

# Remoción de fósforo mediante cloruro férrico en sistemas batch. Efecto de la presencia de biomasa de lodos activados

>> Carolina De Gregorio, Alejandro H. Caravelli y Noemí E. Zaritzky

## RESUMEN

Las aguas residuales de las industrias lácteas contienen las tres formas de fósforo (P) comunes: ortofosfato, polifosfato y fósforo orgánico. La remoción de fósforo se realiza comúnmente mediante precipitación química y/o aplicando métodos biológicos. La remoción química de P requiere la aplicación de coagulantes metálicos en el tratamiento primario (pre-precipitación) tratamiento secundario (precipitación simultánea) o tratamiento terciario (post-precipitación). El proceso de remoción química de P es complejo y escasamente comprendido. Para el caso de las sales de Fe (III) consiste probablemente de los siguientes mecanismos: precipitación de fosfato férrico, hidróxido férrico y complejos oxihidroxifosfato de hierro, adsorción de fosfato sobre hidróxido férrico, así como fenómenos de coagulación y floculación. El objetivo de la remoción química es convertir todas las formas de fósforo soluble y coloidal, en agregados o partículas de fácil separación por filtración o sedimentación. En sistemas con precipitación simultánea de P, la presencia de bacterias podría afectar negativamente la eficiencia de remoción de fósforo soluble. No obstante, la biomasa podría favorecer la separación de los precipitados o complejos conteniendo Fe-P. El objetivo del presente trabajo fue estudiar el efecto de la presencia y concentración de biomasa sobre la remoción química de ortofosfato y P total, mediante adición de cloruro férrico, bajo diferentes condiciones de pH y tiempo de sedimentación. Para ello, se realizaron ensayos tipo batch a temperatura ambiente en solución buffer fosfato y sistema modelo de licor mixto de lodos activados. Las relaciones molares iniciales  $Fe_0:P_0$  estuvieron comprendidas entre 1,7:1 y 2,3:1. Las mezclas fueron sometidas a agitación (50-60 rpm) durante 30 min. Durante todo este período, el pH de la mezcla se mantuvo constante (pH=5,0 - 8,0). Posteriormente, se estableció un período de sedimentación entre 2 a 18 h. La precipitación de ortofosfato fue más eficiente a valores de pH entre 5,0 y 7,0. La presencia de biomasa mejoró la remoción de P, por sedimentación de los complejos químicos formados durante la precipitación de ortofosfato, fundamentalmente, para condiciones de pH entre 7,0 y 8,0. La condición óptima para la remoción de fósforo comprende un rango de pH 5,0-6,0 y con tiempos de sedimen-

tación de 2 h. En el licor mixto de lodos activados, el aumento en la concentración de biomasa no causó diferencias notorias en la remoción de fósforo a valores de pH bajos (5,0). A pH=8,0, la presencia de altas concentraciones de biomasa mejoró la remoción de P total de manera significativa.

## INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales de las industrias lácteas contienen las tres formas de fósforo (P) comunes: ortofosfato, polifosfato y fósforo orgánico (Brown y col., 1979) derivados de la leche o subproductos que se derraman durante el proceso productivo, emulsificantes así como productos químicos empleados en la limpieza de los equipos industriales. Dentro de los productos de limpieza es muy común el uso de ácido fosfórico, usualmente combinado con ácido nítrico, resultando efluentes con altos niveles de fósforo (Danalewich y col., 1998). La legislación ambiental de la Provincia de Buenos Aires (Resolución N° 336/2003 Anexo 2) Argentina, establece como límite de descarga admisible de fósforo total a conductos pluviales y cuerpos de agua superficiales, un valor  $\leq 1$  mg/L.

La remoción de fósforo se realiza comúnmente mediante precipitación química y/o aplicando métodos biológicos, como el proceso EBPR (*enhanced biological phosphorus removal*). Pero como este último proceso es inestable (Thomas y col., 2003) es necesario el uso adecuado de coagulantes químicos para cumplir con los límites estrictos de descarga.

El proceso de remoción química de P es complejo y escasamente comprendido. Para el caso de las sales de Fe (III) consiste probablemente de los siguientes mecanismos: precipitación de fosfato férrico, hidróxido férrico y complejos oxihidroxifosfato de hierro, adsorción de fosfato sobre hidróxido férrico, así como fenómenos de coagulación y floculación. La adición de sales de Fe al agua para la remoción de fosfato, da lugar a la formación de complejos intermedios con carga positiva que promueven los procesos de coagulación (Takács y col., 2006). También se ha propuesto que el proceso de remoción de fosfato ocurre a través del intercambio aniónico entre iones hidróxido y fosfato (Rabinowitz y Marais, 1980).

