



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
(AMBIENTAL) – (AGUA)

ACONDICIONAMIENTO DE LODO DE DESECHO CONTENIENDO ALUMINIO
PARA REMOVER FÓSFORO DE EFLUENTES SECUNDARIOS EN UN SISTEMA
DE FILTRACIÓN

MODALIDAD DE GRADUACIÓN: TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ING. JAVIER ALEJANDRO NAVARRO FRANCO

TUTOR PRINCIPAL
DR. MARCO ANTONIO GARZÓN ZÚÑIGA, FACULTAD DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR
DR. IVAN MORENO ANDRADE, INSTITUTO DE INGENIERÍA
DR. OSCAR GONZÁLEZ BARCELÓ, INSTITUTO DE INGENIERÍA

MÉXICO, D. F. 2014

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. OSCAR GONZÁLEZ BARCELÓ
Secretario: DR. JORGE LUIS DE VICTORICA ALMEIDA
Vocal: DR. IVÁN MORENO ANDRADE
Primer suplente: M.I. MERCEDES ESPERANZA RAMÍREZ CAMPEROS
Segundo Suplente: DR. MARCO ANTONIO GARZÓN ZÚÑIGA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO CAMPUS MORELOS
PASEO CUAUHNÁUAC 8532
COLONIA PROGRESO
C.P. 62550
JIUTEPEC, MORELOS
MÉXICO

TUTOR DE TESIS:

DR. MARCO ANTONIO GARZÓN ZÚÑIGA

FIRMA

DEDICATORIAS

Es mi deseo, como sencillo gesto de agradecimiento, dedicar mi humilde obra a las personas que más me han inspirado a superarme y formarme como una persona profesional y de bien.

En primera instancia agradezco profundamente a mis padres, Addy Franco Ramos y Francisco Javier Navarro Becker que con su cariño y espléndido apoyo he logrado alcanzar mis metas.

A mi hermano José Antonio por estar presente en cada logro por pequeño que fuera.

No me es difícil pensar en otras personas por las que esté más que agradecido que en mis tíos Nano y Carolina, que aunque lejos, siempre me han apoyado, aconsejado y han sido una gran influencia en mi vida desde que tengo uso de razón.

A mis amigos del alma, Chuz, Edalí, Paty, Roger y Manolo, con los que he pasado grandes momentos y que han hecho de cada reto una experiencia amena.

A mis maestros de la UPCH Cristina, Josué, Sergio, Gustavo y Laura por sus enseñanzas y por darme el apoyo necesario para que tomara la decisión de estudiar un posgrado.

A los nuevos amigos que conocí durante la maestría y que espero perduren toda la vida, Mariana, Bety, la Cris, Isac, Gonzalo, Betza, Hugo, Noemí, y finalmente pero no menos importante a Lulú; a todos por compartir risas, alegrías, gratas experiencias y por acompañarme también en los malos ratos.

A mis roomies Fabián y Karina por ser unos excelentes compañeros y con los que solté más de una risa.

Y bueno, finalmente agradezco a Dios que si bien no soy muy cercano a él, es a través de mi madre que me llegan sus bendiciones.

A todos muchas gracias.

AGRADECIMIENTOS

A CONACyT por la beca otorgada para la realización de los estudios de maestría en ingeniería.

A la Universidad Autónoma de México a través de la Facultad de Ingeniería Campus Morelos por el apoyo brindado para la realización del trabajo de tesis.

Al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua por prestar sus instalaciones para realizar los trabajos experimentales.

Al Dr. Marco Antonio Garzón Zúñiga por sus consejos y dirección sin los cuales este trabajo no hubiera sido posible.

A todas las personas que de alguna forma ayudaron a realizar mi trabajo de tesis y por lo cual estoy muy agradecido: A don Moy por ayudarme en el montaje de mi experimento; a Isidro, Bety y Ernesto por el apoyo en la planta piloto; a Cristina que siguió de cerca una gran parte de mi trabajo experimental; y a todos aquellos que al momento de escribir estos agradecimientos olvidé mencionar.

A los integrantes de mí jurado por sus valiosos comentarios a lo largo de este proceso, Dr. Oscar González Barceló, Dr. Jorge Luis de Victorica Almeida, Dr. Iván Moreno Andrade, M.I. Mercedes Esperanza Ramírez Camperos y al Dr. Marco Antonio Garzón Zúñiga.

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE TABLAS	VIII
NOMENCLATURA	IX
RESUMEN	XI
ABSTRACT	XIII
1 INTRODUCCIÓN	1
2 JUSTIFICACIÓN	3
3 OBJETIVOS	4
3.1 <i>Objetivo general</i>	4
3.2 <i>Objetivos específicos</i>	4
4 MARCO TEÓRICO	5
4.1 <i>Contaminación de las aguas</i>	5
4.2 <i>Eutrofización</i>	5
4.2.1 Nitrógeno y fósforo como contaminantes.....	6
4.2.1.1 Nitrógeno.....	6
4.2.1.2 Fósforo.....	7
4.3 <i>Tratamiento de aguas residuales</i>	9
4.4 <i>Sistemas de tratamiento de aguas residuales descentralizadas</i>	12
4.4.1 Fosas sépticas (FS)	12
4.4.2 Biofiltración sobre lecho orgánico.....	15
4.4.3 Humedales construidos (HC)	18
4.5 <i>Tratamiento de aguas residuales para remoción de fósforo y su problemática</i>	20
4.5.1 Remoción de fósforo por asimilación de plantas en humedales.....	21
4.5.2 Remoción de fósforo por procesos biológicos mediante Bacterias Acumuladoras de Fosfatos (BAF)	22
4.5.3 Precipitación con sales metálicas	25
5 ANTECEDENTES	30

5.1	<i>Materiales filtrantes para la remoción de fósforo de las aguas residuales en tratamiento con humedales</i>	30
5.2	<i>Procesos de adsorción</i>	31
6	METODOLOGÍA	36
6.1	<i>Material</i>	37
6.1.1	Acondicionamiento del material y distribución de tamaños	38
6.1.2	Área superficial específica	40
6.1.2.1	Determinación del ASE	41
6.1.3	Porosidad, densidad real y aparente	43
6.2	<i>Pruebas de adsorción</i>	44
6.2.1	Estudios de adsorción en lote	44
6.2.2	Pruebas en columna	45
6.2.3	Pruebas a escala real en un sistema FS-BF-HC	47
7	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
7.1	<i>Características del lodo-Al</i>	51
7.1.1	Distribución de tamaño	51
7.1.2	Área superficial específica (ASE)	52
7.2	<i>Experimentación en lote</i>	55
7.2.1	Capacidad máxima de adsorción de fósforo	55
7.3	<i>Operación de las columnas</i>	60
7.3.1	Pruebas preliminares	60
7.3.1.1	Problemas operacionales	62
7.3.2	Consideraciones de operación	63
7.3.3	Desempeño de las columnas a escala laboratorio	67
7.3.3.1	Efecto sobre el pH	70
7.3.3.2	Efecto sobre la alcalinidad	73
7.3.4	Pruebas en columna a escala real	75
7.3.4.1	Comportamiento del pH y aluminio en el efluente	78
7.3.4.2	Inconvenientes en la operación	79
8	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	81
9	LITERATURA CITADA	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación del ciclo del fósforo en un sistema suelo-agua-animal-planta. Tomado y modificado de Ritter & Shirmohammadi, 2001.....	8
Figura 2. Sistema de fosa séptica con absorción en suelo. Tomado de Bitton, 2005.....	13
Figura 3. Mecanismos de remoción de contaminantes en un biofiltro. Tomado de Garzón-Zúñiga, et al., 2012.....	17
Figura 4. Esquema de las transformaciones de fósforo en humedales. Tomado de Mitsch, et al., 2007.....	20
Figura 5. Metabolismo de las BAF bajo condiciones anaerobias y condiciones oxidadas. Tomado y modificado de Van Haandel, et al., 2007.....	23
Figura 6. Configuración de sistemas para la remoción biológica del fósforo. a) A/O b) A2/O c) UCT d) UCT modificado. Tomado y modificado de Van Haandel, et al., 2007.....	25
Figura 7. Dosis requerida para elevar el pH hasta 11 como función de la alcalinidad de un agua residual sin tratar. Tomado de Metcalf y Eddy, 2003.....	26
Figura 8. Concentración en el equilibrio de aluminio y hierro con fósforo soluble: a) Fosfato de Al^{3+} b) Fosfato de Fe^{3+} . Tomado de Metcalf y Eddy, 2003.....	28
Figura 9. Operaciones alternativas de precipitación en la eliminación de fósforo. Tomado de Ramalho, 1996.....	29
Figura 10. Tipos de isotermas de adsorción. Tomado de McCabe, et al., 1991.....	34
Figura 11. Esquema del planteamiento metodológico.....	36
Figura 12. Sitio de disposición de lodos provenientes de la coagulación con sulfato de aluminio en la planta Los Berros.....	38
Figura 13. Acondicionamiento del Lodo-Al. Depósito de lodos secos en la planta Los Berros (izquierda). Secado del lodo-Al al aire (centro) y lodo-Al después del secado y tamizado (derecha).....	39
Figura 14. Agitador mecánico con juego de tamices ASTM colocados de mayor a menor abertura.....	40
Figura 15. Estructura de una molécula de azul de metileno (AM). Tomado y modificado de Därr, et al., 1973.....	41
Figura 16. Curva de calibración para la medición de concentración del azul de metileno (AM).....	42
Figura 17. Preparación de una prueba de jarras.....	43
Figura 18. Esquema de columnas conectadas en serie.....	47
Figura 19. Planta de tratamiento descentralizada a escala real ubicada dentro del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA).....	48
Figura 20. Caudal registrado en la salida del humedal en dos pulsos.....	49
Figura 21. a) Pruebas hidráulicas b) Instalación de grava como soporte c) Empacamiento de columna con lodo-Al d) Funcionamiento de la columna dentro del sistema descentralizado.....	50
Figura 22. Curva granulométrica del lodo-Al.....	51
Figura 23. Método gráfico para la determinación de las constantes de Langmuir para el cálculo del área superficial específica del Lodo-Al.....	53
Figura 24. Resultados de las pruebas en batch. Cinéticas y linealización de las concentraciones 5, 10 y 20 mg $P-P0_4^{3-} \cdot L^{-1}$ en A-a, B-b y C-c, respectivamente.....	57

Figura 25. Capacidades de adsorción de varios materiales. Fuente: (1) Biswas et al., 2008 (2) Babatunde & Zhao, 2009 (3) EL-Sergany y Shanableh, 2012 (4) Afridi, 2008 (5) Jellali et al., 2011 (6) Zhao Y., 2005 (7) Zhong et al., 2007 (8) Este estudio (9) Wadood T y Sarmad A, 2012 (10) Bellier et al., 2006 (11) Hedstrom, 2006 (12) Drizo et al., 1999 (13) Drizo et al., 1999 (14) Bellier et al., 2006.....	58
Figura 26. Eficiencias de remoción de fósforo en columnas con 5, 15 y 30 min de EBCT	61
Figura 27. Acumulación de fósforo en las columnas a escala laboratorio durante la prueba preliminar	61
Figura 28. Columna con crecimiento de biomasa en el empaque.....	63
Figura 29. Columnas conectadas en serie.....	64
Figura 30. Acumulación de fósforo en las columnas a escala laboratorio.....	69
Figura 31. Eficiencias de remoción de fósforo en columnas con 40, 80 y 120 min de EBCT	69
Figura 32. Seguimiento del pH de las columnas de laboratorio conectadas en serie.....	72
Figura 33. Seguimiento de la alcalinidad de las columnas de laboratorio conectadas en serie	74
Figura 34. Seguimiento de la conductividad de las columnas de laboratorio conectadas en serie	74
Figura 35. Acumulación de fósforo en la columna a escala real	77
Figura 36. Seguimiento de la entrada, salida y eficiencia de remoción de fósforo de la columna instalada en el sistema a escala real.....	77
Figura 37. Seguimiento del pH y concentración de aluminio en el efluente en la columna a escala real.....	79
Figura 38. Fotografía de la superficie de la cama de empaque con biomasa (izquierda) y lodo con probable recubrimiento de óxidos de hierro (derecha)	80

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Sistemas de tratamiento más utilizados para el tratamiento de aguas residuales domésticas	11
Tabla 2. Formas oxidadas y reducidas de varios elementos acorde al potencial redox. Fuente: Mitsch, et al., 2007	19
Tabla 3. Precipitados y su intervalo de pH de trabajo de diferentes metales	27
Tabla 4. Principal composición química del lodo-Al. Modificado de Yang, et al., 2006	31
Tabla 5. Cantidad de la muestra a utilizar de acuerdo al tamaño máximo nominal	39
Tabla 6. Fórmulas utilizadas para los parámetros de operación de las columnas	46
Tabla 7. Comparación de la máxima capacidad de adsorción y del área superficial específica con otros materiales filtrantes-adsorbentes	54
Tabla 8. Resumen de propiedades físicas del material y su composición química	55
Tabla 9. Capacidades de adsorción, constante de afinidad y parámetro de equilibrio a diferente concentración inicial	56
Tabla 10. Ecuaciones obtenidas a partir del análisis de la pérdida de eficiencia de las pruebas preliminares ...	62
Tabla 11. Condiciones de experimentación en columnas de diferentes adsorbentes de fósforo en sistemas descentralizados	66
Tabla 12. Resultados de las pruebas en columna	68

NOMENCLATURA

Å	Amstrongs
AGV	Ácidos Grasos Volátiles
AM	Azul de Metileno
ASE	Área Superficial Específica
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATP	Adenosín Trifosfato
b	Constante de afinidad de Langmuir
BAF	Bacterias Acumuladoras de Fosfatos
BF	Biofiltro
C ₀	Concentración inicial
CECA	Criterios Ecológicos de Calidad del Agua
CEPIS	Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente
CHS	Carga Hidráulica Superficial
COT	Carbón Orgánico Total
CU	Coefficiente de Uniformidad
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
EBCT	Tiempo de Contacto de Cama Vacía (Empty Bed Contact Time en inglés)
FS	Fosa Séptica
HC	Humedal Construido
IMTA	Instituto Mexicano de Tecnología de Agua
Inf	Influente
LMP	Límite Máximo Permisible
NTK	Nitrógeno Total Kjeldahl
OD	Oxígeno Disuelto
PBH	Polibetahidroxibutiratos
pH	Potencial de Hidrógeno
PHA	Polihidroxialcanoatos
P _L	Profundidad de Lecho

P-PO ₄ ³⁻	P como Ortofosfatos
PTAR	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
Q	Caudal
q	Capacidad de adsorción
q _m	Capacidad máxima de adsorción.
R _L	Constante adimensional de Langmuir
SST	Sólidos Suspendidos Totales
SSV	Sólidos Suspendidos Volátiles

RESUMEN

Los lodos de desecho con aluminio son un subproducto inevitable generado en plantas de tratamiento de agua potable cuando se utilizan sales de aluminio como coagulante químico. En México, las sales de aluminio ($\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3$) siguen siendo el coagulante más utilizado, y el lodo generado se ha utilizado como base para la elaboración de ladrillos o productos de cerámica, sin embargo en general no tiene ningún otro uso. Existe un enorme potencial para que este lodo sea utilizado como un adsorbente de fósforo en los efluentes de pequeñas plantas de tratamiento de aguas residuales basadas en humedales. Así, el objetivo principal del presente trabajo fue evaluar la capacidad que tienen los lodos de desecho obtenidos de una planta potabilizadora para adsorber fósforo. Las pruebas se realizaron de manera intermitente; en columnas y pruebas en campo a escala real. Para ello, el lodo tuvo que ser adaptado para ser utilizado como un medio filtrante mediante procesos de secado al aire y tamizado, lo que resultó en un tamaño de grano de d_{10} de 2.10 mm y un d_{60} de 3.20 mm. La capacidad máxima de adsorción de fósforo, q_m , se calculó mediante el ajuste de los datos experimentales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción (pruebas en lote) con el modelo de Langmuir. Los resultados indicaron una capacidad de adsorción alta (de 1.07 a 2.58 mg P- $\text{PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$) en comparación con las capacidades de adsorción encontrados en la literatura para materiales naturales como la cal, zeolitas, entre otros. Posteriormente, se alimentaron tres columnas a escala laboratorio para evaluar tres tiempos de retención (40, 80 y 120 min) con un influente con concentración de fósforo de 11.03 ± 0.86 mg P- $\text{PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$. Estas columnas fueron alimentados continuamente hasta un punto de quiebre de 5 mg de P- $\text{PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$ durante 30 días. En este punto, los resultados mostraron una capacidad de adsorción calculada entre 1.17 y 2.55 mg de P- $\text{PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$, capacidades de adsorción muy similar a las obtenidas en los experimentos en lote. Finalmente, en la prueba de campo, una columna de 40 cm de diámetro interior y 135 cm de altura se llenó con suficiente material (lodo-Al) para alcanzar un tiempo de contacto de cama vacía de 120 min. Este fue el último paso en una planta de tratamiento a escala real formada por tanques sépticos, biofiltro y humedales artificiales. La columna se hizo funcionar hasta que el taponamiento fue total debido al desarrollo de una biopelícula (62 días). La capacidad de adsorción de fósforo que se registró hasta el final de la prueba se calculó en 2.69 mg P- $\text{PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$.

Finalmente, aunque si hubo liberación de aluminio en el efluente del sistema a escala real, los niveles encontrados fueron muy bajos, los cuales permanecieron menores a $0.04 \text{ mg Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$, valor que está por debajo de los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua (CECA) CE-CCA-001/89, que establecen que para la protección de un cuerpo de agua no se debe sobrepasar la concentración de aluminio en $0.2 \text{ mg} \cdot \text{Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ en aguas marinas o costeras y $0.05 \text{ mg} \cdot \text{Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ para agua dulce.

De lo anterior se concluye que, el lodo-Al a pesar de que sí lixivia aluminio, es seguro de utilizar en sistemas a escala real, ya que no representa un riesgo inminente al ambiente o a la salud humana. Sin embargo, es recomendable mantener un monitoreo en estos sistemas y realizar pruebas de toxicidad.

ABSTRACT

The waste sludge with aluminum are an inevitable byproduct generated in potable water treatment plants when aluminum salts are used as chemical coagulant. Aluminum salts, in Mexico are the most used coagulant, and the sludge produced has been used as component in the brick manufacturing or ceramic products, but it has absolutely no other use. There is a huge potential for this sludge to be used as phosphorous adsorbent in small wastewater treatment wetland based plant's effluents. Considering all this, the main objective of the present study was to evaluate the phosphorous adsorption capacity of the waste sludge from a drinking water treatment plant. The tests were made in a discontinuous way, in columns and real-scale field tests. The sludge had to be adapted to be used as filtering media through air drying and sieving processes, which resulted into a grain size d_{10} of 2.10 mm and d_{60} of 3.20 mm. The high phosphorous adsorption capacity, q_m , was calculated by adjusting of the experimental data gotten from the adsorption isotherms (batch tests) with the Langmuir model. The results indicated a high adsorption capacity (1.07 at 2.58 mg P- $\text{PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$) compared to the lime, zeolite and other materials' adsorption capacity found in literature. Afterward, three laboratory-scale columns were fed to evaluate three values of retention time (40, 80 and 120 minutes) with an affluent containing a phosphorous concentration of 11.03 ± 0.86 mg P- $\text{PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$. These columns were fed continuously until reaching a breaking point of 5 mg de P- $\text{PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$ during 30 days. At this point, the results showed an adsorption capacity between 1.17 and 2.55 mg of P- $\text{PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$, similar to the values obtained in batch experiments. Finally, in the field test, a 40 cm of internal diameter and 135 cm of height was filled with enough Al-sludge to reach an empty bed contact time of 120 minutes. This was the last step in a real wastewater treatment plant consisting on septic tanks, biofilter and constructed wetlands. The column functioned until the clogging was total due to the forming of a biofilm (62 days). The phosphorous adsorption capacity at the end of the test was 2.69 mg P- $\text{PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$. Even though there was aluminum release in the real-scale system's effluent, the levels found were low, which remained below 0.04 mg $\text{Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$, value that's below the Ecological Water Quality Criteria (CECCA001/89), which establishes that in order to protect a water body the aluminum concentration should be greater to 0.2 mg $\text{Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ in sea or shore water and 0.05 mg $\text{Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$. Considering all of the above we conclude that despite the Al-sludge lixiviates aluminum, it is

safe to be used in real-scale systems since it does not represent an imminent environmental or human health risk. However, it is recommendable to keep monitoring and to perform toxicity tests in these systems..

