

# EFFECTO DEL CLORURO FÉRRICO EN PLANTAS DE BARROS ACTIVADOS ESCALA LABORATORIO

De Gregorio C.<sup>1</sup>, Caravelli A.H.<sup>1</sup>, Zaritzky N.E.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA). CCT - CONICET - La Plata. Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 47 y 116 (1900) La Plata.

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería, UNLP, 48 y 115 (1900) La Plata, Argentina. E-mail: alejandrocavelli@hotmail.com

## Resumen

En el presente trabajo se analizó la remoción de fósforo en aguas residuales de la industria láctea por co-precipitación en un reactor continuo de barros activados adicionando como coagulante cloruro férrico. Se ha determinado el efecto de este coagulante sobre la eficiencia de la planta mediante la medición de pH, fósforo soluble, fósforo total, hierro total soluble, hierro total, DQO, SST y nitrógeno amoniacal del efluente secundario. Las propiedades de sedimentación de los barros se evaluaron a través del Índice volumétrico de lodo diluido. Además se realizó recuento de protozoos ciliados de la planta y observación microscópica de microorganismos filamentosos. La dosis de cloruro férrico (relación molar Fe:P = 2,1:1) que se aplicó al tanque de aireación de la planta de barros activados escala laboratorio logró remociones de 90% de P total y de 98% de ortofosfato. El FeCl<sub>3</sub> mejoró la remoción de DQO y SS controlando de manera efectiva el bulking filamentosos.

## 1. Introducción

Las aguas de desecho de origen doméstico y de industrias que procesan materiales biológicos como es el caso de la industria láctea presentan niveles elevados de nitrógeno y fósforo. El fósforo (P) es frecuentemente el nutriente limitante del proceso de eutrofización, por lo tanto su descarga a sistemas acuáticos debe ser estrictamente controlada. El fósforo de las aguas residuales puede estar presente como ortofosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), fosfatos inorgánicos condensados (polifosfatos y metafosfatos) y fosfatos orgánicos. El empleo de coagulantes es una práctica sumamente difundida para la remoción de materia orgánica y P. Los coagulantes pueden ser aplicados en las etapas de tratamiento primario (pre-precipitación), secundario (precipitación simultánea o co-precipitación) o terciario (post-precipitación).

Los agentes coagulantes en base a Fe usados con más frecuencia son el sulfato ferroso y el cloruro férrico. El Fe<sup>+2</sup> reacciona con PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> para formar Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, mientras que Fe<sup>3+</sup> forma FePO<sub>4</sub> (De Haas y col., 2000a). La relación estequiométrica en masa Fe:P para FePO<sub>4</sub> es 1,8:1 y para Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> es 2,7:1, por lo tanto el uso de FeCl<sub>3</sub> aportaría al sistema biológico una carga considerablemente más baja de sólidos.

En aplicaciones prácticas de precipitación de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> son requeridas mayores relaciones Fe:P que las indicadas por estequiometría, debido principalmente a la formación de hidróxidos de hierro. Con respecto al efecto de los coagulantes metálicos (Fe, Al) sobre la performance de la planta y sobre el bulking filamentosos, las opiniones son controvertidas. El bulking filamentosos, caracterizado por el crecimiento y proliferación de microorganismos filamentosos, es uno de los problemas más frecuentes en sistemas de barros activados que afecta la sedimentación y compactación de los barros en el sedimentador secundario (Wanner, 1994), este fenómeno ocasiona la descarga de

sólidos suspendidos (SS) hacia cuerpos de agua receptores y genera diferentes problemas operativos en las plantas de barros activados (Urbain y col., 1993). Algunos autores sostienen que el empleo de coagulantes metálicos durante el tratamiento secundario (co-precipitación) mejora la remoción de SS y de demanda bioquímica de oxígeno (DBO), y además previene y controla el bulking filamentoso (Lind, 1998; Clark y Stephenson, 1998). Otros autores informaron resultados opuestos a los mencionados (Eikelboom y col., 1998; Clark y col., 2000). Por lo tanto resulta necesario saber cual es el efecto de los coagulantes en base a Fe sobre el desempeño de la planta y sobre el bulking filamentoso. La estructura de la microfauna es un buen indicador de la performance de los sistemas de barros activados. Un proceso eficiente presenta microfauna con gran número de organismos ( $> 10^6$  / L) y compuesta principalmente por grupos de ciliados móviles de fondo y fijos bien diversificados (Madoni, 1994). Particularmente, los protozoos ciliados son utilizados como bioindicadores; un alto número de ciliados ( $> 10^7$  / L) casi siempre indica buena purificación y óptima performance de la planta (Madoni, 1994). Aún no se correlacionado de manera fehaciente la abundancia de organismos y diversidad biológica con los cambios en la performance de la planta (en términos de remoción de DBO, DQO, SS y  $\text{NH}_3$ ) ocasionados por la dosificación de sales metálicas en dichos sistemas.