De manera simplificada, el  $Fe^{3+}$  reacciona con ortofosfato para formar fosfato férrico, con una relación Fe:P en base molar de 1:1. Sin embargo, en aplicaciones prácticas de precipitación de ortofosfato, se requieren mayores relaciones Fe:P que las indicadas por estequiometría. Esto se debe no

## > Palabras clave

Remoción de fósforo, fósforo, lodos activados, biomasa, cloruro férrico

solamente a la formación de hidróxidos de hierro, por reacciones competitivas, sino también, a reacciones de desestabilización de coloides, como fosfato férrico, compuestos orgánicos y/o microorganismos (Jenkins, 1971).

El objetivo de la remoción química es convertir todas las formas de fósforo soluble y coloidal en agregados o partículas de fácil separación por filtración o sedimentación (Takács y col., 2006). La remoción de P se realiza en el tratamiento primario (pre-precipitación) tratamiento secundario (precipitación simultánea) o tratamiento terciario (post-precipitación) (De Haas y col., 2000).

Los parámetros más importantes que deben tenerse en cuenta en el proceso de remoción de P son: relación molar Fe:P, pH, agitación y características físico-químicas del agua a ser tratada (Szabó y col., 2008). En la preprecipitación de fósforo, el material orgánico disuelto y particulado presente en el agua de desecho, afecta negativamente la eficiencia de remoción de fósforo soluble (Szabó y col., 2008). Podría esperarse que en sistemas con precipitación simultánea, la presencia de bacterias, productos metabólicos y polímeros extracelulares, ocasione un efecto similar sobre la precipitación de ortofosfato. No obstante, en estos últimos sistemas, la biomasa podría favorecer la separación de los precipitados o complejos conteniendo Fe-P, como ha sido propuesto en trabajos previos (He y col., 1996).

## OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo fueron:

- Estudiar el efecto de la presencia de biomasa sobre la precipitación de ortofosfato mediante la adición de cloruro férrico, en sistemas batch bajo diferentes condiciones de pH.
- Evaluar el efecto de la presencia y concentración de biomasa sobre las propiedades de sedimentación de los complejos químicos formados durante la precipitación de ortofosfato.
- Determinar las condiciones óptimas de remoción de P respecto a condiciones de pH, tiempo de sedimentación y concentración de biomasa.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Reactor de lodos activados

La biomasa de lodos activados se obtuvo de un reactor aerobio a escala laboratorio constituido por un tanque de aireación (2,8 L) acoplado a un sedimentador (1 L). El biorreactor fue operado con régimen hidráulico de flujo continuo (tiempo de residencia hidráulico=29 h) con reciclo parcial de biomasa (tiempo de residencia celular=21 d). El reactor fue alimentado con un agua residual modelo de la industria láctea: suero de queso 1,5 g/L como DQO; sulfato de amonio 0,94 g/L;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,071 g/L;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,213 g/L;  $\text{NaHCO}_3$  1 g/L. El pH del agua residual fue ajustado a 7,0 con HCl. La concentración de biomasa fue expresada como sólidos suspendidos totales (SST).

### Ensayos de precipitación de ortofosfato y remoción de compuestos Fe-P formados

Se estudió la remoción de ortofosfato utilizando cloruro férrico en solución buffer fosfato (BF) y en un sistema modelo de licor mixto de lodos activados (LMLA) con concentración de biomasa comprendida entre 3 y 10 g/L.

La solución buffer fosfato contenía  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,071 g/L,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,213 g/L,  $\text{NaHCO}_3$  1 g/L. El sistema de licor mixto fue obtenido lavando los lodos provenientes del biorreactor y resuspendiéndolos en la solución buffer descripta. El lavado se realizó para eliminar productos metabólicos y restos celulares que podrían provenir de la planta e interferir en el proceso de remoción de fósforo.

Se realizaron ensayos tipo batch a temperatura ambiente y diferentes condiciones de pH (5,0-8,0). Para ello se utilizaron reactores de vidrio de 500 mL y con volumen de 300 mL de la solución BF o sistema modelo de LMLA. La concentración de ortofosfato inicial estuvo comprendida entre 36 y 47 mg/L. A los reactores de vidrio conteniendo 300 mL de la solución BF o del sistema modelo de LMLA, se agregaron 11,2 mL de una solución stock de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (20 g/L, 0,074M) y se ajustaba inmediatamente el pH (5,0-8,0). Las relaciones molares iniciales  $\text{Fe}_0:\text{P}_0$  estuvieron comprendidas entre 1,7:1 y 2,3:1. Las mezclas fueron sometidas a agitación (50-60 rpm) durante 30 min, durante todo este período el pH de la mezcla se mantuvo constante (pH=5,0-8,0) por adición de HCl o NaOH a partir de soluciones stock (1 M). Posteriormente se detuvo la agitación y se estableció un período de sedimentación entre 2 a 18 h. Todos los ensayos se realizaron por duplicado.