1 INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso imprescindible para la vida humana y por ello se requiere de una gestión que asegure el suministro de agua de primer uso y la protección de los recursos hídricos. Dicha gestión es cada vez más apremiante ya que con el aumento de la población, aumentan las descargas de aguas residuales a cuerpos de agua naturales ocasionando efectos adversos al ambiente.

Las descargas de agua residual procedentes del desarrollo de las actividades humanas como: actividades agrícolas (ganado y agricultura), las excretas humanas, las actividades industriales, entre otras, contienen grandes cantidades de fósforo que son depositadas en los cuerpos de aguas naturales. El fósforo normalmente es el nutriente limitante en el crecimiento acelerado de productores primarios (fitoplancton, algas bentónicas, macrófitos) los cuales conducen a la eutrofización de ríos, lagos y embalses; condición en la que la calidad del agua y los servicios ambientales que puedan prestar estos lugares, se ven afectados de manera significativa (Gerdes, et al., 1998; Heinke, et al., 1999; de-Bashan, et al., 2004; Gray, 2004; Sterner, 2008; Dodds, et al., 2010; Mackenzie, 2010). En consecuencia, se ha elaborado una normativa que establece las características máximas permitidas (expresados en parámetros, fisicoquímicos y biológicas, que cuantifican los componentes del agua) con las que debe contar una descarga de aguas residuales a un cuerpo receptor. Para este fin, en México se ha elaborado la NOM-001-SEMARNAT-1996 que, entre otros parámetros, regula la concentración de fósforo que puede ser descargada en los cuerpos de agua nacionales. Para cumplir esta restricción, la remoción de fósforo de las aguas residuales ha sido de especial interés para asegurar el suministro de agua de buena calidad y la protección de los cuerpos de agua.

Los métodos convencionales de tratamiento que incluyen la remoción de fósforo, consisten en tratamientos biológicos avanzados como los EBPR (Enhanced biological phosphorus removal) y tratamientos fisicoquímicos terciarios como precipitación con sales metálicas de hierro, aluminio y calcio (de-Bashan, et al., 2004). Los problemas asociados al primer tipo de procesos son el costo y dificultad en la operación; en el caso de los procesos físico-químicos

la problemática es el manejo de los lodos generados y la dependencia de químicos. Finalmente, la aplicación de todos estos procesos está limitada a sistemas centralizados, es decir aquellos que conducen el agua residual generada en un poblado hasta una Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) a través de una red de alcantarillado.

Los sistemas descentralizados son aquellos en donde, el tratamiento y reutilización de las aguas residuales se realiza en el lugar mismo, o cerca del punto de generación del agua residual. Uno de los sistemas de tratamiento descentralizado más utilizados son los humedales construidos (HC). Sin embargo, a pesar de mostrar un buen desempeño en la remoción de materia orgánica, sólidos e incluso nitrógeno, se muestran inconsistentes en la remoción de fósforo (Drizo, et al., 1999; de-Bashan, et al., 2004; Vohla, et al., 2011). Es importante mejorar el desempeño de estos sistemas ya que son aptos para utilizarse en localidades pequeñas (menores de 2,500 habitantes); las cuales representan el 23% de la población en México (CONAGUA, 2011). Al respecto, de un par de décadas a la fecha, se han realizado estudios para evaluar materiales para ser utilizados como un medio adsorbente de fósforo en sistemas de tratamiento de humedales construidos (Westholm, 2006; Vohla, et al., 2011).

La potabilización de aguas superficiales genera una importante cantidad de lodos cuando se utilizan sales metálicas de aluminio durante el proceso de coagulación. Estos lodos (lodo-Al), están considerados como un desecho, cuya disposición final representa un costo para la planta de tratamiento que los genere; una vez secos, la sustancia dominante son los hidróxidos de aluminio, haciendo posible su reutilización en el tratamiento de aguas residuales como adsorbente para la remoción de fósforo (Babatunde, et al., 2009). Sin embargo, los estudios a escala real son pocos, y las condiciones de operación de los estudios a escala laboratorio normalmente no corresponden a la realidad (Herrmann, et al., 2013) Por lo tanto, la finalidad de este trabajo de investigación es evaluar el desempeño de un lodo de desecho (lodo-Al) generado en una planta potabilizadora para remover fósforo de un agua residual tratada de un proceso biológico descentralizado, particularmente de un sistema de tratamiento compuesto por una fosa séptica (FS), más un biofiltro con empaque orgánico y un humedal de flujo subsuperficial.

2 JUSTIFICACIÓN

El estudio y desarrollo de procesos de tratamiento para la remoción de nutrientes toma importancia porque las plantas de tratamiento biológico secundario, con configuraciones convencionales (diseñadas para remoción de materia orgánica y sólidos), no eliminan eficientemente el fósforo, provocando el deterioro acelerado de los cuerpos de agua naturales. La innovación y el desarrollo tecnológico condujeron a la creación, aplicación y optimización de sistemas de tratamiento para la remoción de nitrógeno y de fósforo, lo cual permitió disminuir significativamente las descargas de estos nutrientes en países desarrollados, sin embargo, tecnologías como la remoción biológica de fósforo mediante bacterias acumuladoras de fosfatos (Enhanced biological phosphorus removal), son muy complicadas de operar y/o con costos que los países en desarrollo no pueden afrontar; razones por las que estos procesos son difíciles de aplicar en los sistemas descentralizados que se instalan en zonas rurales o de difícil acceso.

En referencia a lo anterior, México, tiene una dispersión poblacional importante; de acuerdo a lo publicado por CONAGUA, hasta el año 2011, el 23% de la población se ubicaba en 188,593 comunidades rurales con menos de 2,500 habitantes, y probablemente, una gran parte del agua residual generada no recibe tratamiento alguno, creándose problemas ambientales y de salud pública.

Implementar sistemas de tratamiento que involucren la instalación de una red de drenaje y altos consumos de energía eléctrica supondría la inversión de enormes recursos económicos y personal capacitado, lo cual no es rentable para estas comunidades. En respuesta, se han desarrollado nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales conocidas como sistemas descentralizados.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Evaluar la eficiencia de remoción de fósforo de un agua residual municipal tratada por un sistema descentralizado, utilizando un lodo residual de una planta potabilizadora.

3.2 Objetivos específicos

- Determinar, área superficial específica, densidad aparente, porosidad y granulometría del lodo-Al seco y tamizado (proveniente del proceso de potabilización mediante la coagulación con sulfato de aluminio).
- Estimar la capacidad máxima de adsorción del lodo-Al mediante isotermas de adsorción en las condiciones de pH, y concentración inicial de P-PO_4^{3-} encontradas en un agua residual municipal.
- Estimar la capacidad de adsorción del lodo-Al a través de ensayos en columnas a escala laboratorio, utilizando tres tiempos de residencia hidráulico.
- Construir y evaluar el desempeño de una columna empacada con lodo-Al para un sistema descentralizado a escala real.

La meta a alcanzar en este trabajo de tesis es, mejorar la remoción de fósforo en el sistema a escala real FS-BF-HC mediante la implementación de un proceso unitario, sin hacer mayores modificaciones en el sistema existente.

4 MARCO TEÓRICO

4.1 Contaminación de las aguas

Las fuentes de contaminación de las aguas pueden clasificarse en naturales y antropogénicas. Los temas a tratar en este trabajo de tesis se enfocan en el efecto al ambiente de las fuentes antropogénicas y las tecnologías para su mitigación. Las fuentes antropogénicas se conocen como descargas o vertidos, y las características de éstas dependerán de la actividad que se realice con esa agua. Así, se puede clasificar un agua residual en: aguas provenientes de la industria, la ganadería, la agricultura, de las ciudades o comunidades.

Dependiendo del tipo de descarga y del cuerpo receptor (el dinamismo de los contaminantes difiere de ecosistema a ecosistema) el impacto y las consecuencias serán diferentes, siendo la eutrofización uno de los problemas principales a tomar en cuenta.

4.2 Eutrofización

La eutrofización natural, hace referencia al envejecimiento de lagos y la carga de nutrientes en éstos cuerpos de agua (Ramalho, 1996). Sin embargo, este proceso se ve acelerado por el aporte de nutrientes de las descargas humanas.

De acuerdo a la legislación europea, podemos definir a la eutrofización como el enriquecimiento de nutrientes en el agua, especialmente compuestos de nitrógeno y/o fósforo, causando un crecimiento acelerado algal y formas complejas de plantas que provocan una pérdida en el balance de los organismos presentes en el agua y en la calidad de la misma (Commission-directive, 1998).

Los nutrientes responsables del crecimiento desmedido de plantas en los cuerpos de agua son requeridos en diferentes proporciones, clasificándolos en macronutrientes y micronutrientes; los micronutrientes son aquellos que se requieren a niveles traza como Na, Ca, K, Mg, S, Cu, Fe, Zn, Co, B, Mo, entre otros; los macronutrientes se requieren en mayores cantidades como C, N y P.

En cuanto a las consecuencias de la eutrofización, podemos destacar las siguientes: el consumo excesivo de oxígeno por aumento de la actividad microbiana, provocando condiciones desfavorables para organismos superiores como peces; la disminución de las áreas recreativas por los malos olores que emanan de los cuerpos de agua eutrofizados debido a la descomposición de las algas; la desaparición de lagos por la formación de tierra firme en las orillas por depósitos de plantas y sedimentos en el fondo; y la disminución de la capacidad de navegación por el crecimiento de algas y obstrucción de canales y tuberías.

4.2.1 Nitrógeno y fósforo como contaminantes

Como se ha venido mencionando, la presencia de nitrógeno y fósforo son los principales responsables del crecimiento desmedido de las algas en cuerpos de agua. A continuación se describe el origen de estos dos nutrientes.

4.2.1.1 Nitrógeno

A la par con el fósforo, el nitrógeno es uno de los contaminantes más importantes del agua, ya que las diferentes formas nitrogenadas pueden causar toxicidad y eutrofización. Es además, constituyente de todas las proteínas, la clorofila y también lo encontramos en las coenzimas y los ácidos nucleicos.

Las formas nitrogenadas que están presentes en el agua residual son nitritos, nitratos, nitrógeno amoniacal, amoniaco y nitrógeno orgánico.

El nitrógeno en forma de nitratos puede ser aportado por microflora nitrificante presente en una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) con excesiva aireación, fertilizantes nítricos, humus, entre otros. La contaminación del agua por nitratos es un problema mayor en lugares donde se practica de forma extensiva la agricultura. En relación a la salud humana, la metahemoglobinemia o enfermedad del niño azul, es causada por la presencia de nitratos en el agua que, una vez en el estómago del niño, se reducen a nitritos por actividad microbiana.

Ya en la sangre, éstos se unen a la hemoglobina reduciéndola en metahemoglobina, la cual es incapaz de transportar oxígeno al cuerpo, afectando la respiración de los niños (Frioni, 1999).

Las principales fuentes de nitrógeno en aguas residuales son las descargas domésticas, fertilizantes, desechos de animales, muerte de plantas y animales, fugas en fosas sépticas mal construidas o deterioradas, fijación de nitrógeno atmosférico por organismos y lixiviación de rellenos sanitarios (EPA, 1993).

4.2.1.2 Fósforo

Uno de los contaminantes más importantes que se encuentra en las descargas de aguas residuales es el fósforo. Éste se encuentra en el agua en tres formas; ortofosfatos (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4), polifosfatos (P_2O_7) y fósforo orgánico. La mayor proporción del fósforo se encuentra en forma de ortofosfatos, luego siguen los polifosfatos y una porción muy pequeña está en forma orgánica (Pastor Alcañis, 2008).

Muchos autores afirman que el fósforo a cualquier escala (laboratorio, planta piloto) es el nutriente limitante (Gerdes, et al., 1998; Heinke, et al., 1999; Gray, 2004; Dodds, et al., 2010; Mackenzie, 2010).

El suministro de fósforo en las aguas superficiales se debe a dos clases de fuentes; puntuales y difusas. Las fuentes puntuales son aquellas que podemos identificar fácilmente, siendo las más importantes (en cuanto a aporte de fósforo se refiere): las descargas de aguas residuales, fosas sépticas, descargas industriales, estiércol, la descomposición de animales muertos, entre otras. Las fuentes difusas son aquellas difíciles de identificar debido a que están en función de las condiciones climáticas y de la temporada del año, por ejemplo: las actividades humanas, la agricultura y la ganadería son algunas de las más importantes.

El ciclo del fósforo incluye interacciones y transformaciones de tipo física, química y microbiológica. Estas interacciones determinan las formas de fósforo, su disponibilidad para

las plantas, y su transporte por lluvia o lixiviación. Estos procesos conforman el ciclo del fósforo, el cual se muestra en la figura 1.

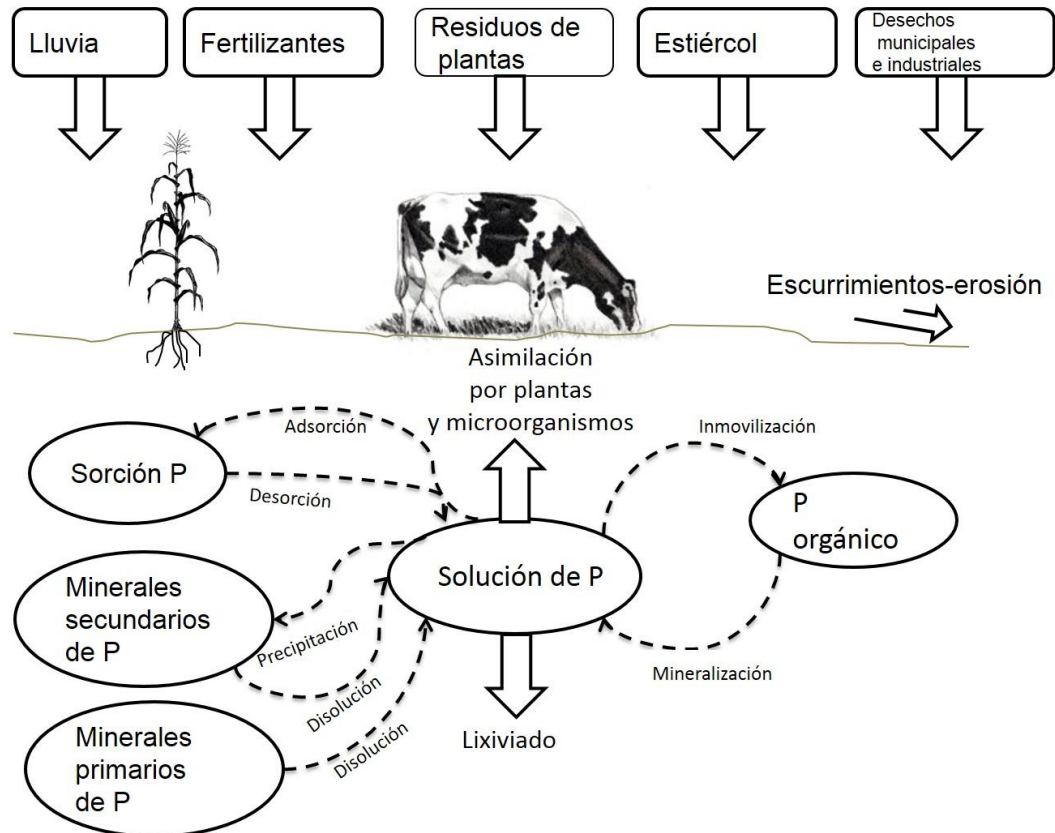


Figura 1. Representación del ciclo del fósforo en un sistema suelo-agua-animal-plantas. Tomado y modificado de Ritter & Shirmohammadi, 2001

La concentración de fósforo en las aguas residuales depende de diferentes factores. No todas las personas generan la misma cantidad y calidad de agua residual. Las características de cada agua dependerán del comportamiento, estilo de vida, nivel socioeconómico y el marco legal del que esté rodeado un grupo social determinado (Mogens, et al., 2008). La concentración en las aguas residuales está comprendida entre 4 a 15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fósforo total (Metcalf y Eddy, 2007).

Cabe señalar que, las aguas residuales de uso doméstico, contienen cantidades importantes de fósforo. Se estima que en la orina hay de 0.3 a 0.4 $\text{kg}\cdot\text{hab}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$ y en las heces fecales se

adicionan $0.2 \text{ kg}\cdot\text{hab}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$, originados del consumo de comida, además se añaden $0.18 \text{ kg}\cdot\text{hab}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$ por el uso de detergentes (Balmér, 2004).

4.3 Tratamiento de aguas residuales

El objetivo de tratar las aguas residuales antes de verterlas a los cuerpos receptores (lagos, ríos, embalses, entre otros), es evitar impactarlos negativamente y minimizar el riesgo de las personas a contraer una infección por el uso de un agua contaminada.

Las aguas residuales urbanas que llegan a las plantas de tratamiento de aguas residuales pueden estar conformadas por los siguientes contaminantes:

Materia orgánica. El principal objetivo de la mayoría de los sistemas biológicos de tratamiento es remover materia orgánica, la cual está conformada principalmente por: proteínas, carbohidratos y lípidos.

Nutrientes. El nitrógeno, el fósforo y el carbono son los que más interesa remover en los procesos de tratamiento de aguas residuales y para los cuales existen diferentes configuraciones de sistemas de tratamiento.

Sólidos suspendidos. Aportan algo de materia orgánica y es conveniente separarlos del tratamiento por medios físicos.

Grasas y aceites. Se eliminan por flotación siempre que no estén emulsionados.

Patógenos. Son de una connotación social importante. Eliminarlos minimiza el riesgo de transmisión de enfermedades de diferente tipo.

Metales pesados. Debido a descargas industriales, zonas mineras, entre otros, las aguas residuales domésticas pueden contener arsénico, cadmio, cianuros, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo y zinc. La presencia de dichos metales está regulada por la NOM-001-SEMARNAT-1996.

Al respecto, se han desarrollado una serie de mecanismos físicos, químicos y biológicos que remueven contaminantes del agua. Se conocen como procesos unitarios físicos, químicos y/o biológicos. Estos procesos unitarios se pueden encontrar tanto en trenes de tratamiento de tipo

convencional como en descentralizados. A continuación se describen los procesos por etapas para un tren de tratamiento de tipo convencional.

El tren de tratamiento de una PTAR comúnmente está conformado por las siguientes etapas:

Pre-tratamiento. Consiste en la remoción de arenas y sólidos de gran tamaño. Las aguas residuales pasan por un sistema de rejillas gruesas y finas para retener materiales sólidos como ramas, materiales plásticos, entre otros. Las aguas residuales deben pasar por un desarenador, ya que, en caso de que se traten de aguas que corran superficialmente, éstas pueden arrastrar sedimentos que harían aumentar los costos de tratamiento y comprometer o dañar componentes de la planta de tratamiento como por ejemplo, bombas, válvulas y tuberías. Así mismo, se evita el taponamiento de filtros percoladores, biofiltros y humedales.

Tratamiento primario. Se remueve parte de los sólidos suspendidos mediante sedimentación, así como la materia orgánica y los nutrientes que están contenidos en los sólidos. Se espera una remoción del 30 al 40% de la materia orgánica, del 10 al 20% de fósforo total y del 10 al 20% del nitrógeno total (Metcalf y Eddy, 2003).

Tratamiento secundario. Se refiere al tratamiento biológico. En esta etapa se hace uso de los microorganismos para depurar las aguas residuales, principalmente para remover carbono (materia orgánica). Procesos de biomasa suspendida y adherida como lodos activados y filtros percoladores, respectivamente.

Tratamiento terciario y avanzado. Se encarga de pulir el agua proveniente del tratamiento secundario, con procesos y operaciones que aumenten la calidad de un agua tratada. Los sistemas terciarios comúnmente se tratan de desinfección por medio de luz ultravioleta, ozono y el mayormente utilizado, el cloro. Existen otros como los filtros con carbón activado para remover color y olores, el intercambio iónico para eliminar dureza, la ósmosis inversa para el tratamiento por membrana de las aguas, entre otros.

