

## 08TCAm. DESEMPEÑO DE UN REACTOR DE BARROS ACTIVADOS CON PRECIPITACION SIMULTÁNEA DE FÓSFORO MEDIANTE CLORURO FÉRRICO. EFECTO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA CELULAR

CARAVELLI A.H.<sup>1</sup>, DE GREGORIO C.<sup>1</sup>, ZARITZKY N.E.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), CONICET - La Plata, Facultad de Ciencias Exactas - UNLP, 47 y 116 (1900) La Plata, Argentina. <sup>2</sup> Facultad de Ingeniería - UNLP, 48 y 115 (1900) La Plata, Argentina.  
alejandrocaravelli@hotmail.com

**Resumen:** El empleo de coagulantes metálicos como el cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) es una práctica muy difundida para la remoción de fósforo (P) de aguas residuales. En la precipitación simultánea, las sales metálicas pueden ser aplicadas en el tanque de aireación, empleándose el sedimentador secundario para separar el P precipitado. Diferentes factores afectan las propiedades de sedimentación de los flóculos formados. El objetivo del presente trabajo fue determinar el efecto del tiempo de residencia celular (TRC) sobre el desempeño de un reactor de barros activados (BA) a escala laboratorio operado con precipitación simultánea de P mediante  $\text{FeCl}_3$ . El reactor fue alimentado con un efluente modelo de la industria láctea y operado con una relación molar Fe:P = 1.5-1.9:1. El reactor operado con TRC de 21 días exhibió mejor desempeño respecto a aquel con TRC de 40 días. Un modelo matemático permitió estimar la concentración de sólidos suspendidos fijos del reactor en función del tiempo de aplicación de Fe. Dicho modelo permitiría monitorear sistemas de BA con precipitación simultánea de P.

### 1. Introducción:

El fósforo (P) presente en aguas residuales causa frecuentemente eutrofización de sistemas acuáticos, por lo tanto su descarga a cuerpos de agua receptores debe ser estrictamente controlada. La precipitación química es una práctica muy utilizada para la remoción de P de aguas de desecho. Los coagulantes pueden ser aplicados durante el tratamiento primario (pre-precipitación), secundario (precipitación simultánea) o terciario (post-precipitación) (Henze et al., 2002). La precipitación simultánea genera costos más bajos debido a que las sales metálicas pueden ser aplicadas en el tanque de aireación, empleándose el sedimentador secundario para separar el P precipitado. La remoción química de P por Fe(III) implica la precipitación de fosfato férrico e hidróxido férrico y posterior separación de partículas Fe-P por sedimentación. La separación de sólidos del agua de desecho tratada es un aspecto importante en la operación de sistemas de barros activados (BA). Diferentes condiciones operativas afectan las propiedades físicas de los flóculos, determinando sus propiedades de sedimentación. En sistemas de BA operados con precipitación simultánea de P mediante coagulantes metálicos, los factores más relevantes a tener en cuenta son: la concentración de cationes y el tiempo de retención de sólidos (TRS) en el sistema. Si bien ha sido muy estudiado el efecto de la concentración de Fe(III) sobre la estructura y tamaño de los flóculos así como sobre las propiedades de sedimentación de los barros y desempeño del sistema de tratamiento, hay escasa información acerca del efecto del TRS sobre la eficiencia de separación sólido – líquido en sistemas de BA con precipitación simultánea de P mediante coagulantes metálicos.

## 2. Objetivos:

Determinar el efecto del tiempo de residencia celular (TRC = 21 y 40 días) sobre el desempeño de un reactor de BA (escala laboratorio) operado con precipitación simultánea de P mediante cloruro férrico.