### Análisis químico

El sobrenadante resultante fue centrifugado (13.000 rpm, 10 min) y filtrado con membranas de 0,45  $\mu\text{m}$  (HA, Millipore) determinándose finalmente, las concentraciones de ortofosfato y Fe total soluble para todas las condiciones ensayadas. Las concentraciones de ortofosfato, Fe total y Fe total soluble se determinaron por colorimetría (Métodos Hach N° 8114 y 8008, adaptados de Métodos Estándar).

Para determinar la concentración de fósforo total se tomaron 25 mL del sobrenadante, se le agregó ácido sulfúrico, persulfato de potasio y se lo sometió a ebullición incipiente durante 30 minutos. Posteriormente se utilizó el mismo método colorimétrico empleado para determinar ortofosfato (Métodos Hach N° 8114).

## RESULTADOS

### Precipitación de ortofosfato. Efecto de la presencia de biomasa

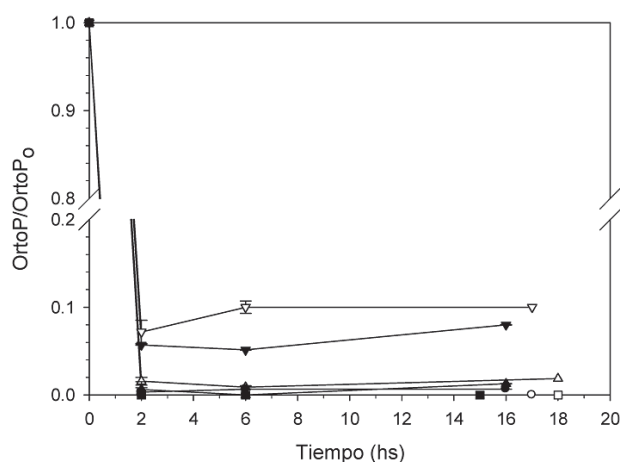
La **Figura 1** presenta el cociente entre la concentración de ortofosfato a tiempo t y la concentración de ortofosfato inicial en función del tiempo de sedimentación, para los ensayos realizados en sistema modelo LMLA (3 g SST/L) y BF a diferentes condiciones de pH (5,0-8,0). En ambos sistemas, la precipitación de ortofosfato fue superior al 98 % para valores de pH comprendidos entre 5,0 y 7,0. La eficiencia disminuyó al

90-94 % para un valor de pH=8,0. Estos resultados se corresponden con los informados por otros autores, con máxima eficiencia de precipitación de fosfato a valores de pH comprendidos entre 5,0 y 7,0 (Szabó y col., 2008).

Para los sistemas estudiados (BF y LMLA) la concentración de ortofosfato, expresada en relación al valor inicial, no cambió significativamente a medida que se aumentaba el tiempo de sedimentación desde 2 hasta 18 h (Figura 1). De esta manera, se descarta la ocurrencia de fenómenos de adsorción de ortofosfato sobre los flóculos o agregados formados, para tiempos de sedimentación prolongados.

La presencia de biomasa no afectó significativamente la precipitación de ortofosfato para condiciones de pH entre 5,0 y 6,0 (Figura 1). Debe destacarse que en este rango de pH, las concentraciones registradas de ortofosfato residual estuvieron cercanas al límite de detección del método colorimétrico utilizado (0,1 mg/L). A pH=7,0 y de forma más evidente, a pH=8,0, la presencia de biomasa mejoró la precipitación de ortofosfato. Debe considerarse que a valores de pH superiores a 6,5 tiene lugar el proceso de coagulación por barrido mediante formación de flóculos o agregados de hidróxido metálico. Las partículas coloidales se unen electrostáticamente a los flóculos químicos y los contaminantes solubles orgánicos e inorgánicos resultan adsorbidos a los mismos (Metcalf y Eddy, 2003; Rattanakawin, 2005). En el presente trabajo se observó que la presencia de biomasa favoreció los procesos de coagulación/floculación por formación de flóculos de mayor tamaño, facilitando probablemente, la retención de iones fosfato (mediante procesos de adsorción, complejación y/o intercambio iónico) así como coloides conteniendo Fe-P.

La remoción de fósforo implica procesos de precipitación, coagulación/floculación y una etapa de separación de los



**Figura 1. Cociente entre la concentración de ortofosfato (OrtoP) y ortofosfato inicial (OrtoP<sub>0</sub>) en función del tiempo de sedimentación (h) para diferentes condiciones de pH Solución BF: (O) pH=5,0, (□) pH=6,0, (Δ) pH=7,0, (▽) pH=8,0. Sistema modelo de LMLA (3 g SST/L): (●) pH=5,0, (■) pH=6,0, (▲) pH=7,0, (▼) pH=8,0. Relación Fe<sub>0</sub>: P<sub>0</sub> 1,7-2,3:1. Desvío estándar indicado por barras.**

flóculos formados del agua de desecho tratada por filtración o sedimentación. Por esta razón, se evaluó el proceso de separación sólido-líquido considerando el tiempo de sedimentación, la concentración de biomasa y el pH.