## **2. Objetivos**

Los objetivos del presente trabajo fueron: a) estudiar la factibilidad de remoción de fósforo en sistemas modelo de aguas residuales de la industria láctea por co-precipitación en reactor continuo de barros activados mediante la adición de  $\text{FeCl}_3$ , b) analizar el efecto de este coagulante sobre la performance de la planta mediante la determinación de diferentes parámetros físicos-químicos, c) determinar el efecto del  $\text{FeCl}_3$  sobre las bacterias filamentosas, d) analizar el efecto del  $\text{FeCl}_3$  sobre la abundancia de organismos a través del recuento total de protozoos ciliados.

## **3. Materiales y métodos**

### **3.1. Reactor de barros activados y condiciones operativas**

Se empleó un reactor aeróbico de barros activados a escala laboratorio operado con régimen hidráulico de flujo continuo ( $\theta_H = 29$  h y  $\theta_C = 21$  d) y mezcla completa. El mismo consiste de un tanque de aireación de 2,8 L acoplado a un sedimentador de 1 L. El reactor fue alimentado con 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, resultando la concentración de nitrógeno como amoníaco (N- $\text{NH}_3$ ) de 199 mgN / L, fósforo como ortofosfato (P- $\text{PO}_4^{3-}$ ) de 40 mgP / L y P total de 45,5 mgP / L. El pH del agua residual fue ajustado a 7,0 con HCl.

Luego de un período de operación de 90 días (Etapa 1), comenzó a dosificarse cloruro férrico en forma continua mediante una bomba peristáltica durante aproximadamente 60 días (Etapa 2). Para ello se empleó una solución stock de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2,02 gFe / L).

La planta fue monitoreada en forma periódica (1 a 2 veces por semana). En cada fecha de muestro se analizaron los siguientes parámetros fisico-químicos = pH, sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV) del tanque de aireación; pH, DQO, SST, P- $\text{PO}_4^{3-}$ , P total, N- $\text{NH}_3$ , Fe total y Fe soluble total del efluente secundario. Se evaluaron las propiedades de sedimentación de los barros mediante el Índice volumétrico de lodo diluido (DSVI = diluted sludge volume index,

Wanner, 1994). Además se realizó recuento de protozoos ciliados de la planta y observación microscópica de microorganismos filamentosos.

### **3.2. Análisis químico y microscopía**

Para determinar ortofosfato, nitrógeno amoniacal y Fe soluble total se centrifugaron 35 mL del efluente secundario (13000 rpm, 10 min.) y se filtró el sobrenadante con membranas de 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore HA). La concentración de ortofosfato fue determinada por colorimetría después de reaccionar con molibdato en medio ácido (Método Hach N° 8114, adaptado de Standard Methods). El P total fue convertido a ortofosfato por digestión con ácido sulfúrico y persulfato de potasio (Método Hach N° 8190, adaptado de Standard Methods) para luego aplicar el método empleado en la determinación de ortofosfato. Nitrógeno amoniacal fue medido por el método de Nessler (Método Hach N° 8038) y expresado como N ( $\text{N-NH}_3$ ). Fe soluble total fue determinado por colorimetría (Método Hach N° 8008, adaptado de Standard Methods). El Fe total fue medido por dicho método luego del proceso de digestión ácida empleado para medir P total. El recuento de protozoos ciliados se realizó por microscopía de campo claro (Leica DMLB, Germany) en dos muestras de 25  $\mu\text{l}$  de barros activados utilizando un aumento de 200X. La abundancia de bacterias filamentosas se monitoreó en forma cualitativa por observación microscópica (200X y 400X, campo claro).