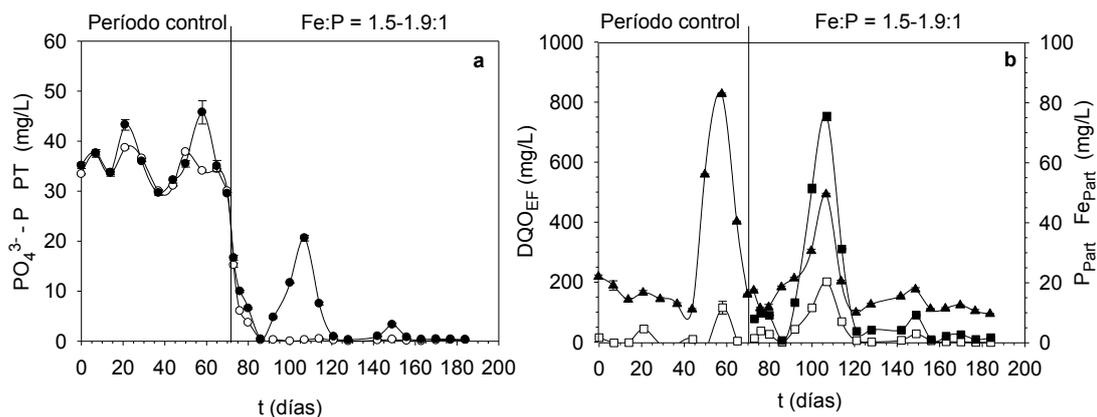
## 3. Materiales y Métodos:

Reactor continuo de BA: El reactor de mezcla completa estaba constituido por un tanque de aireación (2.8 L) y un clarificador (1 L) y fue operado bajo las siguientes condiciones: T = 17-21 °C, concentración de oxígeno disuelto en el tanque de aireación = 2-4 mg/L, tiempo de residencia hidráulico (TRH) del sistema = 63 horas, TRH en el sedimentador = 15 horas. Se empleó un agua residual modelo de la industria láctea: suero de queso 1.5 g/L como DQO; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.94 g/L; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.071 g/L; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.213 g/L; NaHCO<sub>3</sub> 1.0 g/L; la concentración de fósforo como ortofosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P) era 40.0 mgP/L y P total (PT) 45.5 mgP/L. El pH del agua residual fue ajustado a 7.0. El reactor fue inicialmente operado sin adición de FeCl<sub>3</sub> (Período control). Luego se dosificó FeCl<sub>3</sub> en forma continua utilizando una solución stock de FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O dando una relación molar Fe:P = 1.5-1.9:1 (Szabó et al., 2008). El sistema fue operado con dos TRC = 21 y 40 días.

Métodos analíticos: El reactor fue monitoreado mediante los siguientes parámetros: pH, sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos fijos (SSF) y sólidos suspendidos volátiles (SSV) en el tanque de aireación. Los SSF corresponden al contenido inorgánico (mineral) de los barros activados. En el efluente final (efluente secundario) se determinó: DQO, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P, PT, Fe total (Fe<sub>T</sub>) y Fe total soluble (Fe<sub>TS</sub>). Para determinar ortofosfato y Fe total soluble se centrifugaron 35 mL del efluente final y se filtró el sobrenadante (0.45 μm). La concentración de ortofosfato fue determinada por espectrofotometría (Método Hach N° 8114). PT fue convertido a ortofosfato por digestión ácida (Método Hach N° 8190) para luego aplicar el método empleado para ortofosfato. Fe<sub>T</sub> y Fe<sub>TS</sub> fueron determinados por espectrofotometría (Método Hach N° 8008). El tamaño de los flóculos fue determinado por análisis de imágenes de preparados microscópicos empleando el software Image-Pro Plus 6.0, siendo cuantificados mediante el parámetro Área (μm<sup>2</sup>).