### Efecto de la presencia de biomasa sobre la remoción de precipitados conteniendo Fe-P mediante sedimentación

En sistema buffer fosfato, el P total (muestras no filtradas) expresado en relación al valor inicial, disminuyó a medida que se incrementaba el tiempo de sedimentación hasta 6 h para las diferentes condiciones de pH estudiadas. En el licor mixto de lodos activados, el P total disminuyó progresivamente hasta el final de los ensayos (Figura 2).

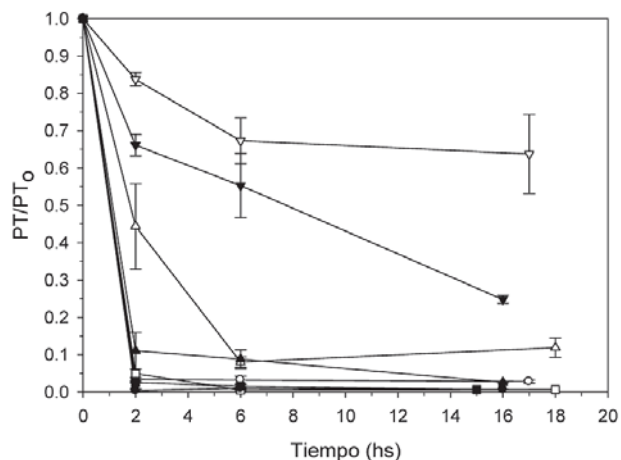
En condiciones de pH comprendidas entre 5,0 y 6,0, la eficiencia de remoción de P total fue superior al 95 % para 2 h de sedimentación, tanto en ausencia (sistema BF) como en presencia de biomasa (sistema LMLA). Incrementando el tiempo de sedimentación, se logró una ligera mejora en la eficiencia del proceso (Figura 2).

La biomasa afectó ligeramente la remoción de P total a bajos valores de pH (5,0-6,0). A pH 5,0, la remoción se incrementó del 97 % (sistema BF) hasta el 99 % (sistema LMLA) para 2 h de sedimentación. No obstante, favoreció notoriamente este proceso a pH superiores. A pH 7,0, en licor mixto, se logró una remoción de P total cercana al 90 % luego de 2 h de sedimentación. En sistema buffer fosfato, la remoción fue tan sólo del 55 %, aproximadamente (Figura 2). De esta manera, la presencia de biomasa permitió reducir el tiempo de sedimentación necesario para alcanzar una determinada eficiencia del proceso.

A fin de analizar el efecto de la presencia de biomasa sobre el proceso de remoción de P, se determinó la concentración de P particulado (P<sub>part</sub>) para los diferentes ensayos. Considerando que el fósforo total soluble (P total medido en solución) fue equivalente a la concentración registrada de ortofosfato, se determinó la concentración de P<sub>part</sub> a partir de la diferencia entre P total (muestra sin filtrar) y ortofosfato. De manera similar, la concentración de Fe particulado (Fe<sub>part</sub>) correspondió a la diferencia entre Fe total y Fe total soluble. En sistema BF, el P particulado correspondió al P combinado con Fe, es decir, precipitados conteniendo Fe-P. En el sistema LMLA, el P particulado incluiría estrictamente precipitados Fe-P, así como formas de P orgánico aportado por la biomasa o restos celulares.

La Figura 3 presenta la concentración de P particulado y Fe particulado en función del tiempo de sedimentación para los diferentes ensayos realizados en sistemas BF y LMLA. Las curvas correspondientes a P<sub>part</sub> son similares a las observadas para P total y se corresponden, a su vez, con aquellas de Fe<sub>part</sub> para las diferentes condiciones ensayadas (pH=5,0-8,0). La mayor parte del P total correspondió a la fracción particulada para los diferentes ensayos realizados, debido a la alta eficiencia de remoción de fósforo soluble.

Como se ha indicado, los precipitados Fe-P forman agregados o flóculos, mediante procesos de coagulación/flocula-



**Figura 2. Cociente entre fósforo total (PT) y fósforo total inicial ( $PT_0$ ) en función del tiempo de sedimentación (h) para diferentes condiciones de pH. Solución BF: (○) pH=5,0, (□) pH=6,0, (△) pH=7,0, (▽) pH=8,0. Sistema modelo de LMLA (3 g SST/L): (●) pH=5,0, (■) pH=6,0, (▲) pH=7,0, (▼) pH=8,0. Relación  $Fe_0:P_0$  1,7-2,3:1. Desvío estándar indicado por barras**