En la tabla 1 se describen brevemente algunos de los sistemas de tratamiento biológico usualmente utilizados para el tratamiento de aguas residuales domésticas.

Tabla 1. Sistemas de tratamiento más utilizados para el tratamiento de aguas residuales domésticas

Sistema de tratamiento	Descripción, ventajas y desventajas
Lodos activados	Sistemas de biomasa suspendida muy eficientes en cuanto a la remoción de materia orgánica. Si se requiere, se pueden configurar para desnitrificar. Entre las desventajas de este sistema destacan los siguientes: requerimientos energéticos elevados para aireado y mezclado; la producción alta de lodos; requerimiento de personal capacitado para operar la PTAR. Por otro lado, debido a sus cortos tiempos de retención, pueden tratar grandes volúmenes de agua, por ello, son uno de los sistemas más utilizados para tratar efluentes de grandes ciudades (Ramalho, 1996, Metcalf y Eddy, 2003).
Lagunas de estabilización	De acuerdo a la CONAGUA, las lagunas de estabilización, son los sistema de tratamiento más utilizado en el país con 729 plantas (2289 en total) funcionando hasta el año 2011. Son sistemas de biomasa suspendida que demandan grandes extensiones de terreno (siendo esta su principal desventaja), ya que requieren tiempos de retención muy elevados. Por otro lado, son de muy bajo costo en cuanto a operación y mantenimiento se refiere (Bitton, 2005, CONAGUA, 2011).
Filtros percoladores	Los filtros percoladores se clasifican dentro de los sistemas de biomasa fija, los cuales pueden ser utilizados en comunidades pequeñas por ser de fácil operación. Son tolerantes a variaciones de carga y a influentes industriales. Sin embargo, pueden llegar a obstruirse generando malos olores y atraer vectores (Eckenfelder, 2000; Metcalf y Eddy, 2003).
Biodiscos	En México, solo existen 10 plantas de tratamiento que funcionan mediante Biodiscos (CONAGUA, 2011). Algunas de sus ventajas son los tiempos de residencia pequeños, bajos costos de operación y mantenimiento y lodos producidos fácilmente sedimentables (Eckenfelder, 2000).
Sistemas anaerobios	Los sistemas que trabajan bajo condiciones anaerobias pueden tratar cargas orgánicas muy elevadas, aunque también se pueden utilizar con aguas domésticas o municipales. Entre sus ventajas encontramos: Bajos costos en operación debido a que no requieren aireación; uno de los subproductos de la digestión anaerobia es el metano que puede ser utilizado para la cogeneración de energía; y la baja cantidad de lodos que producen. Como desventajas destacan: la alta sensibilidad de estos sistemas ante cambios de pH, temperatura, sustancias tóxicas, entre otros. Además de requerir mantenimiento y operación especializados (Eckenfelder, 2000; Metcalf y Eddy, 2003).

4.4 Sistemas de tratamiento de aguas residuales descentralizadas

El manejo de las aguas residuales descentralizado se define como la recolección, tratamiento y reutilización de las aguas residuales en el lugar o cerca del punto de generación (Crites y Tchobanoglous, 2000).

Los sistemas de tratamiento de aguas descentralizados se utilizan en sitios donde la instalación de redes de alcantarillado o sistemas centralizados no son técnicamente, políticamente, ambientalmente, o económicamente accesibles (Metcalf y Eddy, 2003). Es por ello que estos sistemas deben ser de fácil operación, poco mantenimiento y muy robustos (Garzón-Zúñiga, et al., 2012) esto es; que sin importar la variación en el caudal y contenido del agua, éstos deben mostrar altas eficiencias. Además, por estar instalados en el sitio de generación de los residuos, deben ser estéticamente agradables y no presentar malos olores (Buelna, et al., 2006).

Una configuración de sistemas descentralizados ampliamente extendida es la combinación de fosa séptica (FS) con un campo de absorción en el suelo (apartado 4.4.1). A esta configuración se le han realizado algunas modificaciones al añadir un humedal construido (HC) y/o un Biofiltro (BF) (Garzón-Zúñiga, et al., 2011).

En los siguientes apartados, se describen las características y funciones principales de los sistemas que han sido utilizados como sistemas descentralizados.

4.4.1 Fosas sépticas (FS)

Las FS son dispositivos que se utilizan en sitios que no cuentan con servicio de alcantarillado o que el costo para colocarlo resulte muy costoso, siendo las localidades rurales y suburbanas (casas habitación, escuelas, parques, entre otros) donde más se utilizan. Una FS consiste en un contenedor enterrado preferentemente aislado del suelo (para evitar problemas ambientales por percolación de los residuos), que funciona como tratamiento primario para la separación de sólidos del agua residual, además provee tratamiento biológico parcial, mediante bacterias que en condiciones anaerobias se encargan de degradar la materia orgánica.

Sólo en Estados Unidos, alrededor del 25% de las casas utilizan este sistema, generando más de 15 millones de litros de aguas residuales por día (EPA, 2005; Miller, et al., 2008). Comúnmente, las aguas tratadas de las FS son recibidas por un tratamiento de absorción en suelo (ver figura 2). Esta es la manera más utilizada, ya que es de bajo costo, estable y sencilla. Sin embargo, la absorción en suelo, no se puede realizar en cualquier zona, antes deberán hacerse estudios de suelo y del nivel del manto freático; un suelo poco permeable, conducirá a contaminar el agua superficial por las escorrentías; un suelo muy permeable, no depurará el agua residual antes de que llegue al manto freático y lo contamine.

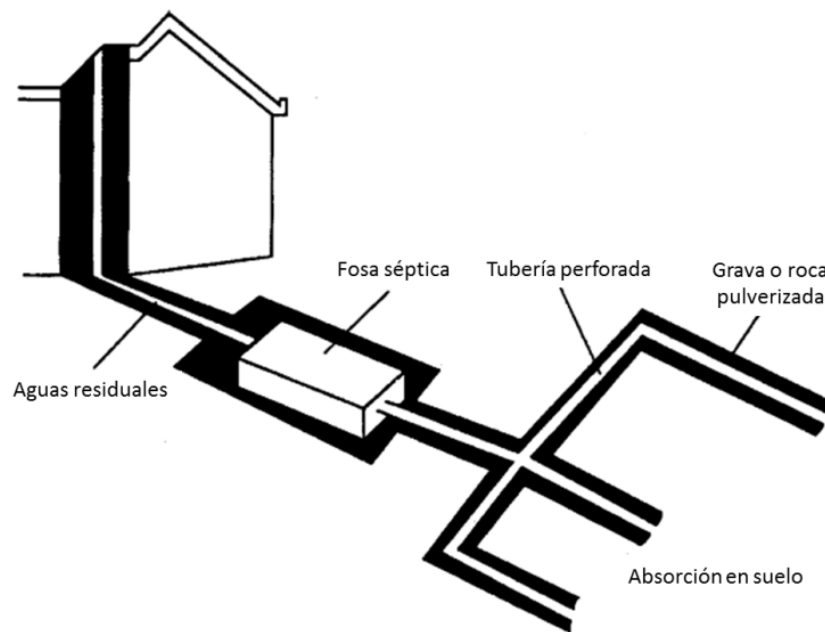


Figura 2. Sistema de fosa séptica con absorción en suelo. Tomado de Bitton, 2005

En sistemas descentralizados donde ya existe una combinación de tecnologías, las FS tienen por función otorgar un pre-tratamiento a las aguas residuales. La FS actúa como un sedimentador primario, donde se favorecen condiciones anaerobias y de reposo que facilitan la degradación parcial de la materia orgánica y la eliminación de sólidos suspendidos, grasas y aceites. No obstante, la eliminación de materia orgánica soluble, nutrientes y patógenos es muy pobre. En este pre-tratamiento, se han reportado las siguientes eficiencias: 15-30%

DBO₅; 50-70% de sólidos; 70-80% grasas y aceites; 15% de fósforo; y la remoción de virus y patógenos no cambia significativamente respecto a la entrada (EPA, 1980; Gill, et al., 2007).

En cuanto al diseño, las fosas sépticas deben asegurar la mayor remoción de sólidos sedimentables. En el informe titulado “Especificaciones técnicas para el diseño de tanques sépticos” del Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS, 2003) es necesario considerar los siguientes aspectos:

- **Tiempo de retención hidráulico del volumen de sedimentación** (comúnmente de al menos 24 horas y no menor de 6 horas).

$$Pr = 1.5 - 0.3 \cdot \log(P \cdot w) \quad (1)$$

Dónde:

Pr = Tiempo promedio de retención hidráulica en días

P = Población servida

w = Caudal de aporte unitario de aguas residuales en $L \cdot hab^{-1} \cdot d^{-1}$

- **Volumen de sedimentación.**

$$Vs = 10^{-3} \cdot (P \cdot w)Pr \quad (2)$$

Dónde:

Vs = Volumen de sedimentación en m^3

- **Volumen de almacenamiento de lodos.**

$$Vd = G \cdot P \cdot N \cdot 10^{-3} \quad (3)$$

Dónde:

Vd = Volumen de almacenamiento de lodos en m^3

G = Volumen de lodos producido por persona y por año en litros

N = Intervalo de limpieza o retiro de lodos en años

- **Volumen de lodos producidos:** Dependerá de la temperatura y de si existen descargas de residuos de cocina. Para climas cálidos se considera una producción de $40 \text{ L}\cdot\text{hab}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$ y para climas fríos $50 \text{ L}\cdot\text{hab}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$. Si existe la probabilidad de introducir suficiente cantidad de grasa que afecte el buen funcionamiento del sistema de evacuación de las aguas residuales, a los valores anteriores se le adicionará un valor de $20 \text{ L}\cdot\text{hab}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$.
- **Volumen de natas:** Como valor normal se considerará un volumen mínimo de 0.7 m^3 .
- **Espacio de seguridad:** la distancia entre la parte inferior del ramal de la te de salida y la superficie inferior de la capa de natas no deberá ser menor a 0.10 m .
- **Profundidad de sedimentación:** se optará por el valor resultante de la división entre el volumen de sedimentación (V_s) y el área superficial del tanque séptico (A). En ningún caso, la profundidad de sedimentación será menor a 0.30 m .
- **Profundidad de nata y de almacenamiento de lodos:** la determinación de las profundidades correspondientes al volumen de natas y volumen de lodos se efectuará dividiendo el volumen de natas y el volumen de almacenamiento de lodos entre el área superficial del tanque séptico.
- **Profundidad neta del tanque séptico:** la profundidad neta del tanque séptico se obtendrá a partir de la suma de las profundidades de natas, sedimentación, almacenamiento de lodos y del espacio de seguridad.

4.4.2 Biofiltración sobre lecho orgánico

Los sistemas de biofiltración sobre lecho orgánico es una tecnología no convencional, fácil de operar, de bajo costo y muy robusta que en México ha sido desarrollada por el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), y ha demostrado muy buenas eficiencias tanto a

nivel de tratamiento doméstico como industrial (Garzón-Zúñiga, 2005; Garzón-Zúñiga et al., 2011; 2012; González, 2009).

La biofiltración consiste en una percolación del agua residual a través de un lecho orgánico, donde, el material orgánico de soporte (tabachín, jacaranda, turba, fibra de coco, entre otros) favorece los procesos de sorción (absorción más adsorción) y fijación de bacterias, que llevan a cabo la degradación de los contaminantes hasta CO_2 , N_2 , y H_2O . Cabe señalar que la biofiltración se distingue de los filtros percoladores en dos grandes aspectos: 1) la carga hidráulica que tratan los biofiltros es significativamente menor que los filtros percoladores, pero alcanzan eficiencias mucho mayores que estos últimos y 2) el material de empaque en filtros percoladores es sintético, piedra o grava. Los materiales antes mencionados no proveen los beneficios de sorción de contaminantes y presentan una menor fijación de microorganismos que los materiales de origen orgánico. La figura 3 muestra el principio del funcionamiento de un biofiltro.

Al respecto, Garzón-Zúñiga, et al., (2012) menciona que los mecanismos por los cuales los contaminantes son transformados son: 1) filtración lenta y pasiva, 2) absorción, adsorción e intercambio iónico, 3) biodegradación y 4) desinfección.

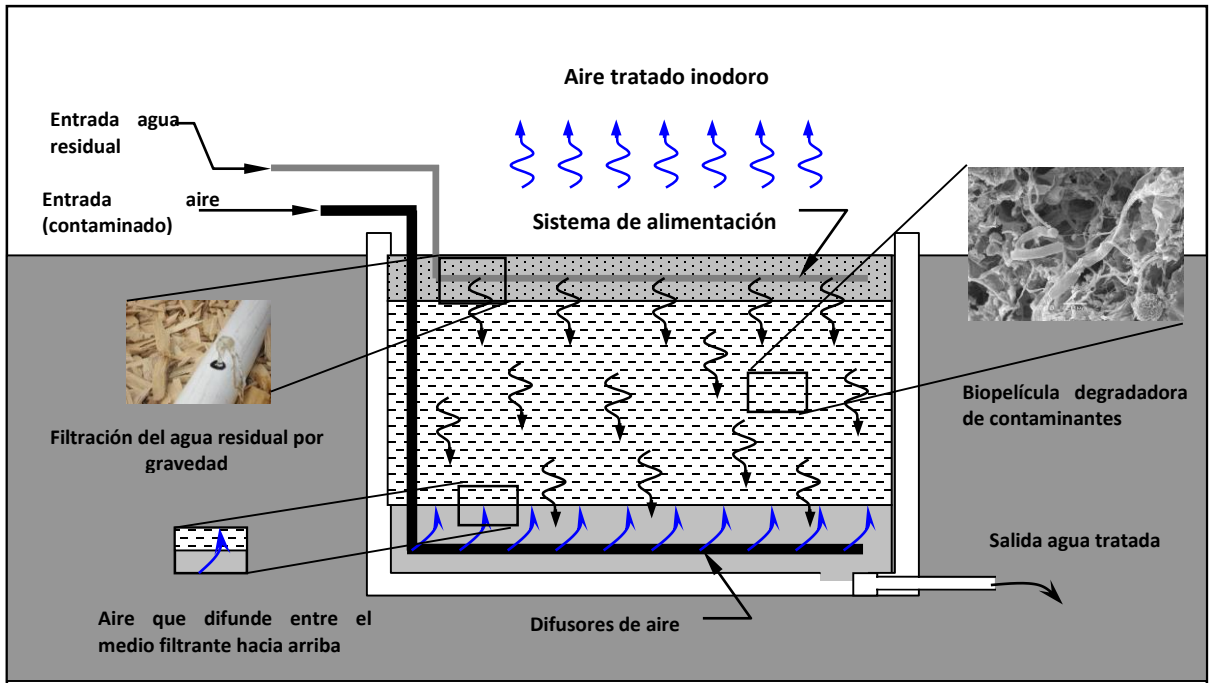


Figura 3. Mecanismos de remoción de contaminantes en un biofiltro. Tomado de Garzón-Zúñiga, et al., 2012

Con base en experiencias previas se definen las dimensiones de un biofiltro, además depende en gran medida de las características del soporte orgánico como: área superficial específica y fracción de huecos alta, resistencia al taponamiento, costo razonable, alta resistencia mecánica, poco peso, entre otros.

Esta tecnología se ha aplicado exitosamente en México y en Canadá alcanzando eficiencias globales de tratamiento entre 90% y 99% de los parámetros: DBO₅, SST, NTK y coliformes (Garzón-Zúñiga, et al., 2012). Algunos de los casos en donde se ha implementado la biofiltración son: en la localidad de Kipawa; tratamiento de efluentes industriales de agroalimentos en Canadá; en México se ha implementado en la escuela secundaria federal N°2 de Cuernavaca, Morelos.

Sin embargo, las eficiencias alcanzadas en cuanto a remoción de fósforo se refiere, han sido muy pobres. En un estudio de tratabilidad para encontrar un material orgánico tropical adecuado para usar en biofiltración, Garzón-Zúñiga, et al., (2005) encontraron que, en

combinación de varios materiales de empaque, la mejor eficiencia alcanzada fue de 21.94%, concluyendo, que no existe una remoción eficiente de fósforo en biofiltros.

4.4.3 Humedales construidos (HC)

Los humedales construidos (HC) consisten en un contenedor poco profundo lleno de algún material filtrante (llamado sustrato), usualmente arena o grava; el cual se planta con vegetación tolerante a condiciones saturadas de agua. Éstos poseen buenas cualidades de depuración y, en un esfuerzo por llevar las bondades de los humedales naturales al tratamiento de aguas residuales, se han desarrollado los HC que emulan los procesos biogeoquímicos que ocurren en un humedal natural. Estos sistemas basados en humedales son reconocidos como una tecnología de bajo costo y muy eficientes para el tratamiento de las aguas residuales, tanto así, que son ampliamente utilizados en zonas donde la disponibilidad de terreno no es un problema (EPA, 1999; Mitsch, et al., 2007).

La transformación de los componentes del agua residual se lleva a cabo al momento de que éstos entran en contacto con el humedal. La descomposición de la materia orgánica se lleva a cabo por la presencia de microorganismos aerobios y anaerobios, y los nutrientes, como el nitrógeno, se transforman por la presencia de microorganismos nitrificantes y desnitrificantes (nitrosomas y nitrobacter), además de la toma de nutrientes por parte de las plantas (ver apartado 4.5.1). En cuanto al fósforo, su movilidad y transformación (ver figura 4), se da mediante los siguientes mecanismos: 1) por la toma de fósforo de las plantas y los microorganismos; 2) procesos de adsorción y co-precipitación; 3) sedimentación y 4) liberación del fósforo en condiciones anaerobias (EPA, 1999; Wallance, et al., 2006; Mitsch, et al., 2007).

Estos mecanismos de transferencia de masa, son posibles dentro de un humedal debido principalmente a la interacción suelo-planta-microorganismo.

Suelo. Muchas de las transformaciones de los elementos en los humedales se llevan a cabo en el suelo. Los suelos de los humedales son conocidos como suelos hídricos que, de acuerdo al

Departamento de Servicio de Conservación y Recursos Naturales de Agricultura de Estados Unidos (USDA por sus siglas en inglés), se definen como suelos que se forman bajo condiciones de saturación, estancamiento o inundación por periodos suficientemente largos como para generar una zona anaerobia. Esta zona anaerobia, en conjunto con una zona oxidada, generan un gradiente de potencial redox que determina en gran medida la movilidad de ciertos elementos (ver tabla 2).

Tabla 2. Formas oxidadas y reducidas de varios elementos acorde al potencial redox. Fuente: Mitsch, et al., 2007

Elemento	Forma oxidada	Forma reducida	Potencial Redox aproximado (mV).
Nitrógeno	NO_3^-	N_2O , N_2 , NH_4^+	250
Manganeso	Mn^{4+}	Mn^{2+}	225
Hierro	Fe^{3+}	Fe^{2+}	+100 a -100
Azufre	SO_4^{2-}	S^{2-}	-100 a -200
Carbón	CO_2	CH_4	Debajo de -200

En cuanto al fósforo se refiere, éste no se ve afectado directamente por el potencial redox, sino indirectamente al transformar los elementos con los que forma complejos, como el hierro. En condiciones reducidas el hierro pasa de Fe^{3+} a Fe^{2+} ; lo cual libera el fósforo ligado con el Fe^{3+} .

En HC, el suelo es el sustrato o medio de soporte de las plantas; las funciones que desempeña principalmente son: proporcionar superficie para el crecimiento del consorcio bacteriano; da lugar a transformaciones físico-químicas y biológicas (sobre todo microbianas); la permeabilidad del sustrato permite el flujo del agua a través del humedal.

Planta. Algunos ejemplos de plantas utilizadas para el tratamiento de aguas residuales incluyen espadañas, carrizos, juncos, y juncos de laguna (Lara Borrero, 1999). Las plantas contribuyen al tratamiento del agua de varias maneras: toman los nutrientes, y elementos traza y los incorporan a los tejidos de la planta; transfieren gases (O_2) entre la atmósfera y los sedimentos; dan soporte y alimento (con las hojas y tallos muertos) a los microorganismos; y contrarrestan la colmatación del humedal (Vymazal, et al., 2006; Mitsch, et al., 2007).