## **4. Resultados y Discusión**

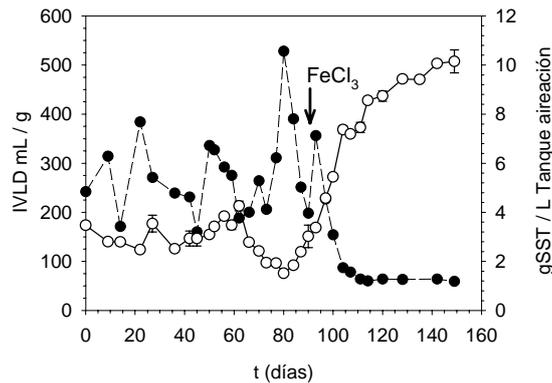
La planta de barros activados escala laboratorio fue operada bajo las siguientes condiciones: temperatura = 17 - 21  $^{\circ}\text{C}$ , concentración de oxígeno disuelto en el tanque de aireación entre 2 y 4 mg / L y  $\theta_{\text{H}} = 29$  horas. El  $\theta_{\text{C}}$  fue de 21 días, sin embargo durante la Etapa 1 (sin  $\text{FeCl}_3$ ) fue considerablemente menor debido a la pérdida frecuente de sólidos del sedimentador secundario por incidencia de bulking filamentosos. Este fenómeno fue muy notorio entre los 60 y 80 días de operación de la planta con un  $\theta_{\text{C}}$  estimado de 10 días. La dosis de Fe(III) aplicada a la planta durante la Etapa 2 fue 2,1:1 (relación molar de Fe:P) conforme a los resultados obtenidos en ensayos de precipitación de ortofosfato realizados en batch (Caravelli y col., 2008).

### **4.1. Propiedades de sedimentación de los barros activados.**

Durante la Etapa 1 (90 días, sin agregado de  $\text{FeCl}_3$ ) los barros presentaron malas propiedades de sedimentación con valores de DSVI superiores a 150 mL / g, registrándose de manera frecuente valores comprendidos entre 300 y 530 mL / g. Una notable mejora fue observada luego de 4 – 5 días de dosificación continua de  $\text{FeCl}_3$  (DSVI < 150 mL / g), alcanzándose finalmente valores comprendidos entre 59 y 64 mL / g luego de aproximadamente 8 a 9 días (Figura 1).

Las malas propiedades de sedimentación de los barros durante la Etapa 1 se debieron principalmente al desarrollo excesivo de bacterias filamentosas. Este fenómeno ocasionó pérdida frecuente de sólidos de la planta generando una gran variación en la concentración de SST del tanque de aireación con valores comprendidos entre 1.5 y 4.2 g / L durante los primeros 90 días de operación de la planta. A partir de la dosificación de  $\text{FeCl}_3$  se produjo un aumento progresivo en la concentración de SST hasta alcanzar valores entre 10.0 y 10.1 g / L (2 - 6 veces superiores a los determinados en la Etapa 1). Esto fue debido a una notable mejora de la sedimentación y al incremento en la carga de sólidos del sistema (Figura 1). La concentración de sólidos suspendidos volátiles (SSV) aumentó gradualmente desde un valor promedio de 3,0 g / L correspondiente a la Etapa

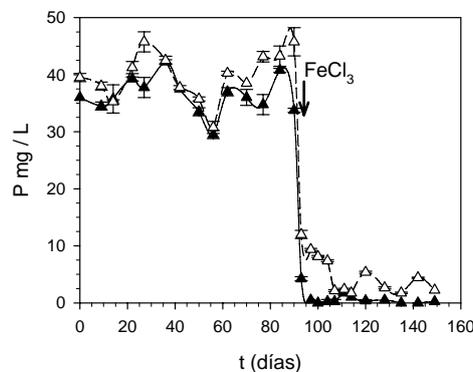
1 hasta 5,2 g / L luego de 52 días de dosificación de FeCl<sub>3</sub>. No obstante, el porcentaje de SSV respecto a los SST disminuyó progresivamente desde aproximadamente 80% (Etapa 1) hasta 52% que correspondió al promedio de los valores obtenidos luego de 30 días de dosificación de FeCl<sub>3</sub> ( $\theta_c$  con Fe = 1,42 – 2.75). Estos resultados coinciden con los informados por Clark y col. (2000), estos autores indicaron que la fracción orgánica de los SS disminuyó desde 69,1% hasta 59,5% debido a la dosificación de FeCl<sub>3</sub> (relación molar Fe:P = 1,5 – 2,0) en el tanque de aireación de un sistema de barros activados con proceso de co-precipitación.