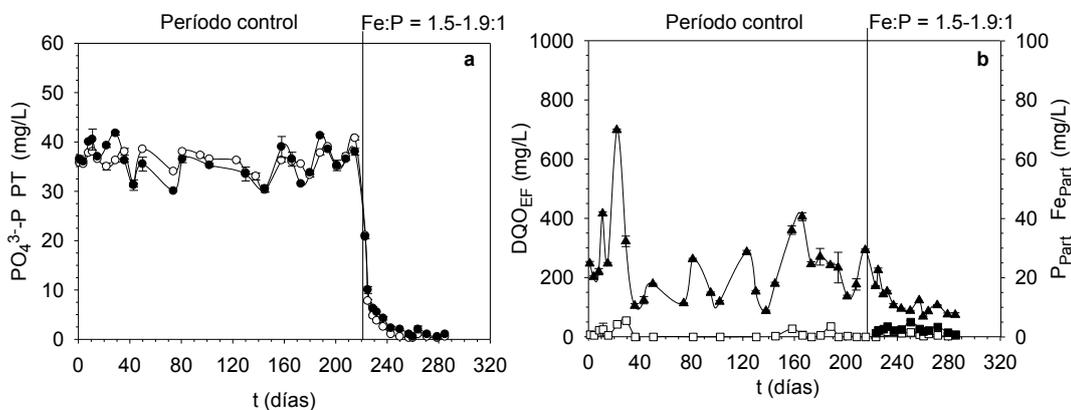
## 4. Resultados y Discusión:

Desempeño del reactor de BA con TRC de 40 días: Durante el período control sin adición de cloruro férrico (0-70 días), la planta exhibió un desempeño mediocre con concentraciones elevadas de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P, PT y DQO del efluente final. En el período 50-65 días tuvo lugar un episodio de bulking filamentoso severo, situación que causó pérdida de biomasa del reactor afectando la calidad del efluente final. Posteriormente, se aplicó una dosis Fe:P = 1.5-1.9:1, durante el período 71-184 días, logrando una remoción de ortofosfato > 98.5% luego de 15 días de tratamiento con Fe(III), resultando concentraciones residuales comprendidas entre 0.0 y 0.45 mgP/L (Fig. 1a). El ortofosfato fue removido mediante un proceso de precipitación dando lugar a la formación de complejos de hidroxifosfatos de Fe(III). No obstante, el efluente final presentó niveles elevados de PT, DQO, P<sub>part</sub> y Fe<sub>part</sub>. Se requirieron aproximadamente 48 días de tratamiento con Fe(III) para mejorar el funcionamiento de la planta, logrando concentraciones de PT, DQO, P<sub>part</sub> y Fe<sub>part</sub> comprendidas entre 0.3 y 3.3 mgP/L, 94 y 180 mgO<sub>2</sub>/L, 0.1 y 3.0 mgP/L, 1.0 y 9.2 mgFe/L respectivamente (120-184 días, Fig. 1).



**Figura 1:** Parámetros químicos en función del tiempo de operación del reactor de BA con TRC de 40 días. a) (○) Ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ , mg/L), (●) Fósforo total (PT, mg/L) del efluente final. b) (▲) DQO del efluente final ( $\text{DQO}_{\text{EF}}$ , mg/L); (□) P particulado ( $\text{P}_{\text{Part}}$ , mg/L), (■) Fe particulado ( $\text{Fe}_{\text{Part}}$ , mg/L) del efluente final

Desempeño del Reactor de Barros Activados con TRC de 21 días: Durante el período control sin adición de cloruro férrico (0-220 días) la planta exhibió un desempeño mediocre con concentraciones elevadas de  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ , PT y DQO del efluente final. Ocurrieron con frecuencia problemas de bulking filamentoso. La dosis  $\text{Fe:P} = 1.5\text{-}1.9:1$ , aplicada durante el período 221-290 días, logró una remoción de ortofosfato  $> 98\%$  luego de 20 días de tratamiento, resultando concentraciones residuales comprendidas entre 0.25 y 0.50 mgP/L (Fig. 2). Luego de aproximadamente 21 días, la planta presentó buen desempeño con concentraciones de PT, DQO,  $\text{P}_{\text{Part}}$  y  $\text{Fe}_{\text{Part}}$  comprendidas entre 0.2 y 2.0 mgP/L, 68 y 123  $\text{mgO}_2/\text{L}$ , 0.25 y 1.50 mgP/L y 0.75 y 5.0  $\text{mgFe}/\text{L}$  (242-290 días, Fig. 2).