Microorganismo. Los microorganismos son los responsables de la degradación de la materia orgánica del agua residual, así como la toma de nutrientes. Tienen cierta relación de simbiosis con las plantas, ya que las raíces de las plantas proveen un área superficial grande para que los microorganismos se puedan adherir, y éstos degraden ciertos componentes orgánicos para que los consuman las plantas (Mitsch, et al., 2007).

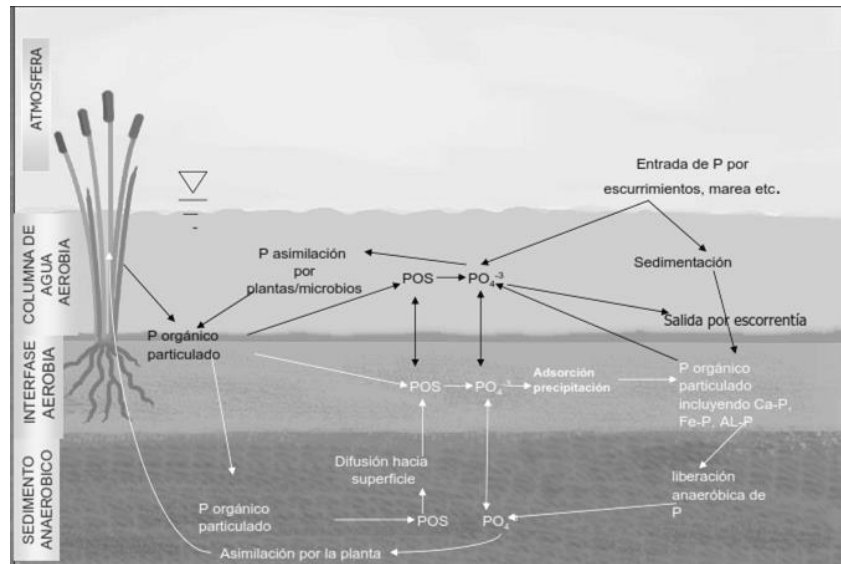


Figura 4. Esquema de las transformaciones de fósforo en humedales. Tomado de Mitsch, et al., 2007

De acuerdo al Inventario Nacional de Plantas Municipales de Potabilización y de Tratamiento de Aguas Residuales en Operación de la CONAGUA del 2011. Actualmente en México, existen 69 sistemas de humedales tratando aguas residuales. Un porcentaje pequeño cuando en el país son 2029 plantas las que están en operación.

Con una capacidad instalada de $674.5 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ y un caudal tratado de $513.1 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$, representa el 0.41% del total de las aguas residuales tratadas del país.

4.5 Tratamiento de aguas residuales para remoción de fósforo y su problemática

El fósforo es requerido por los seres vivos en pequeñas cantidades en comparación con los requerimientos de carbono y nitrógeno. En general, se habla de una relación C:P de (100-300):1, y de una relación N:P de (5-20):1 (Alexander, 1977).

La remoción de fósforo consiste en convertir los iones de fósforo contenidos en el agua residual a una fracción sólida, ya sea mediante el uso de una sal metálica en un proceso de coagulación-floculación; mediante la toma de microorganismos en lodos activados; o, por medio de plantas y el sustrato de humedales, es decir, se busca la inmovilización del fósforo a una forma insoluble o reciclarlos en forma de purga de lodos.

La problemática recae en que la mayoría de los sistemas convencionales de tratamiento no están diseñados para la remoción de fósforo, por ejemplo, en una planta convencional de lodos activados, el mecanismo de remoción consiste en la asimilación de fósforo por parte de las bacterias para satisfacer sus necesidades metabólicas, disminuyendo de una a dos unidades la concentración de fósforo del agua residual (Gray, 2004; Pastor Alcañis, 2008), siendo esto insuficiente para proteger los cuerpos de agua catalogados como “sensibles”. En cambio, en una planta diseñada especialmente para la remoción de fósforo, se acondiciona el medio para que las bacterias acumuladoras de fosfatos (BAF) puedan crecer y proliferar. El proceso es muy complicado y se requiere un alto nivel de control (ver apartado 4.5.2).

Por otra parte, tradicionalmente se usan sales metálicas como coagulantes para remover el fósforo inorgánico, sin embargo, esto genera una cantidad de lodos importante que, de acuerdo a la Ley General Integral de los Residuos de México en su art 19 menciona que, estos lodos requieren de un manejo especial. Normalmente se depositan en rellenos sanitarios o en lagunas de oxidación. Otro inconveniente es la disminución de pH que se tiene en el efluente al usar sales metálicas, aumentando los costos de tratamiento.

A continuación se presentan algunos aspectos de los procesos más ampliamente utilizados para remover fósforo.

4.5.1 Remoción de fósforo por asimilación de plantas en humedales

Así como todas las plantas, las que se encuentran en los humedales necesitan macro y micro nutrientes para su crecimiento. Estos nutrientes son proporcionados por las aguas residuales.

Las plantas de los humedales asimilan el fósforo en forma de H_2PO_4^- , sin embargo, es un ión muy inestable que reacciona fácilmente con elementos libres de Al, Fe y Ca, formando complejos insolubles no disponibles para las plantas (Foth, 1992). En las plantas, el fósforo es importante en la transmisión de energía como parte del Adenosín Trifosfato (ATP). Es además constituyente de muchas proteínas, coenzimas, ácidos nucleicos y sustratos metabólicos (Foth, 1992).

4.5.2 Remoción de fósforo por procesos biológicos mediante Bacterias Acumuladoras de Fosfatos (BAF)

La eliminación de fósforo por medios biológicos puede lograrse a partir de dos mecanismos: 1) absorción (asimilación) directa de fósforo por medio de biomasa suspendida en lodos activados y en plantas en humedales; y 2) metabolismo de las Bacterias Acumuladoras de Fosfatos (BAF) para lo cual se debe proporcionar condiciones ambientales particulares para que las BAF puedan crecer en un lodo activado (de-Bashan, et al., 2004). En busca de mejorar las eficiencias de remoción de fósforo, se han desarrollado diferentes procesos que favorecen la implantación de BAF como se describe a continuación.

Para que la eliminación biológica del fósforo se logre en una planta de lodos activados, es necesario someter a la biomasa a condiciones alternas de presencia y ausencia de oxígeno. En una primera etapa, se deben someter a condiciones anaerobias (ausencia de oxígeno y nitratos). En estas condiciones, las BAF almacenan ácidos grasos volátiles (acetato) en forma de Polihidroxialcanoatos (PHA), que se encuentra principalmente en forma de Polibetahidroxibutiratos (PHB).

La energía que utilizan las BAF para degradar la materia orgánica y almacenar polímeros (en su mayoría PHA y glucógeno) proviene de los polifosfatos (molécula de almacenamiento de alta energía). Las BAF hidrolizan los polifosfatos y como consecuencia se liberan fosfatos (PO_4^{3-}); aumentando la concentración de fósforo en el agua (ver figura 5), el glucógeno también aporta algo de energía.

Posteriormente, se somete a la biomasa a una zona anóxica y/o aerobia, donde las BAF utilizan el PHB como fuente de energía para crecimiento celular y para reincorporar a la célula los polifosfatos a partir de la toma del fosfato previamente liberado en la zona anaerobia. El balance de masa del fósforo, entre lo liberado y lo reincorporado, es positivo y se da una disminución significativa de fósforo en el agua residual, en ocasiones se puede alcanzar una completa remoción (de-Bashan, et al., 2004).

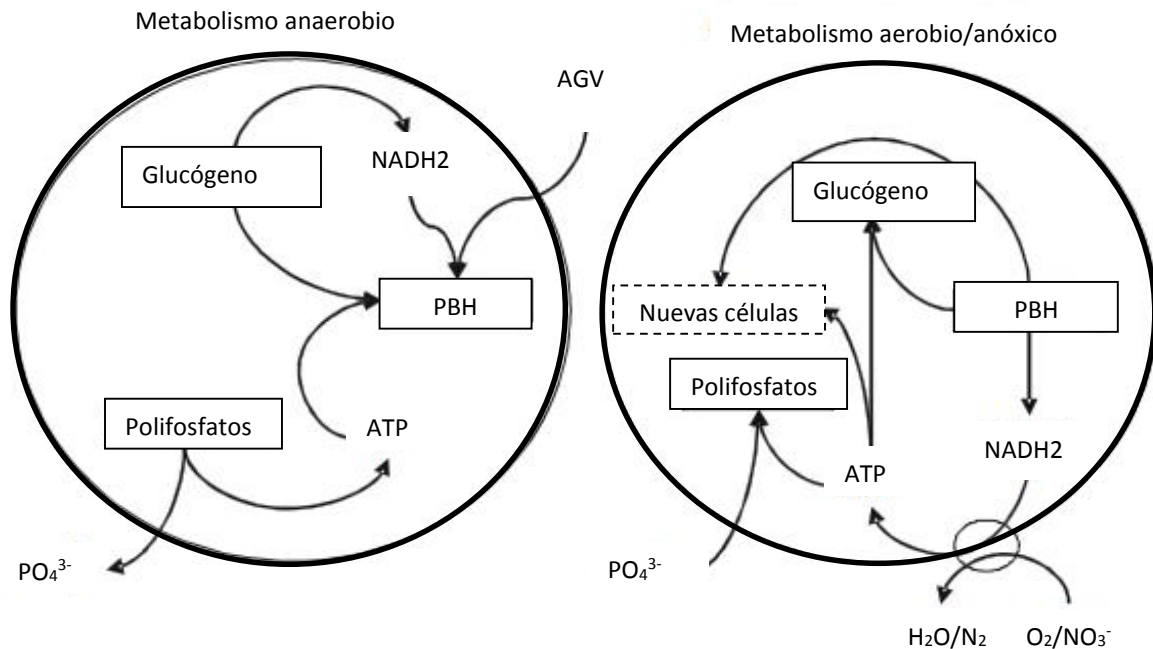


Figura 5. Metabolismo de las BAF bajo condiciones anaerobias y condiciones oxidadas. Tomado y modificado de Van Haandel, et al., 2007

Se han desarrollado varias configuraciones para inducir la remoción biológica del fósforo, cuya principal diferencia entre todas estas configuraciones es la forma en la que se pretende proteger a las zonas anaerobias contra la introducción de nitratos (Van Haandel, et al., 2007).

La descripción de los sistemas y sus configuraciones (ver figura 6) se muestran a continuación:

A/O. Propuesto por Barnard en 1976, consiste en una secuencia anaerobia/aerobia. El lodo proveniente del sedimentador es recirculado al tanque anaerobio. Esta configuración se aplica sólo si no se requiere la remoción de nitrógeno.

A²/O. Esta modificación de la configuración A/O, promueve la desnitrificación añadiendo un tanque anóxico en medio del tanque anaerobio y el aerobio. Los lodos del tanque aerobio se recirculan al tanque anóxico para la desnitrificación y finalmente se recirculan los lodos del sedimentador al tanque anaerobio, sin embargo, la introducción de nitratos es inevitable, reduciendo las eficiencias de la remoción de fósforo.

UCT. Configuración propuesta por Rabinowitz y Marais en 1980. La introducción de nitratos se evita al recircular los lodos desde el reactor anóxico, donde se lleva la reducción de los nitratos hasta nitrógeno gas (desnitrificación).

UCT modificado. Esta configuración fue diseñada para asegurar que la introducción de nitratos sea imposible. El sistema divide la zona anóxica en dos partes. Una donde se introducen los lodos del sedimentador en la primera zona anóxica asegurando la eliminación de nitratos y de OD, la segunda etapa anóxica recibe la recirculación del tanque aerobio, la cual tiene la mayor concentración de nitratos.

Después de esta descripción, es evidente que aplicar alguna de estas configuraciones a un sistema de tipo descentralizado resultaría muy complicado, ya que requieren de una operación especializada, alta inversión y constante mantenimiento; sin embargo, vale la pena mencionar que, mediante las bacterias BAF, se consigue una relación de P/SSV más alta que la alcanzada en sistemas convencionales de lodos activados, siendo de $0.38 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{SSV}^{-1}$ y $0.025 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{SSV}^{-1}$, respectivamente (Van Haandel, et al., 2007).

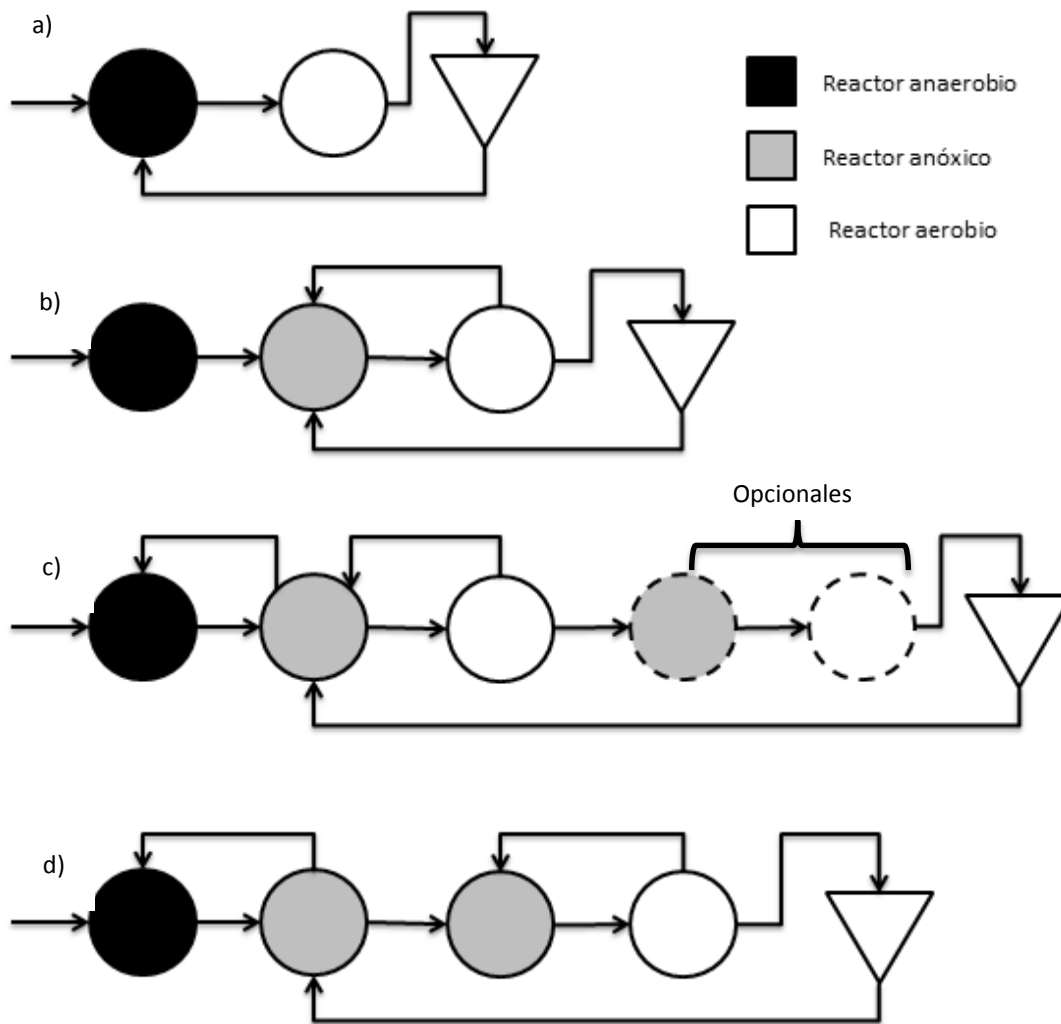


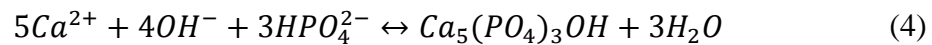
Figura 6. Configuración de sistemas para la remoción biológica del fósforo. a) A/O b) A2/O c) UCT d) UCT modificado. Tomado y modificado de Van Haandel, et al., 2007

4.5.3 Precipitación con sales metálicas

La forma más extendida para eliminar el fósforo del agua es la precipitación química con iones metálicos multivalentes, siendo los más utilizados los iones metálicos de hierro, aluminio y calcio. La precipitación química del fósforo consiste en la adición de una sal metálica en el agua residual para la formación de complejos insolubles, donde se forma un lodo y así precipitarlo. Posteriormente se remueven los lodos por medios físicos como sedimentación o flotación.

Un aspecto importante a considerar al momento de remover fósforo por precipitación química, es que no todo el fósforo se encuentra en forma inorgánica y por lo tanto susceptible de ser precipitado, por lo que el mecanismo de remoción sería mediante un arrastre por exceso de sales. A continuación se presenta la química de los tres iones.

- **Precipitación con calcio.** La precipitación con calcio se realiza básicamente por ser de bajo costo y de fácil manejo. Se lleva a cabo utilizando cal (en la mayoría de los casos) para precipitar el fósforo en forma de hidroxiapatita, cuya fórmula es $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.



La reacción con cal consume alcalinidad, de manera que la dosis necesaria de cal a utilizar, dependerá directamente de la alcalinidad del agua (ver figura 7). Para utilizar cal se tiene que elevar el pH por encima de 10, y la cantidad típica de cal que se requiere para precipitar fósforo en aguas residuales es de 1.4 a 1.5 veces el total de alcalinidad expresado como CaCO_3 (Metcalf y Eddy, 2003).

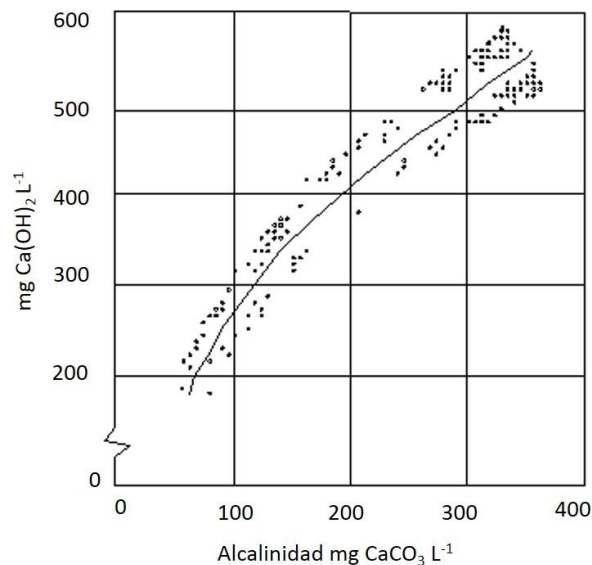
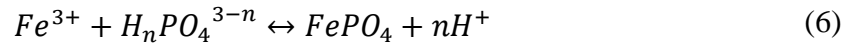
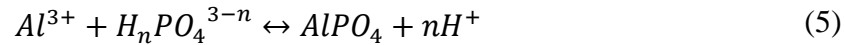


Figura 7. Dosis requerida para elevar el pH hasta 11 como función de la alcalinidad de un agua residual sin tratar. Tomado de Metcalf y Eddy, 2003

- **Precipitación con hierro y aluminio.** Las reacciones básicas que expresan la precipitación del fósforo con hierro y aluminio son las siguientes:



Las ecuaciones anteriores son muy simples y no son adecuadas para determinar la dosis necesaria de sal a utilizar. Debe tenerse en cuenta que la química de formación de complejos entre metales y fosfatos, y entre metales y otros ligandos en el agua, es muy compleja. Además el pH, elementos traza, la alcalinidad y la dosis de la sal, temperatura, entre otros factores, influyen en la forma en que precipitará el fósforo. En la tabla 3 se muestran algunos de los precipitados metálicos más comunes junto con su intervalo de pH de trabajo.