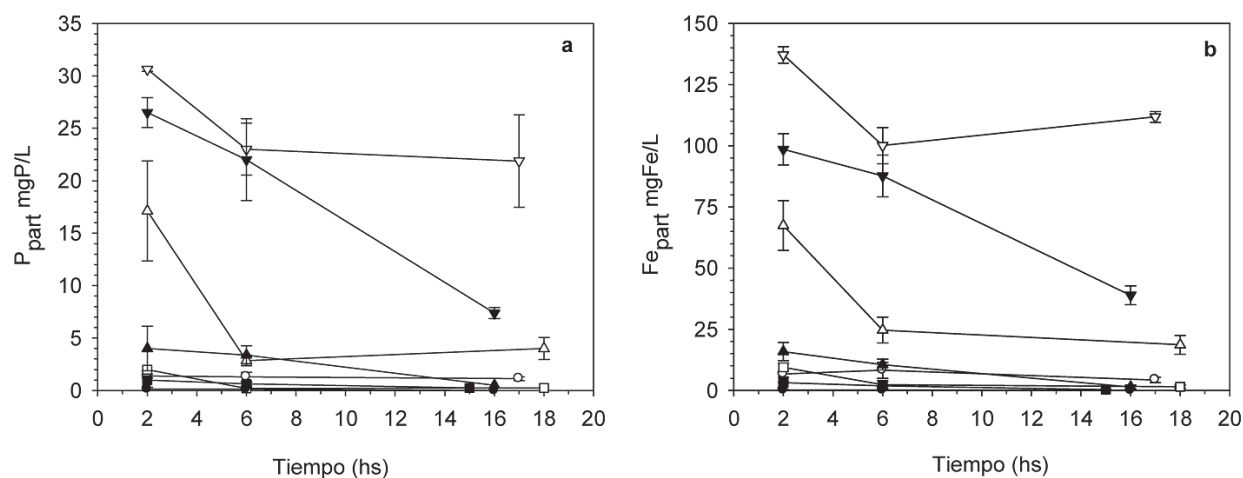
ción, que son removidos del sistema por sedimentación. Diferentes autores postulan que el fosfato es incorporado a la estructura de coloides de hidróxido férrico mediante mecanismos de co-deposición de fosfato férrico, co-precipitación de fosfato en la estructura de oxihidróxidos de Fe (OHF) en formación y adsorción de fosfato sobre OHF pre-formado (Smith y col., 2008). Estos procesos modifican la estructura tipo cadena ramificada de los coloides de hidróxido férrico amorfo, con tamaño de nanopartículas primarias comprendidas entre 1 y 4 nm, conduciendo a la formación de agregados relativamente grandes, con tamaños entre 30-60 nm (He y col., 1996).

De manera similar a lo observado para P total, la eficiencia de

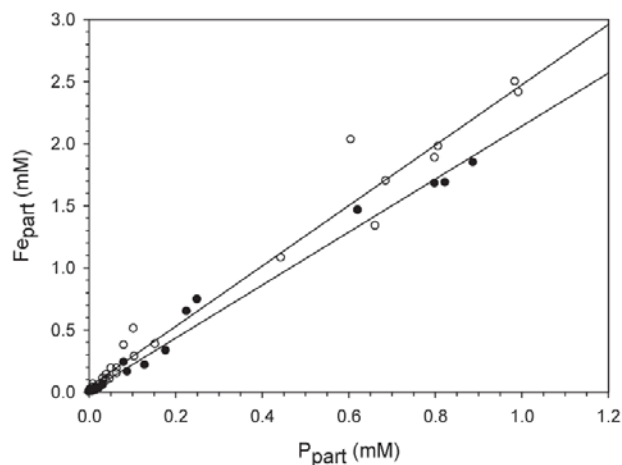
remoción de P particulado fue mayor para condiciones de pH comprendidas entre 5,0 y 6,0, tanto en ausencia como presencia de biomasa (**Figura 3**). Para condiciones de pH inferiores a 7,0, los productos de la hidrólisis de Fe y los complejos oxihidroxifosfato de Fe presentan carga positiva (Szabó y col., 2008) lo cual favorecería la adsorción de fosfato. En tales condiciones, puede postularse que la desestabilización de coloides por neutralización de carga, constituye el principal mecanismo de coagulación, conduciendo a la formación de flocúlos o agregados conteniendo Fe-P, susceptibles de ser removidos por sedimentación. El efecto de la presencia de biomasa debe evaluarse teniendo en cuenta que las bacterias presentan típicamente carga superficial negativa (Appenzeller y col., 2002). En los ensayos con pH relativamente bajo (5,0-6,0) la biomasa habría favorecido el mecanismo de desestabilización de coloides con carga positiva, dando lugar a la formación de flocúlos de mayor tamaño y por lo tanto, con mejores propiedades de sedimentación.