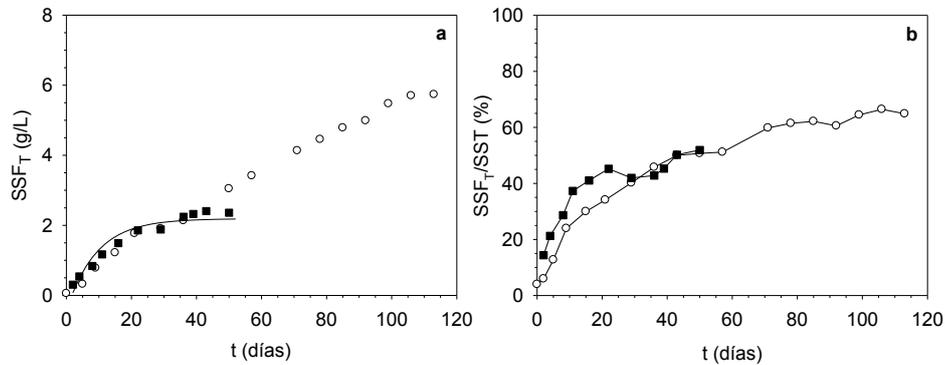


**Figura 2:** Parámetros químicos en función del tiempo de operación del reactor de BA con TRC de 21 días. a) (○) Ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ , mg/L), (●) Fósforo total (PT, mg/L) del efluente final. b) (▲) DQO del efluente final ( $\text{DQO}_{\text{EF}}$ , mg/L); (□) P particulado ( $\text{P}_{\text{Part}}$ , mg/L), (■) Fe particulado ( $\text{Fe}_{\text{Part}}$ , mg/L) del efluente final

El reactor operado con un TRC de 21 días presentó mejor desempeño y logró más rápidamente un funcionamiento estable respecto al sistema con un TRC de 40 días. A fin de poder explicar estos resultados se evaluó el contenido de sólidos suspendidos fijos totales ( $\text{SSF}_T = \text{SSF}$  del período control sin adición de  $\text{FeCl}_3 + \text{SSF}$  aportados por precipitados de hidroxifosfato férrico) y tamaño de los flóculos de cada sistema.

Concentración de sólidos suspendidos fijos y tamaño de flóculos de cada sistema: La adición de  $\text{FeCl}_3$  produjo un aumento de la concentración de  $\text{SSF}_T$ . Para TRC de 21 días, los  $\text{SSF}_T$  se incrementaron desde 0.3 g/L hasta alcanzar rápidamente un valor asintótico

(2.3-2.4 g/L), equivalente a una relación  $SSF_T:SST$  porcentual de 50-52%, luego de 1.8 TRC con Fe(III). Para TRC de 40 días, la concentración de  $SSF_T$  aumentó linealmente durante 105 días de tratamiento con Fe(III) (2.6 TRC), desde 0.2 g/L hasta un valor asintótico 5.6-5.8 g/L (relación  $SSF_T:SST = 61-66\%$ ) (Fig. 3). Los incrementos observados en ambos sistemas fueron significativos después de 5-7 días de iniciado el tratamiento con Fe(III). El incremento de la fracción inorgánica de los barros fue causado por la incorporación de hidroxifosfato férrico en los flóculos microbianos.



**Figura 3.** Sólidos suspendidos (SS) del reactor en función del tiempo de tratamiento con Fe(III). a) SS fijos totales ( $SSF_T$ , g/L). (—) Curva estimada mediante la Ec. (10). b) Relación porcentual  $SSF_T:SST$ . TRC = (■) 21 días, (○) 40 días