Tabla 3. Precipitados y su intervalo de pH de trabajo de diferentes metales

Metal	Precipitados	pH	Observaciones	Referencia
Ca ²⁺	Fosfatos cálcicos como: Brusita (CaHPO ₄ ·2H ₂ O); monetita (CaHPO ₄); fosfato octacálcico (Ca ₄ H(PO ₄) ₃ ·2.5H ₂ O); hidroxiapatita (Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH); Hidroxifosfato dicálcico (Ca ₂ HPO ₄ (OH) ₂).	≥10	De los precipitados, el más estable es la hidroxiapatita La alcalinidad del agua determina la dosis por la formación de CaCO ₃ (ver figura 7).	(Pastor Alcañis, 2008; de-Bashan, et al., 2004)
Fe ²⁺ y Fe ³⁺	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ; Fe(OH) ₂ Fe(OH) ₃	5-8.5	El Fe ₃ (PO ₄) ₂ se logra obtener a niveles de pH bajos (ver figura 8)	(Metcalf y Eddy, 2003)
Al ³⁺	Al(OH) ₃ ; Al(PO ₄)	3.6-8.5	El Al(PO ₄) se logra obtener pero a niveles de pH bajos (ver figura 8)	(de-Bashan, et al., 2004) (Metcalf y Eddy, 2003)

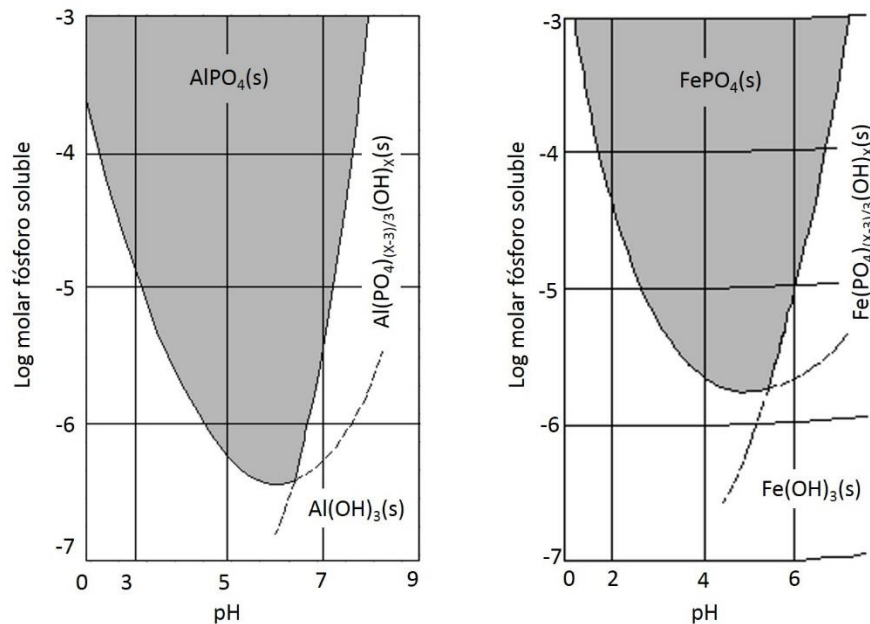


Figura 8. Concentración en el equilibrio de aluminio y hierro con fósforo soluble: a) Fosfato de Al^{3+} b) Fosfato de Fe^{3+} . Tomado de Metcalf y Eddy, 2003

A pesar de que estas sales son ampliamente utilizadas para disminuir la concentración final de fósforo en el efluente, presentan algunas desventajas como:

- Elevado costo de los reactivos empleados.
- Producción elevada de lodos con bajo o nulo valor comercial.
- Producen cambios bruscos de pH.
- Si la sal se agrega antes del sedimentador primario, el lodo es más difícil de secar (Metcalf y Eddy, 2003).

La precipitación de fósforo puede ubicarse en diferentes sitios del tren de tratamiento. La figura 9 muestra tres alternativas de precipitación de fósforo en un tren de tratamiento por lodos activados.

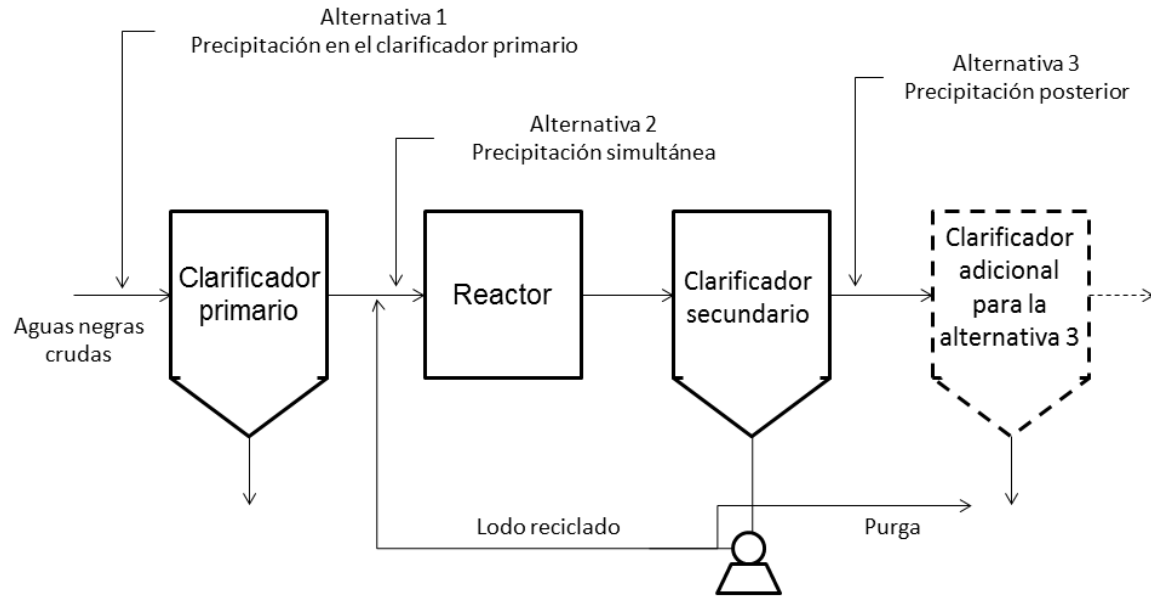


Figura 9. Operaciones alternativas de precipitación en la eliminación de fósforo. Tomado de Ramalho, 1996

Alternativa 1. La sal metálica se añade al agua residual cruda, precipitando los fosfatos y separándolos en el clarificador primario. Las eficiencias alcanzadas son de 90-95% y se genera una cantidad considerable de lodos.

Alternativa 2. La sal metálica se añade directamente al reactor, precipitando el lodo y separándolo en el clarificador secundario. Cabe señalar que la biomasa se ve afectada después de estar en contacto con la sal metálica por largos periodos de tiempo.

Alternativa 3. Precipitación del fósforo después del clarificador secundario. La principal desventaja de esta alternativa es que se requiere de un clarificador adicional para remover estos lodos, aunque se alcanzan mejores eficiencias que en las dos alternativas anteriores.

5 ANTECEDENTES

5.1 Materiales filtrantes para la remoción de fósforo de las aguas residuales en tratamiento con humedales

Normalmente, los HC muestran buenas eficiencias en la remoción de materia orgánica (DQO, DBO₅) y sólidos suspendidos (SS), pero, son inconsistentes en la remoción de nutrientes (de-Bashan, et al., 2004; Vohla, et al., 2011). Para mejorar la remoción de fósforo en humedales, se ha buscado aplicar adsorbentes de bajo costo.

Los materiales utilizados como adsorbentes (medios filtrantes reactivos) pueden clasificarse en tres grandes grupos. Existen materiales naturales, subproductos de algún proceso industrial y materiales fabricados especialmente para su comercialización. La investigación de estos adsorbentes para remoción de fósforo ha sido objeto de estudio las últimas dos décadas (Afridi, 2008).

Los adsorbentes naturales, los cuales han sido investigados con el propósito de remover fósforo son: la caliza (Brix, et al., 2001; Arias, et al., 2005), wollastonita (Brooks, et al., 2000; Gustafsson, et al., 2008), opoka (Johansson, 1999; Brogowski, et al., 2004) arena de conchas (Roseth, 2000; Søvik, et al., 2005; Àdàm, et al., 2007), entre otros.

En cuanto a los productos provenientes de algún proceso industrial, usualmente se utilizan restos de la industria metalúrgica, siendo la escoria de hornos la más investigada (Grüneberg, et al., 2001; Cameron, et al., 2003; Korkusuz, et al., 2005; Gustafsson, et al., 2008), otros como las cenizas volantes (Agyei, et al., 2002), lodos químicos con aluminio (Akintunde, et al., 2011; Babatunde, et al., 2011; Zhao, et al., 2011) y escoria de un horno de arco eléctrico (Shilton, et al., 2005; Drizo, et al., 2006)..

Finalmente, materiales comercializados y fabricados para remoción de fósforo en humedales como el Filtralite PTM (Àdàm, et al., 2006; Heistad, et al., 2006; Àdàm, et al., 2007), el Absol, que es un material adsorbente producido industrialmente pero que nunca se había utilizado para la remoción de fósforo (Afridi, 2008), entre otros.

Un grupo de trabajo ubicado en Irlanda, ha investigado a nivel laboratorio y planta piloto el uso potencial de este tipo de lodos, para aumentar las eficiencias de remoción en sistemas descentralizados o a pequeña escala en cuanto a fósforo se refiere. Esto se basa en la deducción de que el lodo de aluminio se conforma predominantemente de iones de Aluminio amorfos (Yang, et al., 2006; Babatunde, et al., 2009; Babatunde, et al., 2011), los cuales le confieren buenas propiedades adsorbentes y de precipitación química.

En la tabla 4 se muestra la composición del lodo de aluminio utilizado en una planta ubicada en Irlanda. Aunque, cabe señalar que las características de cada lodo químico variarán en función de la calidad del agua que se esté tratando y la dosis del coagulante (Díaz de Cossío, 2006).

Tabla 4. Principal composición química del lodo-Al. Modificado de Yang, et al., 2006

Composición química	Cantidad (mg·g Lodo-Al ⁻¹)
Aluminio (como Al ₂ O ₃)	458-463
Hierro (como Fe ₂ O ₃)	11.9-12.3
Calcio (Como CaO)	11.6-11.7
Magnesio (Como MgO)	7.4-7.6
Ácidos húmicos (Como COT)	96.4-98.5
Cl ⁻	16.0-16.2
SO ₄ ²⁻	8.2-8.4
SiO ₄ ²⁻	10.6-11.8
H ₂ O a 105 °C (Contenido de humedad)	102
H ₂ O a 100 °C	260-270

5.2 Procesos de adsorción

Como se ha mencionado, uno de los mecanismos primordiales en la remoción de fósforo en sistemas descentralizados es la adsorción, del cual se hace una descripción destacando los principales factores que influyen en él.

La adsorción es un método físico para la remoción de contaminantes, tanto en aguas residuales como para aguas de consumo humano. Muchos de éstos, son contaminantes orgánicos comúnmente tóxicos y difíciles de eliminar mediante otras operaciones unitarias como la coagulación-floculación, sedimentación, filtración y ozonación (Cooney, 1999).

Los mecanismos de adsorción se dividen comúnmente en complejos de esfera interna, complejos de esfera externa.

Durante la adsorción, se lleva a cabo la separación de un soluto llamado adsorbato, en un medio acuoso mediante la adhesión de éste en un adsorbente sólido. Para que esta separación sea exitosa, el adsorbato debe ser muy afín a la superficie del sólido o muy poco soluble, de forma que éste se separe fácilmente de la disolución, además se deben considerar otros factores como son:

- **Porosidad del medio adsorbente.** La estructura de los poros es importante por el diámetro que éstos presentan. Este intervalo puede ir desde 10 Å hasta más de 100,000 Å. Esto es importante debido a que las moléculas tienen un tamaño definido y deben poder acceder al poro para ser adsorbidas. Si los poros son muy pequeños, los contaminantes no entrarán en los sitios activos y la adsorción no se llevará a cabo (Cooney, 1999).
- **Temperatura.** Durante el incremento de la temperatura, las moléculas adsorbidas tienen mayor energía de vibración, lo cual normalmente provoca la desorción de las moléculas, siendo así, un factor importante a tomar en cuenta al momento de diseñar un sistema de tratamiento por adsorción.
- **Área superficial específica del adsorbente (ASE).** El área superficial específica se define como el área interna que otorga la porosidad del medio adsorbente y puede ser de varios órdenes de magnitud respecto al área superficial externa (McCabe, et al., 1991). El ASE desempeña un papel muy importante en los procesos de adsorción, ya que influye en la capacidad y rapidez a la cual se llevará a cabo la adsorción. En principio, un ASE alta proveerá condiciones para un proceso de adsorción más eficiente, aunque esto no siempre es cierto ya que cuando se determina el ASE de algún material, normalmente ésta se realiza por medio de la adsorción de la molécula de N₂ en los poros del material por isothermas BET (en referencia a Bennet Emmett y Tellet); sin embargo, si lo que se desea es remover una molécula más grande,

una gran parte del área superficial puede no ser accesible (Cooney, 1999). En el caso de aguas residuales, en muchas ocasiones, las moléculas a remover son orgánicas, las cuales son de gran tamaño; como anillos aromáticos y moléculas ramificadas. Por lo anterior, se debe utilizar con cautela esta propiedad y cerciorarse de que la técnica utilizada para determinar el ASE cumpla con los propósitos del estudio en cuestión.

- **pH.** En un proceso de tratamiento por adsorción, el pH es extremadamente importante porque incide directamente en las cargas de los átomos y moléculas presentes. Cuando el pH es bajo, las especies ácidas se adsorben mejor, y ocurre lo contrario con las especies básicas. Un cambio en el pH puede ionizar algunos elementos y ejercer una carga similar a la del adsorbente, ocasionando que éstos se repelen entre sí evitando que se adsorban (Cooney, 1999).
- **Naturaleza del adsorbente.** Es preciso señalar que la capacidad de sorción está íntimamente relacionada con la composición química del medio, por este motivo, normalmente se busca que el medio tenga un alto contenido de Al, Ca y Fe, lo cual le concederá una alta afinidad con el fósforo.

Con la finalidad de medir la capacidad de adsorción de los materiales respecto al fósforo, se deben realizar pruebas que provean información sobre la adsorción en el equilibrio. La adsorción tiene lugar cuando un adsorbente se pone en contacto con un adsorbato y después de un periodo de tiempo suficientemente largo, la rapidez con que las moléculas del adsorbato son adsorbidas es igual a la rapidez a la que estas moléculas son desorbidas (Metcalf y Eddy, 2003). Estas pruebas conocidas como isotermas de adsorción determinan la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa o volumen de adsorbente en función de la concentración del adsorbato en el fluido. La adsorción será o no favorable de acuerdo a lo expresado en la figura 10.

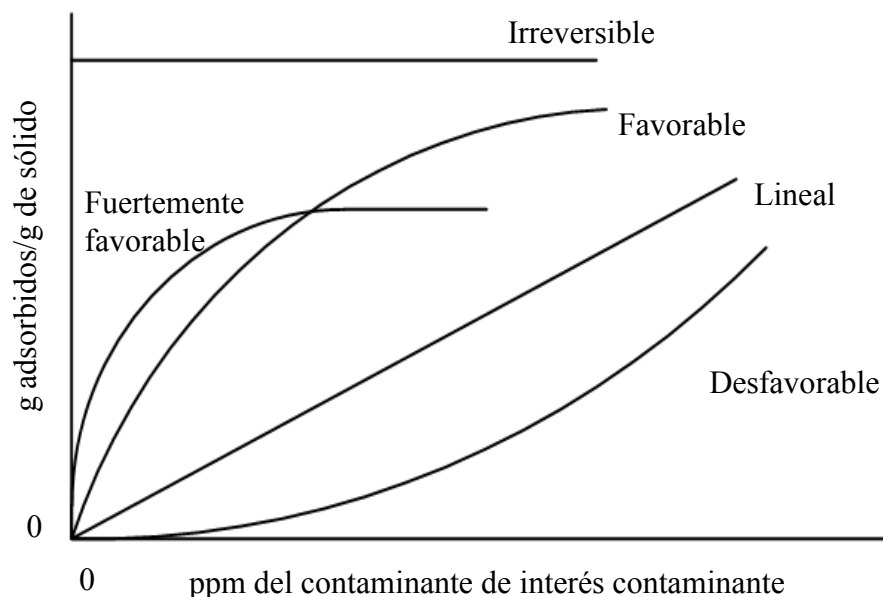


Figura 10. Tipos de isoterma de adsorción. Tomado de McCabe, et al., 1991

Las ecuaciones que normalmente se utilizan para describir los datos experimentales de las isoterma fueron desarrolladas por Freundlich, Langmuir, y Brunauer, Emmet y Teller (isoterma BET) (Metcalf y Eddy, 2003). La isoterma de Langmuir es de las más utilizadas para representar procesos de adsorción, ya que una gran cantidad de éstos se ajustan bastante bien a esta isoterma. A partir de la isoterma de Langmuir se resume y compara datos de adsorción, y posiblemente predecir el comportamiento de adsorción bajo condiciones experimentales o reales. Sin embargo, estas isoterma no especifican el tipo de mecanismo de sorción, ni proveen alguna otra especificación más completa.

Para utilizar el modelo de Langmuir, hay que conocer las suposiciones en las que está basado

- Se asume que la adsorción ocurre en sitios definidos de la superficie.
- Se asume que cada sitio sólo puede enlazar una molécula de la especie a adsorber.
- Se asume que la energía de adsorción, que es la fuerza del enlace que se crea entre la superficie y la especie a adsorber, es la misma en cada sitio.
- Finalmente este modelo supone que no existen fuerzas de interacción entre moléculas adyacentes adsorbidas.

Por lo tanto, la adsorción continúa hasta que cada sitio haya sido ocupado hasta formar una monocapa en el adsorbente (la monocapa de Langmuir).

La isoterma de Langmuir, es probablemente el modelo más conocido y se representa de la siguiente manera:

$$q = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e} \quad (7)$$

Donde, q es cantidad de soluto adsorbido en el adsorbente en el equilibrio (mg de adsorbato por g de adsorbente); C_e , es la concentración de adsorbente en la solución ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); q_m , es la máxima capacidad de adsorción que completa la cubierta de la monocapa (mg de soluto adsorbido por g de adsorbente); finalmente b , es la constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción (L de adsorbente por mg de adsorbato). La representación lineal de Langmuir puede ser expresada de las siguientes dos formas y de las cuales se obtienen los parámetros más importantes del proceso de adsorción:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m C_e} \quad (8)$$

$$\frac{C_e}{q} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \quad (9)$$

6 METODOLOGÍA

Para el cumplimiento de los objetivos y alcances que se plantearon para este trabajo de investigación, la metodología incluyó las siguientes actividades: Revisión bibliográfica de los materiales que ya han sido utilizados para remover fósforo del agua residual y compararlo con el lodo de desecho evaluado en este trabajo; adquisición de suficiente lodo-Al para realizar las pruebas; acondicionamiento del lodo-Al para ser usado como medio filtrante y caracterización de las principales propiedades físicas; determinación de la capacidad de adsorción del lodo-Al mediante pruebas en lote (prueba de jarras) y en columna. Adicionalmente, se realizó una prueba en campo en un sistema a escala real donde se utilizó una columna de adsorción al final del tren de tratamiento. En la figura 11, se esquematiza el planteamiento metodológico.