Hay vasta información que indica que la presencia de biomasa favorece la separación de partículas coloidales conteniendo Fe o Fe-P. Ha sido demostrado que la precipitación de OHF es facilitada por la presencia de bacterias (Warren y Ferris, 1998). Los polímeros extracelulares bacterianos actúan como sumideros de iones metálicos en lodos activados (Brown y Lester, 1979). Probablemente, la mayoría de las especies catiónicas de Fe se unen fuertemente a grupos con carga negativa de los biopolímeros (Deneux-Mustin y col., 2001). He y col. (1996) sugieren que la mayoría de las partículas que contienen Fe-P son atrapadas por fibrillas biológicas u otros componentes orgánicos extracelulares, mientras que otras se adhieren directamente a la superficie de las células.

En el presente trabajo, para condiciones de pH entre 7,0 y 8,0, la eficiencia de remoción de P particulado y en consecuencia, de P total disminuyó notoriamente (**Figuras 2, 3**). Cabe destacar que a medida que aumenta el pH, se favorece



**Figura 3. Fósforo y hierro particulado en función del tiempo de sedimentación (h). a) Fósforo particulado ( $P_{part}$ ) b) Hierro particulado ( $Fe_{part}$ ). Solución BF: (○) pH=5,0, (□) pH=6,0, (△) pH=7,0, (▽) pH=8,0. Sistema modelo de LMLA (3 g SST/L): (●) pH=5,0, (■) pH=6,0, (▲) pH=7,0, (▼) pH=8,0. Relación  $Fe_0:P_0$  1,7-2,3:1. Desvío estándar indicado por barras**



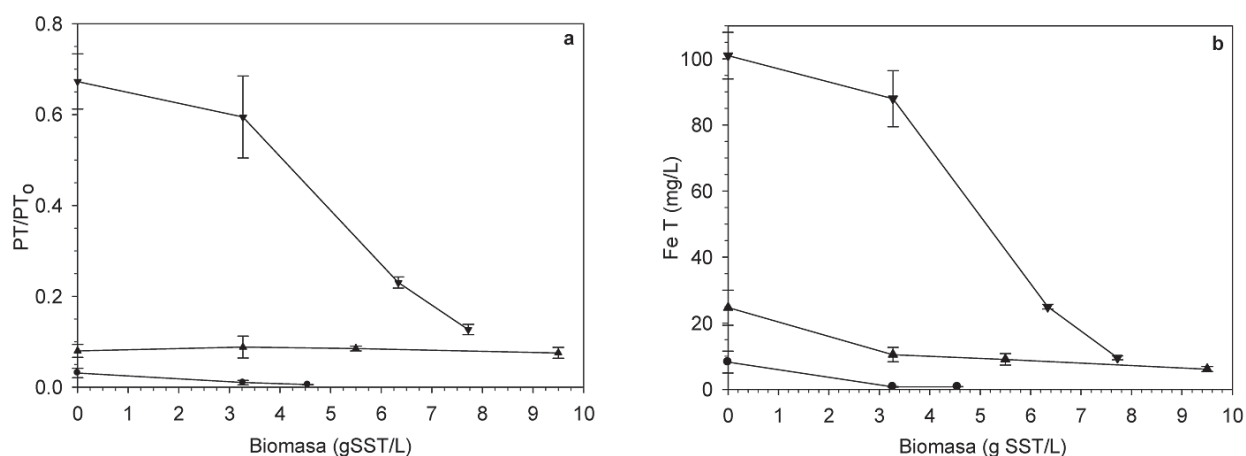
**Figura 4. Hierro particulado ( $Fe_{part}$ , mM) en función del fósforo particulado ( $P_{part}$ , mM) del sobrenadante luego de diferentes tiempos de sedimentación (2-18 h) y condiciones de pH (5,0-8,0). (O): Solución BF; (●) Sistema modelo de LMLA (3 g SST/L). Relación  $Fe_0:P_0$  1,7-2,3:1. (—) Regresión lineal**

cen las reacciones de hidrólisis de Fe (Thistleton y col., 2002). Para condiciones de pH alcalino (7,0-10,0) la superficie del hidróxido de Fe se carga más negativamente, favoreciéndose la formación de complejos de hidróxido de Fe soluble,  $Fe(OH)_4$  (Szabó y col., 2008). En dicho rango de pH, las reacciones de hidrólisis de Fe darían lugar, probablemente, a la formación de complejos coloidales de estructura similar a la característica de los coloides de hidróxido férrico amorfo. En estas condiciones, como se ha indicado previamente, tiene lugar el proceso de coagulación por barrido reteniendo iones fosfato y coloides Fe-P. Cabe destacar, que es poco probable que ocurra la desestabilización de coloides por neutralización de carga. En estudios realizados en

sistemas de distribución de agua potable con problemas de corrosión, se ha propuesto que aún cuando las interacciones electrostáticas son desfavorables al proceso de adhesión o unión de bacterias a partículas de OHF (con carga superficial negativa por adsorción de iones fosfato) pueden tener lugar otras fuerzas como hidrofobicidad, interacciones ácido-base, interacciones estéricas, etc., que favorecen la adhesión de bacterias a la superficie de tuberías corroídas (Appenzeller y col., 2002). En el presente trabajo, estos factores podrían desempeñar un rol importante en la retención de fosfatos y coloides Fe-P en los flóculos en formación, bajo condiciones de pH comprendidas entre 7,0 y 8,0.