A priori cabría esperar que un prolongado TRC favorezca la tasa de acumulación de SS; no obstante, para TRC de 40 días la velocidad de acumulación de  $SSF_T$  fue más baja respecto al reactor con TRC de 21 días (Fig. 3). Esta situación fue causada por la pérdida de SS conteniendo Fe-P a través del efluente final durante los primeros 40-45 días de tratamiento con Fe(III) (reactor con TRC de 40 días, Fig. 1). Sobre la base de estos resultados, se sugiere que un TRC relativamente bajo (21 días) favorece la agregación de sólidos inertes a la biomasa reduciendo el tiempo de respuesta del sistema al coagulante aplicado. Además debe destacarse que un TRC prolongado ocasionó la acumulación de SST favoreciendo la generación de zonas anaeróbicas en el reactor. Asimismo, estas condiciones de TRC prolongado favorecieron la reducción de Fe(III), presente en los precipitados Fe-P, con el consecuente deterioro de la integridad de los flóculos. El grado de floculación en ambos reactores fue estudiado mediante la determinación del tamaño de los flóculos de BA a través de análisis de imágenes microscópicas. La adición de cloruro férrico causó un cambio gradual de la distribución de tamaños de los flóculos de grandes a pequeños. A lo largo del estudio se observó que el sistema operado con TRC prolongado presentó flóculos de menor tamaño respecto al reactor con TRC de 21 días. En el reactor con TRC de 40 días, luego de 2.8 TRC de tratamiento con Fe(III), el 45% de los flóculos presentó tamaño  $< 250 \mu m^2$  (equivalente a un diámetro  $< 18 \mu m$  si se asumen flóculos esféricos) y el 95% de los flóculos correspondió a un tamaño  $< 1000 \mu m^2$  (diámetro  $< 35 \mu m$ ). En el reactor con TRC de 21 días, para el mismo TRC con Fe(III), el porcentaje de flóculos fue: 22% y 78% respectivamente. Independientemente de las diferencias observadas entre ambos sistemas, el prolongado TRH en el sedimentador (15 hs) atenuó los problemas asociados a las malas propiedades de sedimentación de los microfloculos.

Modelado Matemático: Se propuso un modelo matemático para el reactor que presentó buen funcionamiento a lo largo del estudio experimental (Reactor con TRC de 21 días). La remoción de P implica la incorporación de fosfato en los SST y posterior separación de los mismos (Metcalf y Eddy, 2003). Considerando que el mecanismo de eliminación de

ortofosfato mediante Fe(III) implica la formación de precipitados de hidroxifosfato férrico, la concentración de SSF totales (SSF<sub>T</sub>) se puede expresar como:

$$SSF_T = SSF_o + SSF_{Fe-P} \quad (1)$$

SSF<sub>o</sub> = SSF iniciales (período control, g/L), SSF<sub>Fe-P</sub> = SSF aportados por precipitados de hidroxifosfato férrico que forman partículas (flóculos) (g/L).

La concentración de SSF<sub>Fe-P</sub> puede estimarse a partir del aporte de los iones Fe<sup>3+</sup>, fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) e hidróxido (OH<sup>1-</sup>), utilizando la relación estequiométrica Fe:PO<sub>4</sub>:OH del precipitado formado. Dicha relación fue calculada a partir de la relación molar Fe:P = 2.07:1 del precipitado y aplicando la fórmula generalizada para hidroxifosfato férrico Fe<sub>r</sub>PO<sub>4</sub>(OH)<sub>3r-3</sub>. La relación molar obtenida fue Fe<sub>2.07</sub>PO<sub>4</sub>(OH)<sub>3.21</sub>, que expresada en base a la masa corresponde a Fe (PO<sub>4</sub>)<sub>0.821</sub> (OH)<sub>0.472</sub>; por lo tanto la concentración de SSF<sub>Fe-P</sub> se puede expresar como:

$$SSF_{Fe-P} = Fe_p + 0.821 Fe_p + 0.472 Fe_p \quad (2)$$

Fe<sub>p</sub> = Fe particulado (g/L). El término 0.821 Fe<sub>p</sub> (g/L) corresponde a la masa provista por el ión fosfato de las partículas de hidroxifosfato férrico; 0.472 Fe<sub>p</sub> (g/L) corresponde a la masa provista por el ión hidróxido.