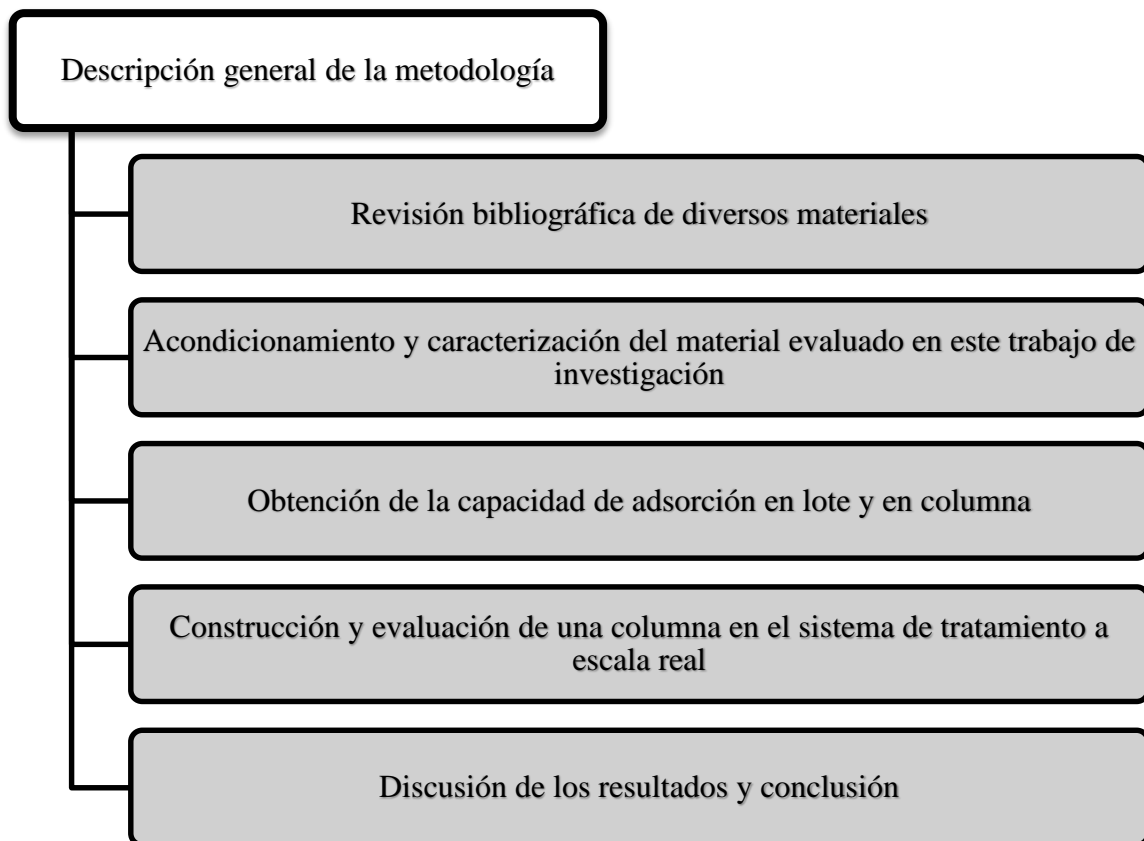


Figura 11. Esquema del planteamiento metodológico

6.1 Material

La búsqueda de materiales con características físicas y químicas adecuadas para el control de las descargas de fósforo en sistemas descentralizados, es una línea de investigación que se ha venido desarrollando durante las últimas dos décadas. En estos estudios, lo que se busca generalmente es determinar la capacidad de adsorción de fósforo tanto en lote como en columna.

La revisión bibliográfica se realizó con base en a la capacidad de adsorción de diferentes materiales, tratando de buscar un punto de comparación entre este estudio y el trabajo de otros autores. Los aspectos en común más importantes que se encontraron son los siguientes: carga hidráulica superficial, tiempo de contacto, concentraciones iniciales, tamaño de grano, pH, entre otros.

Otro aspecto importante a destacar es que, normalmente, lo que proponen la mayoría de investigadores que trabajan en este tema es utilizar el material adsorbente como medio de soporte en el humedal, y una vez que éste se satura, se debe desempacar el material junto con las plantas, en otras palabras, el humedal debe instalarse nuevamente lo cual no es práctico ni conveniente.

En este trabajo de investigación, se utilizó lodo de desecho que se genera durante la potabilización del agua, el cual, es un subproducto que se genera irremediablemente al utilizar sales de aluminio ($\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3$) como coagulante (ver apartado 4.5.3).

Los lodos se obtuvieron de la planta potabilizadora de agua Los Berros del sistema Cutzamala, ubicada en las coordenadas $19^{\circ}22'47.4''$ N y $100^{\circ}04'42.76''$ O, la cual provee de agua potable al Valle de México y la ciudad de Toluca; durante el proceso se generan grandes cantidades de lodos, los cuales no tienen ningún uso, por lo tanto, no tienen ningún valor comercial. Una vez obtenidos los lodos, se realizaron diferentes análisis para caracterizar el material. En la figura 12 se muestra una fotografía de la presa de lodos denominadas tarquinas, en donde se disponen los lodos para ser secados.



Figura 12. Sitio de disposición de lodos provenientes de la coagulación con sulfato de aluminio en la planta Los Berros

6.1.1 Acondicionamiento del material y distribución de tamaños

Una vez que se transportaron los lodos hasta el Instituto Mexicano Tecnología del Agua (IMTA), éstos fueron acondicionados para su implementación como un medio filtrante-adsorbente, el cual consistió en un secado al sol durante 7 días. Posteriormente se realizó un tamizado con una malla número 10 con abertura de 2 mm, y una malla número ¼ de abertura 6.35 mm (Tamices normalizados ASTM).

La selección de los tamices utilizados para el acondicionamiento del lodo-Al seco, tuvo como propósito evitar en lo posible la presencia de material en forma de polvo, ya que, una vez que el lodo está seco, se pulveriza con facilidad, y mucho de éste se pierde en forma de polvo. De forma contraria, el tamiz con mayor abertura evita que granos de gran tamaño sean seleccionados y utilizados en las pruebas en laboratorio y a escala real. En la figura 13 se puede observar el aspecto del lodo en cada etapa del acondicionamiento.



Figura 13. Acondicionamiento del Lodo-Al. Depósito de lodos secos en la planta Los Berros (izquierda). Secado del lodo-Al al aire (centro) y lodo-Al después del secado y tamizado (derecha)

Se llevó a cabo una prueba de granulometría utilizando el método por tamizado. Para ello, se utilizó como guía la norma establecida por la American Water Works Association (AWWA) B100-89. El procedimiento es el siguiente: una vez seco el lodo-Al, se pesa una cantidad de muestra determinada por el tamaño máximo de partícula (ver tabla 5), en este caso, se espera que la partícula más grande de la muestra no supere los 9.5 mm. La cantidad de lodo-Al que se usó para este análisis fue de 0.5 kg.

Tabla 5. Cantidad de la muestra a utilizar de acuerdo al tamaño máximo nominal

Tamaño máximo nominal (mm)	Peso mínimo de la muestra (kg)
9.5	0.5
19	1
25.4	2
38.1	3
50.8	4
76.2	5

Una vez que se pesó la muestra, se seleccionaron una serie de tamices normalizados ASTM y se dispusieron uno encima de otro, de mayor a menor abertura. Los tamices se colocaron sobre una bandeja y se cubrieron con una tapa metálica; posteriormente, todo el conjunto se instaló en un agitador mecánico (ver figura 14); luego, el tamizador hizo vibrar la muestra en dirección horizontal y vertical, de forma que las partículas cayeran a través de la serie de tamices. El tiempo empleado para el tamizado fue de 10 min, tiempo al cual se asegura que no pase más del 1% del residuo por cualquier malla.



Figura 14. Agitador mecánico con juego de tamices ASTM colocados de mayor a menor abertura

6.1.2 Área superficial específica

El área superficial específica (ASE), es un parámetro de gran importancia en muchos procesos tales como la adsorción e intercambio catiónico, y existen varios métodos para su determinación como son: medición microscópica; isoterma de adsorción de acuerdo con Brunauer, Emmett y Teller; y adsorción de vapor de agua. Sin embargo, estos métodos requieren de equipos especializados muy costosos y demandan mucho tiempo para realizar el análisis (Därr, et al., 1973). Debido a lo anterior, se optó por el método de adsorción de colorantes en soluciones acuosas, en específico con azul de metileno, el cual ha demostrado ser simple, rápido y confiable (Wayne, et al., 2012).

Dentro de los colorantes utilizados para determinar áreas superficiales, el azul de metileno (AM) tiene la mayor tendencia de adsorción; además, se ha probado que la adsorción no se lleva a cabo más allá de la monocapa; es decir, la adsorción con azul de metileno corresponde a un ajuste de tipo Langmuir (Därr, et al., 1973).

La molécula de azul de metileno (AM) tiene forma de plato rectangular con las siguientes dimensiones $17.0 \times 7.6 \times 3.25 \text{ \AA}$, lo cual corresponde a un área proyectada aproximada de

130 Å², aunque de acuerdo a distintos autores, esta área varía entre 130 Å² y 132 Å² (Därr, et al., 1973). Las dimensiones de esta molécula son adecuadas para caber en microporos del orden de 10 a 20 Å (Cooney, 1999), lo cual puede suponer que el valor obtenido por este método se aproxime mejor al área superficial que realmente es aprovechable. En este sentido, el ASE se determinó por medio de tinción de colorante de azul de metileno (ver figura 15).

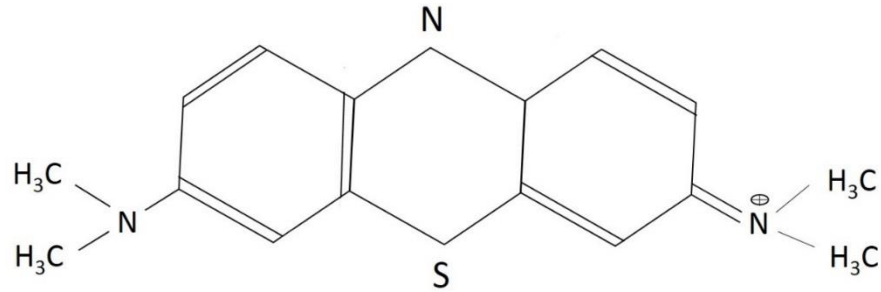


Figura 15. Estructura de una molécula de azul de metileno (AM). Tomado y modificado de Därr, et al., 1973

6.1.2.1 Determinación del ASE

Retomando lo antes mencionado, se ha probado que en la medición del ASE de muchos materiales con tinción de azul de metileno, no se llega a formar más de una capa monomolecular de adsorción, de manera que el proceso de adsorción corresponde a un ajuste de tipo Langmuir. Siguiendo este fundamento, el ASE de un adsorbente se calcula con la siguiente relación:

$$ASE = X_m \cdot N_A \cdot A \quad (10)$$

Donde:

X_m : Cantidad de adsorbato necesario para la formación de una monocapa sobre un gramo de adsorbente.

N_A : Número de Avogadro.

A: Superficie cubierta por una molécula adsorbida.

Para la determinación de X_m se realizaron pruebas de adsorción en jarras. En cada jarra se puso en contacto la misma masa de material adsorbente (lodo-Al) con una serie de concentraciones distintas de adsorbato (10, 20, 30, 40, 50 y 60 mg AM·L⁻¹). Se agitaron a 150 rpm en un equipo de jarras Phipps and Bird (antes descrito) hasta alcanzar el equilibrio.

Antes de determinar el área superficial específica se realizó, un barrido en un equipo HACH modelo DR 4000 para definir la longitud de onda a la que es posible medir la absorción de luz que origina el AM. El ensayo se realizó obteniendo como resultado 601 nm, longitud de onda con la que se realizó la curva de calibración en un espectrofotómetro HACH DR 2400 (ver figura 16).

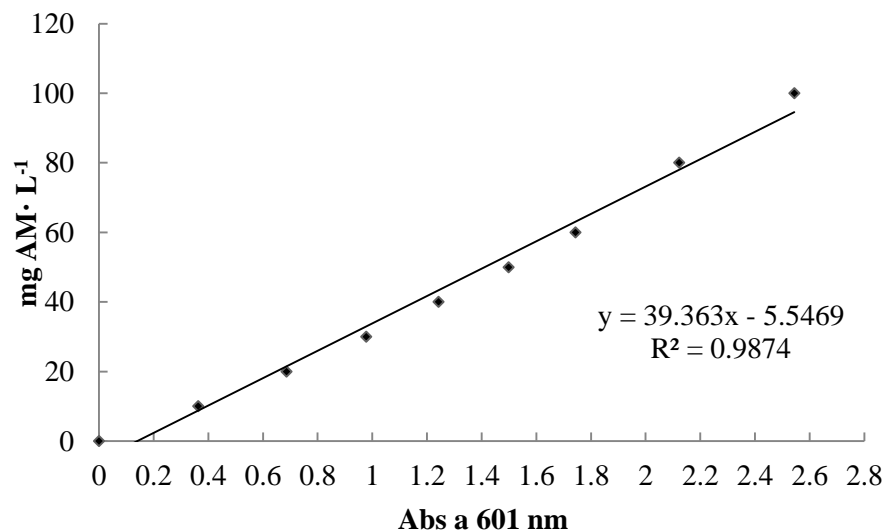


Figura 16. Curva de calibración para la medición de concentración del azul de metileno (AM)

Una vez obtenida la curva de calibración, se debe determinar el pH de trabajo al cual la adsorción del colorante es más efectiva sobre cada material. Se prepararon jarras en donde se pusieron en contacto una serie de soluciones de AM de concentración conocida (adsorbato) con masas similares de material (adsorbente); el pH de cada jarra se ajustó en un amplio

intervalo; luego se colocaron las jarras en un equipo Phipps and Bird y se agitaron a 150 rpm. El tiempo de cada prueba fue de 360 min aproximadamente. Al finalizar el tiempo de contacto, se midió la concentración de AM en la solución y se calculó el porcentaje que se adsorbió en el material. En la figura 17 se muestra una fotografía del montaje para llevar a cabo la prueba.

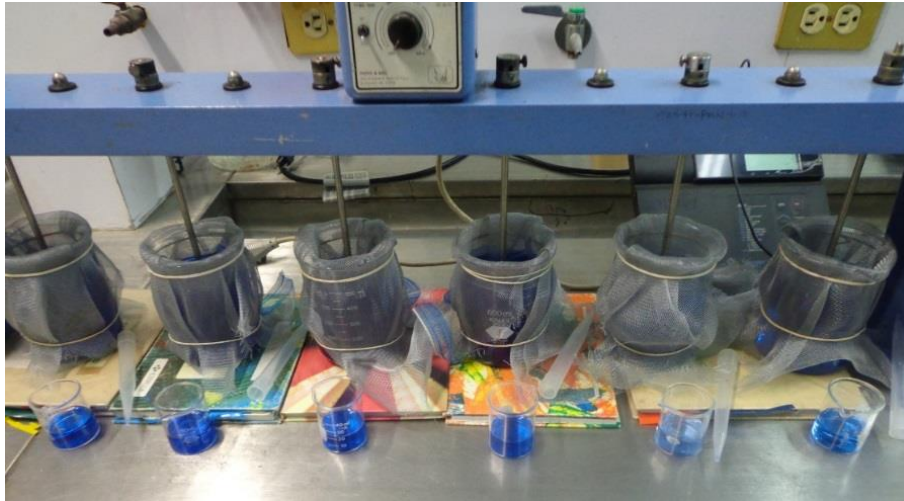


Figura 17. Preparación de una prueba de jarras

6.1.3 Porosidad, densidad real y aparente

La porosidad indica los espacios vacíos que se crean entre el acomodo de cada grano y de los espacios de los intersticios (si existen) del material. La porosidad del material se evaluó mediante saturación de agua. Para esto, una cantidad conocida de material (M_s) se colocó en una probeta graduada de 500 ml y se golpeó suavemente para acomodar los granos del material. Se tomó el volumen total (V_t) y con la M_s y el V_t se determinó la densidad aparente (ρ_a).

$$\rho_a = \frac{M_s}{V_t} \quad (11)$$

Posteriormente se vertió agua lentamente en la probeta para evitar la formación de burbujas. La probeta permaneció en condiciones de saturación por 48 h, y por diferencia de masas se

determinó la masa del agua, que multiplicada por su densidad, se obtuvo el volumen del agua (V_a). Finalmente, la densidad real (ρ_r) se calculó de acuerdo a la ecuación 12.

$$\rho_r = \frac{M_s}{V_t - V_a} \quad (12)$$

La relación entre ambas densidades indica la cantidad de espacios vacíos o porosidad (n).

$$n = \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad (13)$$

6.2 Pruebas de adsorción

6.2.1 Estudios de adsorción en lote

Los experimentos de adsorción en lote se llevaron a cabo para determinar la capacidad de adsorción de los materiales bajo tres concentraciones iniciales de fósforo medido como $P-PO_4^{3-}$ (5, 10 y 20 mg $P-PO_4^{3-} \cdot L^{-1}$), las cuales corresponden al intervalo de valores comúnmente encontrado en un agua residual doméstica.

Ya que la particularidad de estos experimentos es evaluar los materiales bajo condiciones poco controladas en un sistema descentralizado, se decidió no variar el pH y realizar los experimentos en un pH neutro, (pH al cual se encuentra el agua residual tratada en el sistema descentralizado).

Para la preparación de las jarras se utilizaron aproximadamente 1, 2, 3, 4, 5 y 6 g de lodo-Al, y se pusieron en contacto con soluciones de 500 ml con una concentración inicial aproximada de 5, 10 y 20 mg $P-PO_4^{3-} \cdot L^{-1}$ (Las soluciones se prepararon con KH_2PO_4 y con agua destilada). Cada jarra se adaptó con redes para soportar el lodo-Al y protegerlo contra las fuerzas de giro de las paletas en la prueba de jarra. Las jarras se instalaron en un equipo Phipps and Bird modelo 7790-901B y se agitaron a 150 rpm hasta alcanzar el equilibrio (punto en el que tanto

la rapidez de adsorción como de desorción, son iguales) y, como ya se mencionó, el pH se mantuvo neutro utilizando soluciones de NaOH y H₂SO₄.

Antes de tomar la muestra, se detenía momentáneamente la agitación, lo que permitía que el lodo-Al suspendido sedimentara y no se extrajera junto con la muestra, aun así, para evitar las interferencias de restos de material desprendido en la medición de fósforo, la muestra se filtraba con papel filtro Whatman número 5 con una apertura de 1.2 µm.

El balance de masa y la remoción de fósforo se calcularon a partir de la disminución de la concentración de fósforo en la solución, esto es, la cantidad de fósforo adsorbido por unidad masa de lodo-Al, es decir, la capacidad de adsorción, la cual se calcula de acuerdo a la ecuación 14:

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{M} \quad (14)$$

Donde

q: capacidad de adsorción (mg P-PO₄³⁻·g⁻¹).

C_o: concentración inicial (mg P-PO₄³⁻·L⁻¹).

C_e: concentración en el equilibrio (mg P-PO₄³⁻·L⁻¹).

V: volumen final de la solución (L).

M: masa del adsorbente (g).

Una vez que se obtuvieron los datos, éstos se analizaron con la ecuación de Langmuir para determinar los parámetros más relevantes de la adsorción.

6.2.2 Pruebas en columna

Estas pruebas, se llevaron a cabo en columnas de acrílico con un diámetro interno de 10 cm y una altura de 40 cm con un volumen útil de 3L. Cada columna contiene material para alcanzar una altura de lecho correspondiente a 40 min de tiempo de contacto de cama vacía (EBCT por

sus siglas en inglés), es decir, el tiempo de contacto se calcula con el caudal de entrada y el volumen que ocupa el material de empaque dentro de la columna como si ésta estuviera vacía.

$$EBCT = V/Q \quad (15)$$

Donde:

EBCT; Tiempo de contacto de cama vacía.

V; Volumen ocupado por el empaque en la columna.

Q; Caudal.

En la figura 18 se muestra el esquema de las tres columnas que se conectaron en serie a fin de tener tres EBCT, las cuales se operaron con una carga hidráulica superficial (CHS) de $10.8 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (ver tabla 6), lo que corresponde a un volumen diario aproximado de 83.5 L, con una concentración inicial de $11.03 \pm 0.86 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$ y un pH de 7.3 ± 0.23 .

Tabla 6. Fórmulas utilizadas para los parámetros de operación de las columnas

Parámetro	Símbolo	Unidad	Fórmula
Carga Hidráulica Superficial	CHS	$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$	$\frac{Q}{A_t}$
Tiempo de Contacto de Cama Vacía	EBCT	min	$\frac{V_L}{Q}$
Profundidad de Lecho	P_L	cm	$\frac{V_L}{A_t}$
Área transversal	A_t	cm^2	πr^2
Volumen de lecho	V_L	cm^3	$Q \cdot EBCT$

Para la alimentación, se utilizó un tanque reservorio, y con base en el caudal se calculó el tiempo de renovación del agua. Las columnas se mantuvieron en condiciones de saturación y, además de la remoción de fósforo, se buscó analizar también la retención de contaminantes a través de un pequeño grupo de parámetros seleccionados como alcalinidad, pH y conductividad. Para determinar la capacidad de adsorción se utilizó la siguiente expresión para el balance de masa entre la concentración de fósforo del influente y del efluente de cada columna:

$$q = \sum_{i=1}^n \frac{(C_{in} - C_{ef})}{m} \quad (16)$$

Donde:

q ; Capacidad de adsorción ($\text{mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$).