**FIGURA 1. Efecto del FeCl<sub>3</sub> sobre las propiedades de sedimentación (Índice volumétrico de lodos, DSVI) y concentración de sólidos suspendidos totales (SST) del tanque de aireación en función del tiempo de operación de la planta. (●) DSVI (mL / g); (○) SST (g / L)**

#### 4.2. Remoción de P

En la Etapa 1, el P presente en el efluente secundario estaba principalmente en la forma de ortofosfato (> 80% del P total), siendo > 90% para el 85% de las muestras analizadas. La adición de Fe(III) logró remociones de ortofosfato superiores a 98%, lográndose concentraciones en el efluente secundario menores a 1 mgP / L para el 90% de las muestras. La remoción de P total fue en promedio 90% resultando concentraciones residuales en el efluente secundario comprendidas entre 1.7 y 8.1 mg / L (Figura 2), cumpliendo con las normas vigentes de descarga de P total a colectora cloacal y suelos ( $\leq 10$  mgP / L, Res. 336/2003, PBA) no así a conducto pluvial o cuerpo de agua superficial ( $\leq 1$  mgP / L). Los niveles de P total fueron > 3 mg / L a partir de aproximadamente el día 118.



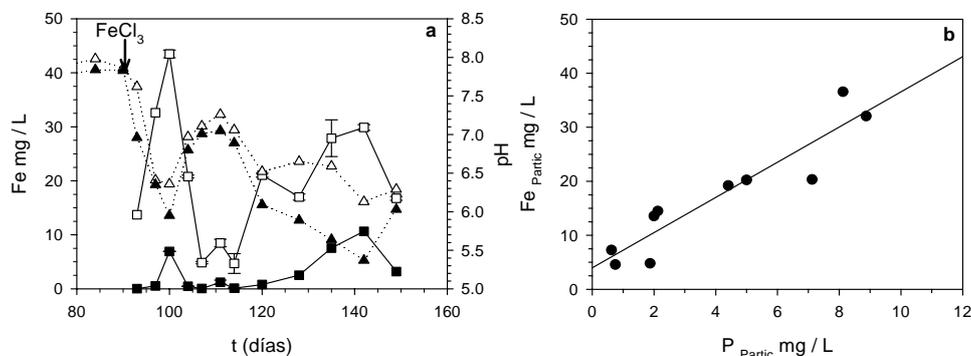
**FIGURA 2. Concentración residual de ortofosfato y fósforo total del efluente secundario en función del tiempo de operación de la planta. (▲) Ortofosfato (P, mg / L). (Δ) Fósforo total (P, mg / L).**

### 4.3. Variación de pH. Determinación de Fe residual

La dosis de Fe(III) aplicada (Fe:P = 2,1:1) provocó un descenso inicial de pH en el tanque de aireación desde valores comprendidos entre 7.7 – 8.1 (Etapa 1) hasta 5.95. Entre los días 104 y 114 (0,7 – 1,2  $\theta_c$  de exposición de los barros a Fe(III)), se alcanzaron valores estables de pH entre 6,8 y 7,1; posteriormente el pH disminuyó hasta alcanzar valores comprendidos entre 5,4 y 6,0. Un comportamiento similar correspondió al pH del efluente secundario (Figura 3a)

Las concentraciones de Fe soluble total y Fe total dependieron de los niveles de pH del efluente secundario. En la Figura 3a se observa que entre los días 107 y 114 el pH del efluente secundario se mantuvo entre 7,0 y 7,3 y la concentración de Fe soluble total fue < 1,5 mg / L y la de Fe total < 10 mg / L. Para valores de pH inferiores a 6.7 (120 – 150 días), las concentraciones de Fe soluble total y Fe total se incrementaron hasta 10,7 y 29,9 mg / L respectivamente.

Cabe destacar que las elevadas concentraciones de Fe total en el efluente secundario coincidieron con los niveles más altos de P total registrados (> 3 mg / L, Figura 2), permitiendo suponer un proceso de co-precipitación de  $\text{FePO}_4$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  bajo la forma de complejos de hidroxifosfatos de Fe(III), tal como fue sugerido por De Haas y col. (2000b), que dependiendo del pH pueden permanecer en suspensión. Para corroborar esta observación se determinó la relación molar Fe:P del material en suspensión del efluente secundario. Para ello se determinó la concentración de Fe total particulado (insoluble,  $\text{Fe}_{\text{Partic}} > 0,45 \mu\text{m}$ ), como la diferencia entre Fe total y Fe soluble total, y la correspondiente al P total particulado (insoluble,  $\text{P}_{\text{Partic}} > 0,45 \mu\text{m}$ ) calculada a partir de la diferencia entre P total y  $\text{PO}_4^{3-}$ . La Figura 3b presenta la relación  $\text{Fe}_{\text{Partic}}$  vs.  $\text{P}_{\text{Partic}}$  con una relación molar Fe:P = 1,81 similar a los valores informados en bibliografía entre 1,66 y 3,0 (Luedecke y col., 1989; De Haas y col., 2000b).