Reordenando la Ec. (2) y combinando con la Ec. (1) resulta la siguiente:

$$SSF_T = SSF_o + 2.29 Fe_p \quad (3)$$

Para el reactor se plantearon los siguientes balances de materia respecto a las concentraciones de Fe total soluble (Fe<sub>TS</sub>) y Fe particulado (Fe<sub>p</sub>):

$$V \frac{dFe_{TS}}{dt} = Q_o Fe_o - k_1 Fe_{TS} V - Q_E Fe_{TS} \quad (4)$$

$$V \frac{dFe_p}{dt} = k' Fe_{TS} V - Q_W Fe_p \quad (5)$$

V = volumen total del sistema (L); Fe<sub>TS</sub> = concentración de Fe total soluble (g/L); Q<sub>o</sub> = caudal influente del reactor (L/día) (caudal de alimentación del agua residual Q<sub>F</sub> + caudal de suministro de Fe(III) Q<sub>Fe</sub>); Fe<sub>o</sub> = concentración de Fe del caudal Q<sub>o</sub> (g/L); k<sub>1</sub> = constante de precipitación de Fe como complejos coloidales de hidroxifosfato férrico (día<sup>-1</sup>); Q<sub>E</sub> = caudal del efluente secundario o efluente final del sistema (L/día), que es coincidente al caudal influente del reactor ya que el mismo opera en forma continua con volumen constante; Fe<sub>p</sub> = concentración de Fe particulado (> 1.5 μm) del sistema (g/L); k' = constante de agregación global de Fe (día<sup>-1</sup>); Q<sub>W</sub> = caudal de purga de los barros (L/día). Las condiciones operativas fueron: Q<sub>o</sub> = 1.71 L/día, Q<sub>Fe</sub> = 0.27 L/día, Q<sub>F</sub> = 1.44 L/día, Fe<sub>o</sub> = 0.119 g/L, Q<sub>E</sub> = 1.71 L/día. Para TRC de 21 días, Q<sub>W</sub> fue 0.18 L/día.

El término Q<sub>o</sub> Fe<sub>o</sub> (g/día) de la Ec. (4) corresponde a la cantidad de ión férrico (soluble) que ingresa al reactor; el término k<sub>1</sub> Fe<sub>TS</sub> V (g/día) corresponde a la velocidad de formación de precipitados de Fe (complejo de hidroxifosfato férrico). El término Q<sub>E</sub> Fe<sub>TS</sub> (g/día) de la Ec. (4) corresponde a la cantidad de Fe total soluble que escapa del sistema a través del efluente final. El término k' Fe<sub>TS</sub> V (g/día) de la Ec. (5) corresponde a la velocidad de agregación de Fe que incluye la precipitación de Fe para formar complejos coloidales de hidroxifosfato férrico y su agregación en partículas de mayor tamaño mediante

coagulación/floculación. Los flóculos químicos que se forman son retenidos por las membranas de fibra de vidrio (1.5  $\mu\text{m}$ ) utilizadas para la determinación de SS. Esta fracción se acumula en el sistema por sedimentación en el clarificador. El término  $Q_W Fe_P$  (g/día) de la Ec. (5) corresponde a la cantidad de Fe particulado removido del sistema mediante la purga diaria de barros. A fin de simplificar el análisis se despreció el Fe particulado que escapa del sistema a través del efluente final.

En condiciones de estado estacionario, la Ec. (4) da lugar a la siguiente expresión:

$$Q_o Fe_o = k_1 Fe_{TS(E)} V + Q_E Fe_{TS(E)} \quad (6)$$

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

Reordenando la Ec. (6) y considerando que  $Q_E = Q_o$  puede estimarse la constante  $k_1$  mediante la siguiente expresión:

$$k_1 = \frac{Q_o (Fe_o - Fe_{TS(E)})}{Fe_{TS(E)} V} \quad (7)$$

A partir de los datos experimentales de  $Fe_{TS}$  se calculó un valor promedio que fue utilizado para estimar el valor de la constante  $k_1$  mediante la Ec. (7), resultando  $71.59 \text{ día}^{-1}$  para el reactor con TRC de 21 días.