En sistemas LMLA, como se ha comentado previamente, la presencia de biomasa habría favorecido la formación de flóculos de mayor tamaño y probablemente, de mayor densidad por la incorporación de precipitados conteniendo Fe:P (pH=7,0-8,0). Esto facilitaría la separación conjunta de la biomasa y los precipitados conteniendo Fe-P por sedimentación gravitacional. La velocidad de sedimentación inicial (0-2 h) resultó marcadamente incrementada, para luego mantenerse constante a tiempos prolongados (Figuras 2, 3).

A fin de caracterizar el material particulado de los sistemas BF y LMLA, se determinó una relación Fe:P (M/M) global para cada sistema, a partir de los resultados obtenidos a diferentes condiciones de pH (5,0-8,0) y tiempos de sedimentación (2-18 h). En la Figura 4 se presenta la concentración de  $Fe_{part}$  en función de  $P_{part}$ , determinándose por análisis de regresión lineal (Sigma Plot 10,0) una relación Fe:P (M/M) de 2,43 para el sistema BF ( $r^2=0,973$ ) y 2,13 para el LMLA ( $r^2=0,987$ ). La menor relación Fe:P determinada para este último sistema puede deberse, en términos generales, a una mayor eficiencia del proceso de precipitación de ortofosfato o, con mayor probabilidad, a la presencia de P en los flóculos aportado por la biomasa microbiana. Independientemente de las diferencias en la relación Fe:P del material



**Figura 5. Efecto de la concentración de biomasa (g SST/L) sobre la remoción de fósforo total (PT) y Fe total (FeT) para diferentes condiciones de pH. (●) pH=5,0, (▲) pH=7,0, (▼) pH=8,0. a) Cociente entre la concentración de fósforo total (PT) y fósforo total inicial ( $PT_0$ ). b) Hierro total (FeT, mg/L). Tiempo de sedimentación=6 h. Relación  $Fe_0:P_0$  1,7-2,3:1. Desvío estándar indicado por barras**



particulado entre ambos sistemas, la eficiencia global del proceso de remoción de P total, dependió principalmente del tiempo de sedimentación y de las propiedades de sedimentación del material floculado. Estas últimas dependieron, a su vez, de la presencia de biomasa y del pH durante el tratamiento de coagulación/floculación.

Efecto de la concentración de biomasa sobre la remoción de precipitados Fe-P mediante sedimentación

En la **Figura 5a** se presenta el cociente entre el fósforo total (PT) del sobrenadante del sistema y el fósforo total inicial ( $PT_0$ ) en función de la concentración de biomasa. A pH=5,0,  $PT/PT_0$  descendió hasta valores cercanos a cero a medida que aumentaba la concentración de biomasa. A pH=7,0,  $PT/PT_0$  se mantuvo constante. A un valor de pH=8,0, el efecto de la concentración de biomasa sobre la remoción de PT fue muy importante.

Para el hierro total (FeT) en función de la concentración de biomasa (**Fig. 5b**) se obtuvieron curvas. A pH=5,0, se observa que el FeT disminuyó con el incremento de la biomasa desde 0 hasta 3 g SST/L, a mayor concentración de biomasa, se mantuvo constante. A pH=7,0 se observa que el FeT disminuyó con el incremento de biomasa, inicialmente de manera notoria y luego, más lentamente. A pH=8,0, en ausencia de biomasa y luego de 30 minutos de sedimentación, el sobrenadante presentó niveles de FeT elevados (100 mg/L). A medida que se incrementó la concentración de biomasa, el FeT disminuyó notoriamente hasta un valor cercano a 10 mg/L para 7,9 g SST/L (**Figura 5b**).

Sobre la base de los resultados encontrados, se sugiere la remoción química de fósforo por precipitación simultánea bajo condiciones de pH comprendidas entre 5,0 y 6,0. Concentraciones de biomasa relativamente altas (>7 mg SST/L) permiten mejorar significativamente la eficiencia del proceso y fundamentalmente, reducir la descarga de precipitados conteniendo Fe-P a cuerpos de agua receptores cuando las condiciones de pH no son las óptimas (7,0-8,0). En sistemas sin control automático de pH, se recomiendan tiempos de sedimentación prolongados (>6 h).