**FIGURA 3. a) Variación de pH y concentración de Fe soluble total y Fe total del efluente secundario en función del tiempo de operación de la planta. (■) Fe soluble total; (□) Fe total; (▲) pH del tanque de aireación; (Δ) pH del efluente secundario. b) Relación entre Fe total particulado ( $\text{Fe}_{\text{Partic}}$ , mg / L) y P total particulado ( $\text{P}_{\text{Partic}}$ , mg / L)**

Es conocido que la adición de Fe causa un descenso de pH por la formación de especies hidrolizadas de Fe que inducen la desestabilización de suspensiones y remoción de turbidez (Gray y col., 1995). A medida que desciende el pH se favorece la formación de especies de Fe no hidrolizadas que son menos eficientes para la agregación de partículas en suspensión (El Sanrami y col., 2006). Sobre la base de esta información y teniendo en cuenta que en el presente trabajo el Fe provocó un descenso de pH hasta valores cercanos a 5,4 en el tanque de aireación y 6,2 en el efluente secundario, se puede inferir que en estas condiciones se favorecería la reestabilización de la suspensión coloidal

produciendo un incremento en las concentraciones de Fe total y P total del efluente secundario.

Considerando las bajas concentraciones de ortofosfato medidas ( $< 1 \text{ mgP / L}$ ), el descenso gradual de pH durante el transcurso de la operación de la planta tratada con  $\text{FeCl}_3$  y las altas concentraciones de Fe total y P total del efluente secundario, se concluyó que el sistema estuvo sobredosificado con Fe durante el período comprendido entre los 120 y 150 días. Al respecto sería importante determinar las dosis adecuadas de Fe a los efectos de reducir el consumo de coagulantes y el exceso de Fe en el efluente secundario.

#### **4.4. Remoción de DQO y SST**

La adición de  $\text{FeCl}_3$  (Fe:P = 2,1:1) mejoró notablemente la remoción de DQO y de los SST. Durante la Etapa 1 se observó que los valores de DQO superaron reiteradamente el límite de descarga máximo permitido por la legislación ambiental vigente de la Pcia. de Bs. As. a cuerpo de agua superficial ( $\leq 250 \text{ mg / L}$ ); luego de dos días de dosificación de cloruro férrico, los valores de DQO se mantuvieron por debajo de  $200 \text{ mg / L}$ . La adición de Fe no afectó la remoción de  $\text{NH}_3$  que fue cercana al 20% pues el sistema no estaba diseñado para su completa eliminación.

Diferentes resultados fueron informados por Clark y col. (2000), estos autores encontraron que tanto el sulfato ferroso como el cloruro férrico, empleados para remover P por co-precipitación, afectaron negativamente la remoción de DBO, DQO (demanda química de oxígeno) y SS debido posiblemente al desarrollo excesivo de microorganismos filamentosos.

#### **4.5. Análisis microscópico**

Durante la Etapa 1 de operación se observó un desarrollo excesivo de bacterias filamentosas que ocasionó un funcionamiento deficiente de la planta. El bulking filamentoso fue completamente controlado por la adición de  $\text{FeCl}_3$ . A diferencia de estos resultados, Eikelboom y col. (1998) informaron que la adición de Fe favoreció el crecimiento de bacterias filamentosas.

Durante la Etapa 1 se registraron  $3.9 \times 10^6$  hasta  $1.1 \times 10^7$  ciliados / L, no obstante entre los días 65 y 80 el número de ciliados disminuyó a valores comprendidos entre  $8,7 \times 10^5$  y  $1,4 \times 10^6$  ciliados / L. Cabe destacar que en el período comprendido entre los días 60 y 80 se produjo una fuerte pérdida de sólidos del sedimentador ocasionado una brusca disminución de la concentración de SST en el tanque de aireación (Figura 1). Estas condiciones redujeron el tiempo de residencia celular hasta valores cercanos a 10 días causando posiblemente la disminución observada en el número de ciliados durante dicho período. Luego de aproximadamente 1  $\theta_C$  de exposición de los barros a  $\text{FeCl}_3$  el número de ciliados disminuyó a valores comprendidos entre  $4,3 \times 10^5$  y  $6,5 \times 10^5$  / L. De esta forma, la dosificación de Fe produjo una reducción en la abundancia de ciliados de hasta 1 orden de magnitud sin afectar la performance de la planta en términos de remoción de DQO, SS y  $\text{NH}_3$ .

