorra M, Ocon C (2001). Use of benthic macroinvertebrates to assess the biological status of Pampean Streams in Argentina. *Ecología Acuática* 35: 109–119
21. Salas & Martino (2001). Metodologías simplificadas para la evaluación de eutroficación en lagos cálidos tropicales. Programa Regional CEPIS/HPE/OPS 1981-1990, Organización Panamericana de la Salud (OPS) - División de Salud y Ambiente Oficina Regional de la Organización Mundial de la Salud (OMS), p. 6.
22. Schindler D.W, Hecky R.E, Findlay D.L, Stainton M.P, Parker B.R, Paterson M.J, Beaty K.G, Lyng M.E & S. E. M. Kasian (2008). Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *PNAS* 11254–11258, doi: 10.1073/pnas.0805108105
23. Sosnovsky A. y Quirós R (2006). El estado trófico de pequeñas lagunas pampeanas, su relación con la hidrología y el uso de la tierra. *Ecología Austral* 16: 115-124
24. Thistleton J., T.-A. Berry, P. Pearce, S. A. Parsons (2002). Mechanisms of chemical phosphorus removal ii: Iron (III) Salts. *Trans I Chem E*, Vol. 80, Parte B, pps. 265 – 269.
25. Vilge-Ritter, A., Rose, J., Mason, 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