Reordenando la Ec. (7), la concentración de Fe total soluble en estado estacionario se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$Fe_{TS(E)} = \frac{Q_o Fe_o}{k_1 V + Q_o} \quad (8)$$

Considerando que se alcanzaba rápidamente un estado cuasi-estacionario respecto a la concentración de  $Fe_{TS}$ , se combinó la Ec. (5) con la Ec. (8) y se integró, entre  $t = 0$  (estado inicial sin Fe(III)) y  $t$  (tiempo de exposición a Fe(III)), obteniéndose:

$$Fe_P = \frac{k' Q_o Fe_o V}{Q_W (k_1 V + Q_o)} \left( 1 - e^{-2.3 Q_W t / V} \right) \quad (9)$$

Combinando la Ec. (9) con la Ec. (3) y considerando que la concentración de  $SSF_T$  se incrementó de manera significativa después de 5-7 días de adición de Fe(III), resulta:

$$SSF_T = SSF_o + 2.29 \frac{k' Q_o Fe_o V}{Q_W (K_1 V + Q_o)} \left( 1 - e^{-2.3 Q_W (t-L) / V} \right) \quad (10)$$

siendo  $L$  = demora en la respuesta del sistema. El valor de  $k_1$  correspondió al previamente estimado mediante la Ec. (7).

Para el reactor con un TRC de 21 días, la Ec. (10) permitió estimar la concentración de  $SSF_T$  en función del tiempo de aplicación de Fe(III), considerando el caudal de purga de los barros y la cantidad de Fe que ingresa al reactor. Esta ecuación fue ajustada satisfactoriamente a los datos experimentales por regresión no lineal (Sigma Plot 10.0). Se determinaron los parámetros:  $k' = 53.87 \text{ día}^{-1}$  (D.S =  $2.41 \text{ día}^{-1}$ ) y  $L = 3.10 \text{ día}$  (D.S =  $0.64 \text{ día}$ ) (Fig. 3a). Puede observarse que el parámetro  $k_1$  resultó mayor al parámetro  $k'$ , debido

a que el primero corresponde a una constante de precipitación de Fe(III) mientras que el último es un coeficiente cinético de agregación de Fe que abarca la reacción de precipitación de Fe(III) así como los procesos más lentos de coagulación/floculación. El modelo propuesto no es aplicable al reactor operado con TRC de 40 días, debido a que en este caso, se produce una pérdida de Fe particulado a través del efluente final, situación que las ecuaciones propuestas no tienen en cuenta.

## **5. Conclusiones:**

El TRC resultó un parámetro importante a tener en cuenta en sistemas de BA con precipitación simultánea de P mediante sales metálicas. El reactor operado con un TRC de 21 días presentó buena floculación generando rápidamente un efluente final de mejor calidad respecto al sistema con un TRC de 40 días. El establecimiento de condiciones desfavorables para el proceso de floculación/coagulación en el reactor operado con TRC de 40 días podría explicar el desempeño mediocre del mismo durante la etapa inicial de tratamiento con FeCl<sub>3</sub> (1.2 TRC). Un modelo matemático representó adecuadamente la cinética de acumulación de SSF del reactor con TRC de 21 días. Se sugiere aplicar el modelo propuesto para monitorear el desempeño del sistema en estudio.

## **Reconocimientos:**

Los autores expresan su agradecimiento por el apoyo financiero al CONICET, a la UNLP y al ANCYPT, ARGENTINA.

## **6. Bibliografía:**

- Henze, M.; Harremoes, P.; Jansen, J.C.; Arvin, E. (2002). Wastewater Treatment. Biological and Chemical Processes, third ed. Springer-Verlag Heidelberg, Germany.
- Metcalf, Eddy (2003). Wastewater Engineering, Treatment and Reuse, fourth ed. McGraw-Hill, New York.
- Szabó, A.; Tackács, I.; Murthy, S.; Daigger, G.T.; Licskó, I.; Smith S. (2008). Significance of Design and Operational Variables in Chemical Phosphorus Removal. *Wat. Res.*, 80: 407-416.