La reducción del número de ciliados correspondió al período con niveles elevados de Fe soluble. El monitoreo periódico de la abundancia de ciliados permitiría detectar condiciones de sobredosificación de Fe(III).

## 5. Conclusiones

La dosis de cloruro férrico (Fe:P = 2,1:1) que se aplicó al tanque de aireación de la planta de barros activados escala laboratorio logró remociones de 90% de P total y de 98% de ortofosfato. El FeCl<sub>3</sub> mejoró la remoción de DQO y SS controlando de manera efectiva el bulking filamentoso. La mejoría en la performance de la planta se correlacionó con la disminución de bacterias filamentosas no así con la abundancia de protozoos ciliados ya que su recuento disminuyó.

La disminución en el número de ciliados, que alcanzó un orden de magnitud, puede atribuirse al deterioro de la calidad del efluente secundario dado por las elevadas concentraciones de Fe total soluble y particulado generadas por la sobredosificación de cloruro férrico. Por lo tanto, el monitoreo periódico de la abundancia de ciliados permitiría detectar exceso de Fe(III) en los sistemas de barros activados operados con procesos de co-precipitación de P.

## 6. Bibliografía

- Burgess J. E., Mayhew M. E., Stephenson T., Clark T. A. (2002) Assessment of microbial populations in activated sludge using an organism diversity index. *Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management*. 16, 40-45.
- Clark T., Burgess J.E., Stephenson T., Arnold-Smith A.K. (2000) The Influence of Iron-Based Co-Precipitants on Activated Sludge Biomass. *Process Safety and Environmental Protection* 78, 405-410.
- Caravelli A.H., Contreras E.M., Zaritzky N.E. (2008) Remoción de ortofosfato de efluentes lácteos mediante cloruro férrico. XVI Congreso Argentino de Saneamiento y Medio Ambiente. Buenos Aires, 23 - 25 de Abril. En CD.
- Clark T., Stephenson T. (1998) Effects of chemical addition on aerobic biological treatment of municipal wastewater. *Environmental Technology* 19, 579-590.
- De Haas D. W., Wentzel M. C., Ekama G. A. (2000a) The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological enhanced phosphate removal. Part 1: Literature review. *Water SA* 26, 439-452.
- De Haas, D. W., Wentzel, M. C., Ekama G.A. (2000b) The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess phosphate removal Part 4: Experimental periods using ferric chloride. *Water SA* 26, 485-504.
- Eikelboom D.H., Groenestein J. (1998) Control of bulking in a full scale plant by addition of talc (PE 8418). *Wat. Sci. Tech.* 37, 297-301.
- El Samrani A.G., Ouaini N., Lartiges B.S., Kazpard V., Ibrik A., Saad Z. (2006) Behavior of complexing ligands during coagulation-flocculation by ferric chloride: A comparative study between sewage water and an engineered colloidal model. *Journal of Environmental Engineering and Science* 5, 397-404.
- Gray K. A., O'Melia C. R., Yao C. (1995) Inorganic Metal Polymers: A Comparison of Aluminum and Iron(III) Polymers for Water Treatment. I. Preparation and Characterization of Polymers. *Journal of American Water Works Association* 87, 136-146.
- Lind C. B. (1998) Phosphorus Inactivation in Wastewater Treatment: Biological and Chemical Strategies. *Water and Engineering Management*. 145, 18-21.
- Luedecke C., Hermanowicz S. H., Jenkins D. (1989) Precipitation of ferric phosphate in activated sludge: A chemical model and its verification. *Water Sci. Technol.* 21, 325-327.
- Madoni P. (1994) A sludge biotic index (SBI) for the evaluation of the biological performance of activated sludge plants based on the microfauna analysis. *Water Res.* 28, 67-75.
- Urbain V., Block J.C., Manem J. (1993) Bioflocculation in activated sludge: an analytic approach. *Water Res.* 27, 829-838.
- Wanner J. Activated Sludge Bulking and Foaming Control. Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Pennsylvania, USA. 1994.