C_{in} ; Concentración inicial ($\text{mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$).

C_{ef} ; Concentración en el equilibrio ($\text{mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$).

m ; Masa de material (g).

n ; Número de muestras tomadas.

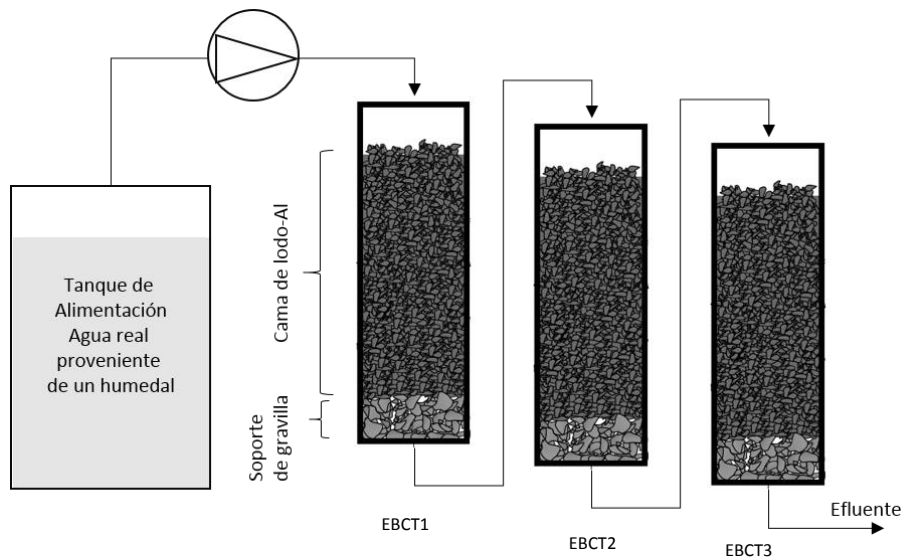


Figura 18. Esquema de columnas conectadas en serie

6.2.3 Pruebas a escala real en un sistema FS-BF-HC

El último bloque de experimentación consistió en trabajar en el sistema combinado FS-BF-HC ubicado dentro de las instalaciones del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) en Jiutepec, Morelos, a un costado de la planta de tratamiento del instituto. En la figura 19 se muestra una fotografía del sistema de tratamiento.

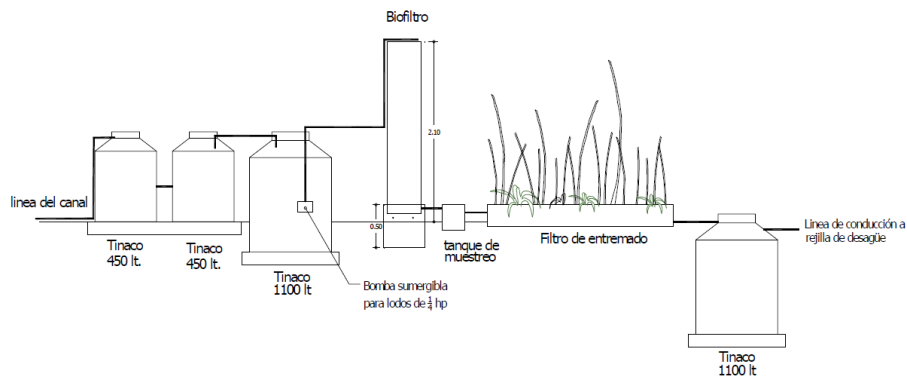


Figura 19. Planta de tratamiento descentralizada a escala real ubicada dentro del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA)

El sistema consta de tres tanques tipo rotopláts: dos de 450 L, que hacen la función de fosa séptica y uno de 1,100 L que funciona como tanque de regulación y alimentación por bombeo al siguiente proceso de biofiltración. El biofiltro, tiene un diámetro de 0.45 m y una altura de 2 m y está empacado con astillas de *Phicis Benjamina*; estas astillas, fueron obtenidas a partir de la poda de árboles de *Phicis Benjamina* de parques y jardines de Cuernavaca. Una vez que el agua es bombeada al biofiltro, ésta percola a través de las astillas por gravedad y cae en un registro para luego fluir al humedal. El humedal con una longitud de 7 m; en cuanto a sus dimensiones, tiene un ancho de 0.60 m y una profundidad de 0.60 m. Finalmente, el agua escurre a un tanque enterrado de 1,100 L, que sirve como almacén de agua tratada para reúso y punto de muestreo para verificar la calidad final del efluente (González, 2009). A partir del biofiltro, el sistema opera con un caudal de $1,350 \text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$ distribuidos en 18 pulsos de tres minutos cada uno, los cuales mandan aproximadamente $75 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ al biofiltro; al pasar al

humedal y a lo largo de éste, la velocidad del agua disminuye, de manera que al salir al tanque reservorio el caudal se distribuye como se puede observar en la figura 20, lo cual evidentemente afecta la carga y el tiempo de contacto.

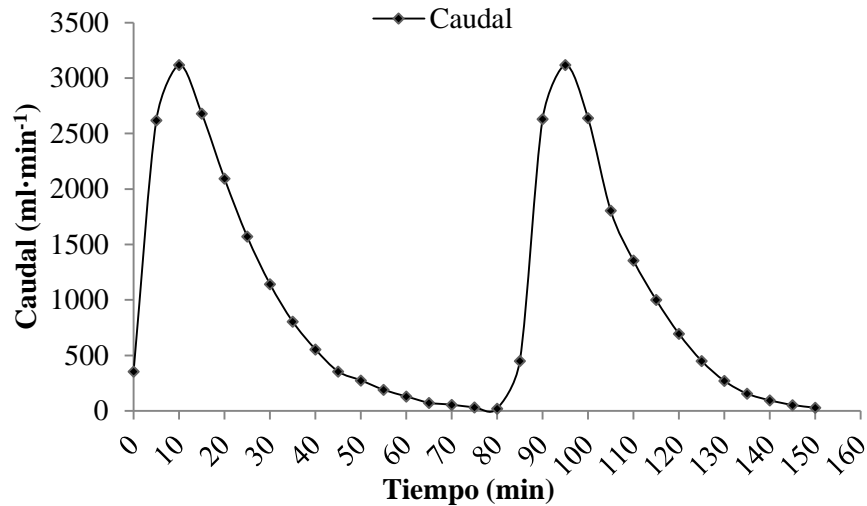


Figura 20. Caudal registrado en la salida del humedal en dos pulsos

Finalmente, en el tanque reservorio ubicado al final del tren de tratamiento, se implementó un filtro empacado con lodo-Al de desecho de planta potabilizadora; para lo cual se utilizó una columna de acrílico de 0.40m de diámetro interno y 1.35 m de altura que se instaló dentro del tanque enterrado de 1,100 L del sistema descentralizado tal y como se muestra en la figura 21. Esta columna, se operó en condiciones reales durante 62 días, aplicando un caudal aproximado de 1,350 L·d⁻¹. De acuerdo a los resultados obtenidos en laboratorio y en columnas conectadas en serie sobre el EBCT y la capacidad de retención de fósforo, se determinó que la altura de cama en el sistema real fuera de 0.85 m lo que resulta en un EBCT aproximado de 2 h. Adicionalmente, se determinó en el efluente la concentración de aluminio trivalente (Al³⁺) mediante el método Aluver[®] de HACH, el cual está basado en la reacción que ocurre entre cianina de eriocromo-R (C₂₃H₁₅Na₃O₉S) y aluminio. Esta reacción forma un complejo rojo-rosa, la intensidad del color desarrollado depende de la concentración de aluminio presente en el agua.

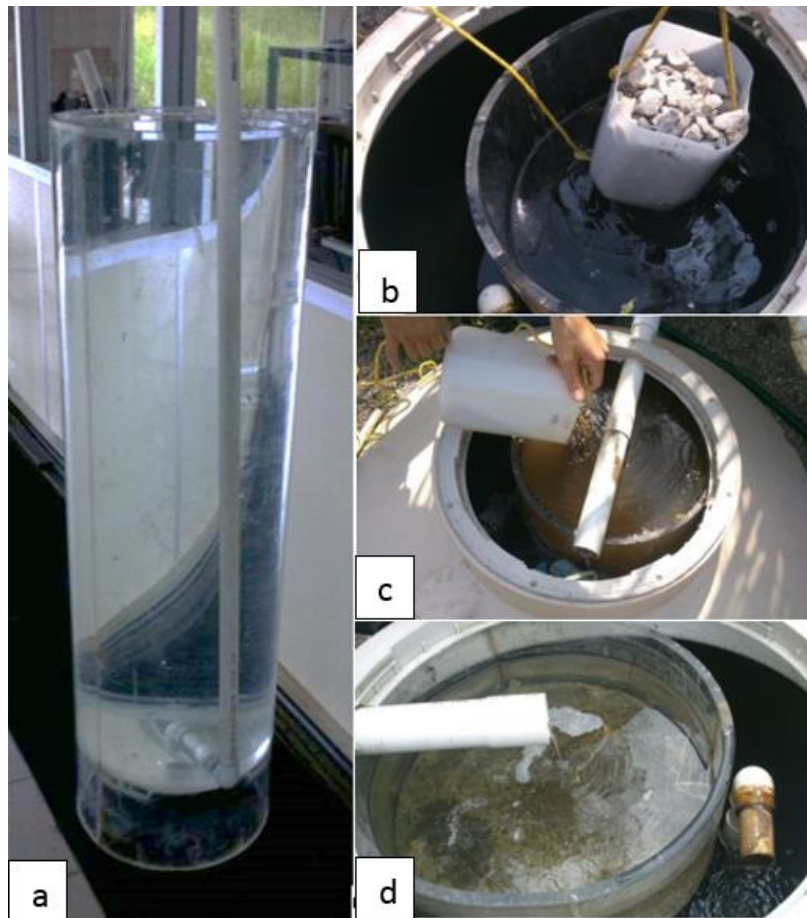


Figura 21. a) Pruebas hidráulicas b) Instalación de grava como soporte c) Empacamiento de columna con lodo-Al d) Funcionamiento de la columna dentro del sistema descentralizado

7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Características del lodo-Al

Las propiedades físicas de los materiales filtrantes-adsorbentes desempeñan un papel muy importante en el tratamiento de aguas residuales, ya que la rapidez y capacidad de remoción de fósforo de éstos depende mayoritariamente de su composición química y propiedades físicas como la distribución de partícula y el área superficial específica.

Es pertinente señalar que pueden existir diferencias significativas entre una muestra de lodo tomada en época de estiaje y una tomada en época de lluvias (Díaz de Cossío, 2006) respecto a sus características fisicoquímicas y el contenido de óxidos. Este trabajo de investigación se elaboró con un lodo obtenido en época de lluvias.

7.1.1 Distribución de tamaño

Para valores de d_{10} , se recomienda un intervalo entre 0.2 y 2 mm, un d_{60} entre 0.5 y 8 mm y un CU (d_{60}/d_{10}) menor a 4 (EPA, 1999). De acuerdo al análisis granulométrico, el lodo-Al tiene un tamaño efectivo (d_{10}) de 2.10 mm y un d_{60} de 3.20 mm, resultando en un coeficiente de uniformidad (CU) de 1.52 (ver figura 22).

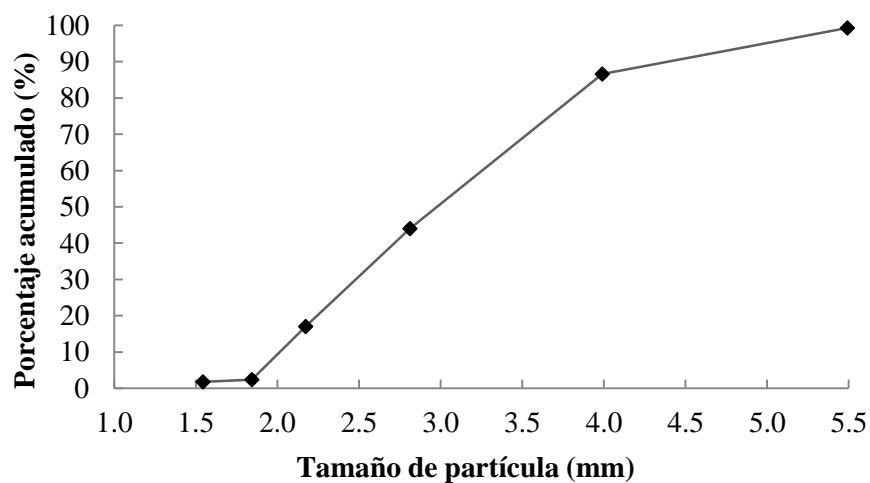


Figura 22. Curva granulométrica del lodo-Al

Ahora bien, el tamaño de partícula dependerá de la naturaleza del material y del acondicionamiento que se le realice. En la literatura, se reportan tamaños de partículas muy variables, desde 0.004 hasta 25.3 mm (ver tabla 7). Lo anterior puede deberse a que los materiales son utilizados tal y como se les encuentra en su lugar de origen, es decir, nada o poco modificados, reduciendo los costos para utilizar estos materiales.

Normalmente, mientras más pequeño sea el grano, mayor será la capacidad de adsorción, esto se atribuye a una mayor área superficial de las partículas más finas, pero existe mayor riesgo de taponamiento del sistema y por lo tanto de pérdidas de carga más altas (EL-Sergany, et al., 2012; Wadood T, et al., 2012).

7.1.2 Área superficial específica (ASE)

El ASE del Lodo-Al se obtuvo mediante el método por tinción con colorante de azul de metileno (AM), ya que este método presenta ventajas sobre otros.

Las cinéticas de adsorción donde se puso en contacto el lodo-Al (adsorbente) con la solución de AM (adsorbato) alcanzaron el equilibrio aproximadamente a las 7 h. Los datos obtenidos se ajustaron a una ecuación de tipo Langmuir y a partir de la línea de tendencia de los datos experimentales (ver figura 23) se obtuvieron las constantes $1/q_m$ y $1/b$. La intercepción en el origen $1/q_m$ resultó en 0.3479, y la pendiente $1/bq_m$ en 5.7222. Con estos valores, fácilmente se puede calcular la capacidad de adsorción del lodo respecto al AM (q). Se encontró una q_m de 2.8744 mg AM por gramo de Lodo-Al, valor que es necesario para la determinación del ASE. A continuación se describen estos cálculos.

La capacidad de adsorción del lodo-Al respecto al AM se convierte a moles de AM por gramo de lodo-Al.

$$q_m = \left(\frac{2.8744 \text{ mg AM}}{g \text{ Lodo-Al}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol AM}}{319650 \text{ mg AM}} \right) = 8.9923 \times 10^{-6} \frac{\text{mol AM}}{g \text{ Lodo-Al}}$$

El área que ocupa una molécula de azul de metileno se estima en aproximadamente 130 \AA^2 (Därr, et al., 1973). Para convertir los \AA^2 a m^2 , se utiliza la siguiente expresión:

$$(130\text{\AA}^2) \left(\frac{1 \times 10^{-20} \text{m}^2}{\text{\AA}^2} \right) = 130 \times 10^{-20} \text{m}^2$$

Para obtener el ASE, se multiplica la capacidad de adsorción por el número de Avogadro. Para conocer el número de moléculas que pueden adsorberse sobre la superficie del lodo-Al, se multiplica este número de moléculas por el área que ocupa cada una de ellas con el fin de obtener el área en m^2 de la monocapa (Langmuir):

$$ASE = \left(\frac{8.9923 \times 10^{-6} \text{mol AM}}{\text{g Lodo - Al}} \right) \left(\frac{6.022 \times 10^{23}}{\text{mol AM}} \right) (130 \times 10^{-20} \text{m}^2)$$

$$ASE = 7.0397 \frac{\text{m}^2}{\text{g Lodo - Al}}$$

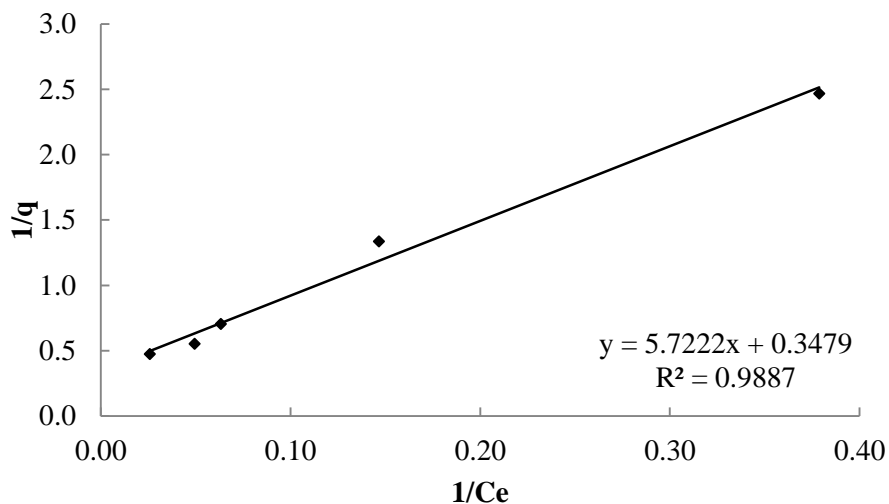


Figura 23. Método gráfico para la determinación de las constantes de Langmuir para el cálculo del área superficial específica del Lodo-Al

El valor del ASE del lodo-Al es de $7.0397 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, el cual, no indica necesariamente si el material se va a desempeñar bien o no. En la tabla 7 se muestran las capacidades de adsorción y las ASE para diferentes materiales donde se puede observar que no hay una correlación clara entre estas dos propiedades. Por ejemplo, el ASE del lodo-Al evaluado por Wadood T (2012), respecto al lodo-Al evaluado en este estudio es 27 veces más alta de 191 y $7.04 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente; sin embargo, las capacidades de adsorción son muy similares de 2.44 y $2.58 \text{ mg P-PO}_4^{3-}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente (para este último valor, ir al apartado 7.2.1). Aunque esto no siempre sucede, es recomendable revisar estos valores para inferir un probable comportamiento de tal o cual material, es decir, si el ASE influye sobre las eficiencias de remoción.

Tabla 7. Comparación de la máxima capacidad de adsorción y del área superficial específica con otros materiales filtrantes-adsorbentes

Material	q (mg P-PO ₄ ³⁻ ·g ⁻¹)	ASE (m ² ·g ⁻¹)	Tamaño de partícula (mm)	Referencia
Absol	9.69	45.79	0.2-4.0	Afridi, 2008
Bentonita con Al	12.2	NR	0.063- 0.425	EL-Sergany y Shanableh, 2012
Desechos minerales	7.45	40.8	0.004-0.027	Jellali, et al., 2011
Esquisto	0.65	19.9	1.9-25.3	Drizo, et al., 1999
Gel de residuos de naranja cargado con circonio	57	7.25	0.075-0.150	Biswas, et al., 2008
Ghoetita	2.79	36.4	NR	Zhong, et al., 2007
Graymont	1.09	5.70×10^{-3}	2.5-10	Bellier, et al., 2006
Lodo-Al	31.9	41.4	0.5-1.80	Babatunde, et al., 2009
Lodo-Al	2.44	191	2.36-4.75	Wadood T & Sarmad A, 2012
Lodo-Al	2.58	7.04	2.10-3.2	Este estudio
Niobec	0.28	5.80×10^{-3}	3.0-6.0	Bellier, et al., 2006
Wollastonita	0.85	NR	<0.355	Hedstrom, 2006
Zeolita	0.46	31.4	4.2-12.2	Drizo, et al., 1999

NR: No Reportada

Finalmente, en la tabla 8 se hace un resumen de las propiedades físicas del lodo-Al encontradas para este trabajo de investigación.