## CONCLUSIONES

- La precipitación de ortofosfato fue más eficiente a valores de pH entre 5,0 y 7,0 que a pH mayores.
- La presencia de biomasa mejoró la remoción de P, por sedimentación de los complejos químicos formados durante la precipitación de ortofosfato, fundamentalmente, para condiciones de pH entre 7,0 y 8,0.
- La condición óptima para la remoción de fósforo, comprende un rango de pH 5,0-6,0 y con tiempos de sedimentación de 2 h
- En el licor mixto de lodos activados, el aumento en la concentración de biomasa no causó diferencias notorias en la remoción de fósforo a valores de pH bajos (5,0). A pH=8,0, la presencia de altas concentraciones de biomasa mejoró la remoción de P total de manera significativa.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Appenzeller B.M.R., Duval Y.B., Thomas F., Block J.-C. (2002). Influence of phosphate on bacterial adhesion onto iron oxyhydroxide in drinking water. *Environmental science technology* 36 (4) 646-652.
- [2] Brown M.J., Lester J.N. (1979). Metal removal in activated sludge: the role of bacterial extracellular polymers. *Water Res.* 13 (9) 817-837.
- [3] Brown H.B., Pico R.F. (1979). Characterization and treatment of dairy wastes in the municipal treatment system. 34th Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, IN. pp. 326-334.
- [4] Danalewich J.R., Papagiannis T.G., Belyea R.L., Tumbleson M.E., Raskin L. (1998). Characterization of dairy waste streams current treatment practices, and potential for biological nutrient removal. *Wat. Res.* 32 (12) 3555-3568.
- [5] De Haas D.W., Wentzel M.C., Ekama G.A. (2000). The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess phosphate removal. Part 1: Literature review. *Water SA* 26 (4) 439-452.
- [6] Deneux-Mustin S., Lartigues B.S., Villemin G., Thomas F., Yvon J., Berrillon J.L., Snidaro D. (2001). Ferric chloride and lime conditioning of activated sludges: An electron microscopic study on resin-embedded samples. *Water Research* 35 (12) 3018-3024.
- [7] He Q.H., Leppard G.G., Paige C.R., Snodgrass W.J. (1996). Transmission electron microscopy of a phosphate effect on the colloidal structure of iron hydroxide. *Water Research* 30 (6) 1345-1352.
- [8] Metcalf, Eddy (2003). *Wastewater engineering: treatment and reuse* (Fourth Ed.) McGraw-Hill.
- [9] Rabinowitz B., Marais GvR (1980). Chemical and biological phosphorus removal in the activated sludge process. Research Report No. W32, Univ. of Cape Town, Dept. of Civil Eng., March 1980.
- [10] Rattanakawin C. (2005). Aggregate size distributions in sweep flocculation. *Songklanakarín J. Sci. Technol.* 27 (5) 1095-1101.
- [11] Smith, S., Takács, I., Murthy, S., Daigger, G.T., Szabó, A. (2008). Phosphate complexation model and its implications for chemical phosphorus removal. *Water Environment Research* 80 (5) 428-438.
- [12] Szabó A., Takács I., Murthy S., Daigger, G.T., Licskó I., Smith S. (2008). Significance of design and operational variables in chemical phosphorus removal. *Wat. Res.* 80 (5) 407-416.
- [13] Takács I., Murthy S., Smith S., Mc Grath M. (2006). Chemical phosphorus removal to extremely low levels: experience of two plants in the Washington, DC area. *Water Science and Technology* 53 (12) 21-28.
- [14] Thomas M., Wright P., Blackall L., Urbain V., Keller J. (2003). Optimization of Noosa BNR plant of improve performance and reduce operating costs. *Water Sci. Technol.* 47 (12) 141-148.
- [15] Thistleton J., Berry T.-A., Pearce P., Parsons S.A. (2002). Mechanisms of chemical phosphorus removal II. Iron (III) salts. *Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B.* 80 (5) 265-269.
- [16] Warren L.A., Ferris F.G. (1998). Continuum between sorption and precipitation of Fe (III) on microbial surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 32 (15) 2331-2337.

### Sobre los autores:

**Carolina De Gregorio** es Licenciada en Biología, egresada de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) Argentina.

**Alejandro H. Caravelli** es Licenciado en Biología y Doctor en Ciencias Naturales, egresado de la UNLP. Se desempeña como Investigador Asistente del CONICET.

**Noemí E. Zaritzky** es Ingeniera Química de la UNLP y Doctora en Ciencias Químicas, egresada de la Universidad de Buenos Aires, Argentina. Se desempeña como docente de la Facultad de Ingeniería de la UNLP, Investigadora Superior del CONICET y Directora del Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA).

Los autores se desempeñan en el Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA). CCT-CONICET. Caravelli puede ser contactado en la dirección electrónica: <alejandrocaravelli@hotmail.com>.