Tabla 8. Resumen de propiedades físicas del material y su composición química

Parámetro	Lodo-Al	Unidades
Densidad aparente	693.9	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Densidad real	1,702	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Porosidad	0.45	-----
Tamaño efectivo (d_{10})	2.10	mm
Coefficiente de uniformidad (CU)	1.52	-----
Área superficial específica	7.04	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$

7.2 Experimentación en lote

7.2.1 Capacidad máxima de adsorción de fósforo

En las figuras 24A, 25B y 26C, se presentan las cinéticas realizadas con concentraciones aproximadas de 5, 10 y 20 $\text{mg P-PO}_4^{3-}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Estas cinéticas se ajustaron al modelo matemático de Langmuir, resultados que se muestran en las figuras 24a, 25b y 26c para las concentraciones antes mencionadas. A partir de la constante $1/q$ (que es la pendiente que resulta de la regresión lineal de cada una de las cinéticas) se determinaron las capacidades de adsorción del lodo-Al, el cual es un dato muy importante de comparación entre materiales adsorbentes y de diseño para módulos de remoción de fósforo.

En la tabla 9 se presentan los parámetros más importantes de la cinética de adsorción del fósforo en el lodo-Al; como la máxima capacidad de adsorción (q) a diferentes concentraciones iniciales de fósforo; siendo la de mayor valor ($2.58 \text{ mg P- PO}_4^{3-}\cdot\text{g}^{-1}$) la encontrada para la concentración inicial más alta ($20 \text{ mg P-PO}_4^{3-}\cdot\text{L}^{-1}$) a un pH 7 que se ajustó periódicamente durante toda la prueba. Por otro lado, las otras pruebas con concentraciones más bajas de 5 y $10 \text{ mg P-PO}_4^{3-}\cdot\text{L}^{-1}$, mostraron capacidades de adsorción más bajas de 1.07 y $1.90 \text{ mg P-PO}_4^{3-}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivamente. Lo cual indica que la concentración inicial en la solución desempeña un papel muy importante en la capacidad del lodo-Al para remover fósforo.

En la tabla 9, también se muestra la constante adimensional de Langmuir (R_L) que se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (17)$$

Esta constante indica a qué tipo de isoterma se ajustan las cinéticas de adsorción, es decir, isotermas de tipo desfavorable, lineal, favorable o irreversible de acuerdo a la siguiente clasificación:

R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorable
$R_L = 1$	Lineal
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irreversible

Fuente: (Li, et al., 2013)

Tabla 9. Capacidades de adsorción, constante de afinidad y parámetro de equilibrio a diferente concentración inicial

C_0 (mg·L ⁻¹)	q_m (mg·g ⁻¹)	b (L·mg ⁻¹)	R^2	R_L
5	1.07	0.663	0.950	0.23
10	1.90	0.565	0.931	0.15
20	2.58	0.148	0.894	0.25

Ahora, para tener una perspectiva de que tan propenso es un material para utilizarse como adsorbente de fósforo, hay que comparar capacidades de adsorción de varios materiales. En la figura 25 se puede observar un gráfico en donde se comparan las capacidades de adsorción de varios materiales de origen natural, industrial y productos comerciales. Se puede observar que el lodo-Al evaluado en este trabajo de investigación tiene una capacidad de adsorción superior comparada con materiales de origen natural (zeolita, niobec, graymont, wollanstonita), cuya capacidad de adsorción, normalmente es un poco más limitada y compite con algunos subproductos industriales (lodos-Al, Absol, esquisto) y de origen comercial (Filtralite P, Filtra P).

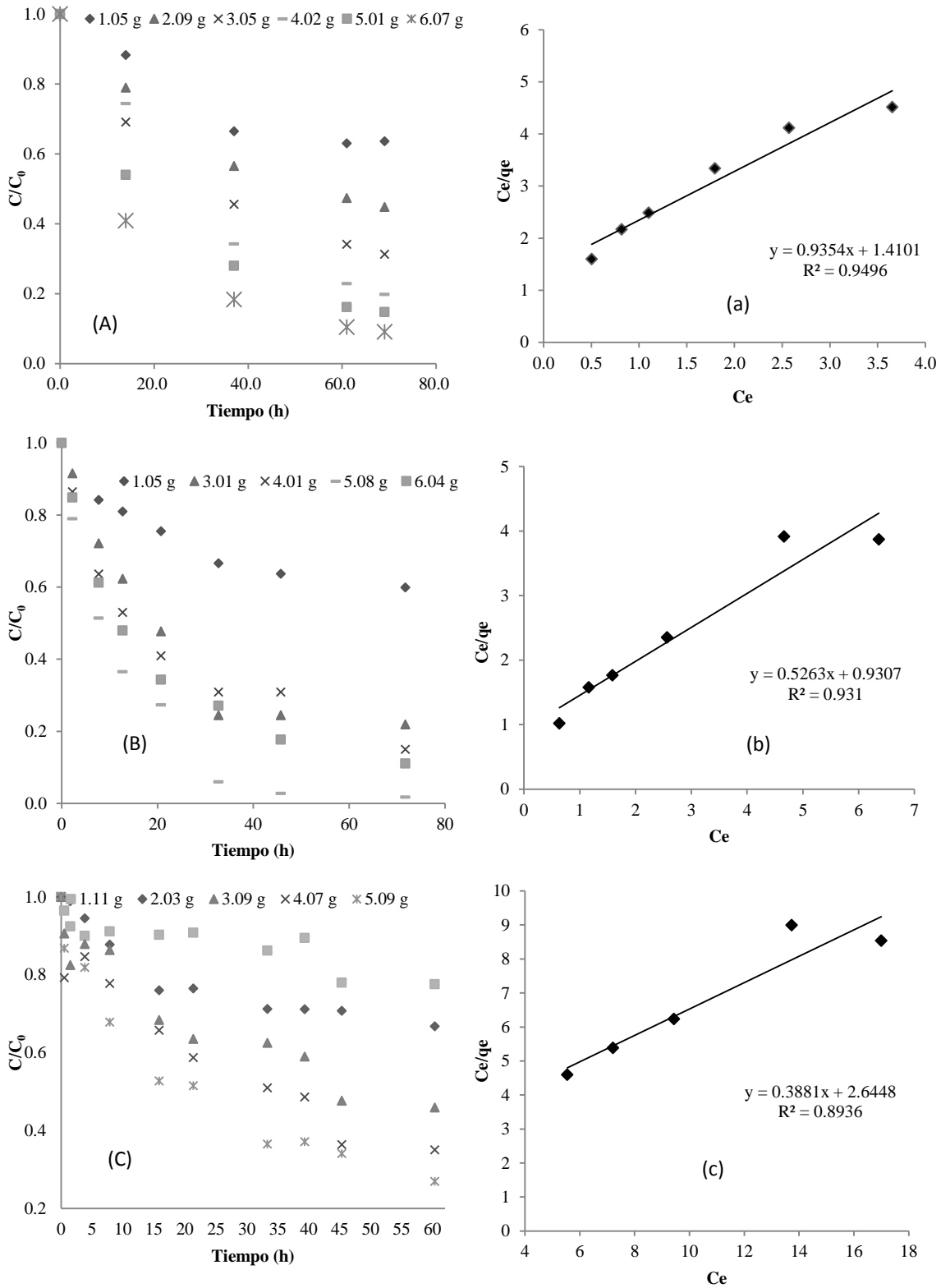


Figura 24. Resultados de las pruebas en batch. Cinéticas y linealización de las concentraciones 5, 10 y 20 mg P-P04³⁻·L⁻¹ en A-a, B-b y C-c, respectivamente

Existen otros materiales cuya capacidad de adsorción es claramente superior, como es el caso de los desechos minerales provenientes de la industria de la explotación de minas fosfatadas, o materiales tan extravagantes como el gel con zirconio (naranja con Zr), los cuales muestran capacidades de adsorción más altas de hasta 3 y 24 veces, respectivamente, a las encontradas en este estudio. Sin embargo, la desventaja de materiales como los anteriores es la disponibilidad; los desechos minerales son abundantes en los países del mediterráneo y el gel con Zn en países con plantas nucleares, por lo tanto, no son aptos a utilizarse en otros sitios. Por lo tanto, de los materiales que pueden estar disponibles en México y en países similares se concluye que el lodo-Al tiene un potencial para ser utilizado en la remoción de fósforo de aguas residuales.

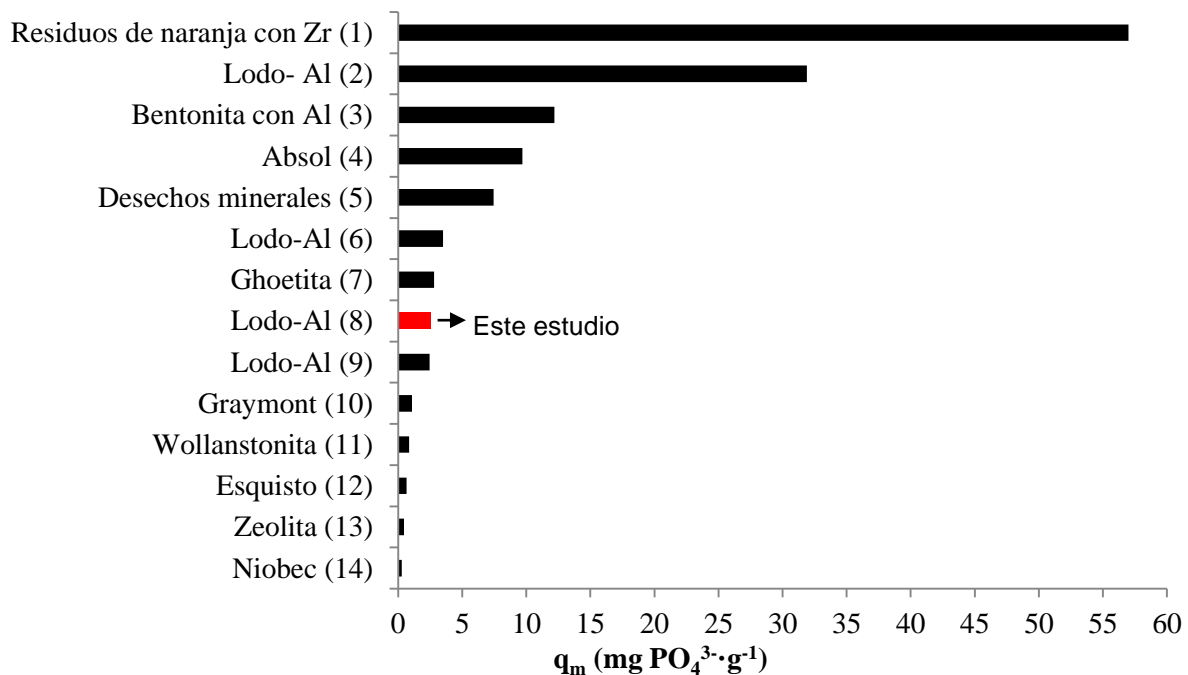


Figura 25. Capacidades de adsorción de varios materiales. Fuente: (1) Biswas et al., 2008 (2) Babatunde & Zhao, 2009 (3) EL-Sergany y Shanableh, 2012 (4) Afridi, 2008 (5) Jellali et al., 2011 (6) Zhao Y., 2005 (7) Zhong et al., 2007 (8) Este estudio (9) Wadood T y Sarmad A, 2012 (10) Bellier et al., 2006 (11) Hedstrom, 2006 (12) Drizo et al., 1999 (13) Drizo et al., 1999 (14) Bellier et al., 2006

Cabe señalar que los resultados obtenidos en una prueba en lote varían significativamente dependiendo de los métodos experimentales escogidos para realizar la prueba, ya que ésta se ve afectada por factores como la naturaleza del mismo material, tiempo de reacción, el tipo

de solución, la relación solución-material, la temperatura y la velocidad de rotación (de las paletas del equipo de jarras).

Las capacidades de adsorción obtenidas en lote, podrían conducir a errores de sobreestimación del tiempo de saturación de un sistema de columnas porque durante la agitación del material (en las pruebas en jarras), éste se puede fragmentar lo que lleva al aumento del ASE y a una mayor cantidad de sitios de adsorción (Drizo, et al., 2002),

Para evitar lo anterior, se decidió utilizar las redes que se describen en el apartado 6.1.2.1 para obtener un valor más cercano a la realidad y por lo tanto de utilidad, sin que deje de ser una prueba rápida. Sin embargo, durante las cinéticas hubo momentos en donde el material se fugó de las redes de algunas jarras, cayendo al fondo del vaso donde era golpeado constantemente por las paletas.

Esto ocasionó la fragmentación del material provocando que la rapidez de remoción varíe conforme a lo esperado en algunas jarras; en la figura 24B se puede observar cuando la jarra con masa de 3.01 g, a 30 h de haberse iniciado la prueba, la rapidez de adsorción de fósforo superó la de las jarras con masas de 4.01 y 6.04 g, lo cual podría explicarse por la fragmentación del material, que contribuyó a que el ASE aumentara y por lo tanto, también la rapidez de adsorción. Sin embargo esto no afectó para que se pudieran obtener altos valores de correlación al momento de analizar los datos con el modelo matemático de Langmuir.

7.3 Operación de las columnas

Muchos investigadores han determinado la capacidad de adsorción de diversos materiales a nivel laboratorio por medio de isothermas de adsorción. Estos experimentos (que son relativamente rápidos de efectuarse) son un buen método para comparar materiales a utilizarse como adsorbentes de fósforo; sin embargo, éstos no pueden proveer información confiable para aplicaciones a escala real (Drizo, et al., 2002). Por consiguiente, algunos investigadores obtienen dicha información a partir de experimentos en columna, en donde la hidráulica y el tiempo al punto de quiebre, son aspectos que aumentan la confiabilidad de los resultados sobre los obtenidos en experimentos en lote. No obstante, cuando el agua es filtrada en una columna, existe el riesgo de taponamiento por: acumulación de sólidos, desarrollo de biomasa, disolución o pérdida del material, entre otras dificultades de operación; además, estos ensayos requieren mucho más tiempo y recursos para llevarse a cabo.

7.3.1 Pruebas preliminares

En una primera experiencia en columna, se examinaron tres EBCT (5, 15 y 30 min), con una concentración inicial de $5 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$. El objetivo de esta prueba fue determinar el tiempo de saturación. Se seleccionó esta concentración inicial debido a que $5 \text{ mg PT} \cdot \text{L}^{-1}$ es la concentración aproximada a la salida del humedal del sistema descentralizado. A partir de los resultados se esperaba poder estimar la altura de la columna a instalarse en el sistema descentralizado. En la figura 26 se muestra el comportamiento de las eficiencias de las tres columnas durante 30 días de operación. Se puede observar que el tiempo en el que se pierde la eficiencia de remoción en las tres columnas cambia con el tiempo, evidenciándose 3 periodos diferentes. Durante las primeras 36 h (primer periodo), las eficiencias de remoción de fósforo pasan de: 60 a 17, de 73 a 36 y de 90 a 63% para 5, 15 y 30 min de EBCT, respectivamente. En la figura 27 se muestra la masa añadida contra la masa retenida de fósforo en la columna. La capacidad de adsorción de la columna con 5 min, se pierde casi en su totalidad a los $1,000 \text{ mg P-PO}_4^{3-}$ añadidos. En cuanto a la curva de 15 min, una vez añadidos aproximadamente $3,500 \text{ mg P-PO}_4^{3-}$ la curva se vuelve prácticamente asintótica y la curva de 30 min a partir de los $4,000 \text{ mg P-PO}_4^{3-}$ añadidos.

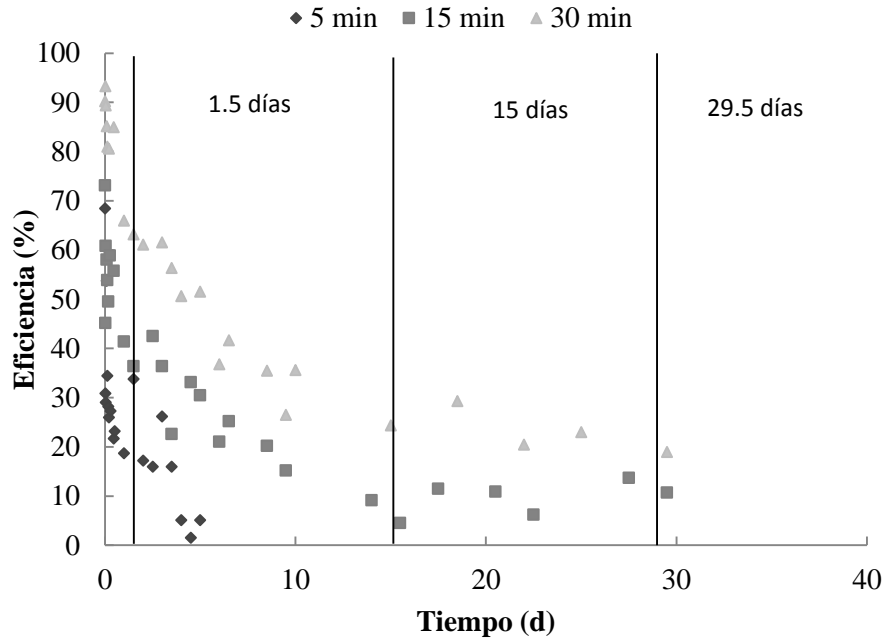


Figura 26. Eficiencias de remoción de fósforo en columnas con 5, 15 y 30 min de EBCT

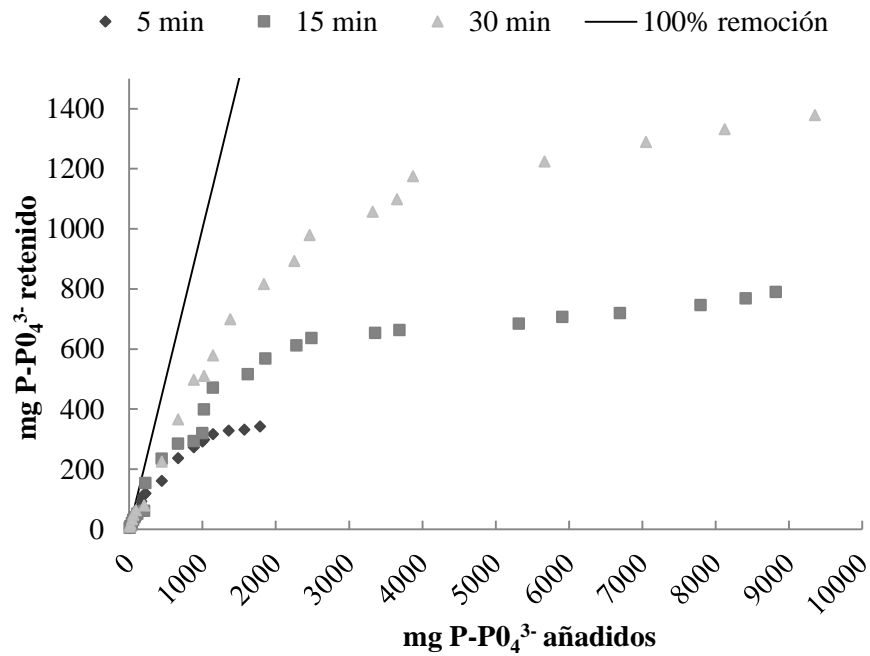


Figura 27. Acumulación de fósforo en las columnas a escala laboratorio durante la prueba preliminar

La rapidez a la que se lleva a cabo un proceso de adsorción no es uniforme durante toda la prueba. Barrow (1979) indica que existe mucha evidencia de que la reacción de adsorción inicial es relativamente rápida, seguida por una reacción mucho más lenta. En el presente estudio se identificó una etapa rápida comprendida entre el inicio de la prueba hasta el día 1.5, seguida de dos mucho más lentas entre 1.5 y 15 días y del día 15 al 29.5. Dichas etapas se diferenciaron a partir de las líneas de tendencia obtenidas a partir de esos periodos, buscando que el coeficiente de correlación fuera alto (ver tabla 10). Cabe señalar que este ejercicio sólo se realizó para la columna con un tiempo de contacto de 30 min, no obstante, las otras columnas siguen un comportamiento similar.

Tabla 10. Ecuaciones obtenidas a partir del análisis de la pérdida de eficiencia de las pruebas preliminares

Periodo de tiempo (d)	Ecuación	Eficiencia promedio (%)	R ²
0-1.5	$y = -18.455x + 88.579$	81.53 ± 10.49	0.8576
1.5-15	$y = -3.2441x + 65.528$	43.77 ± 13.80	0.8628
15-29.5	$y = -0.4848x + 33.859$	23.19 ± 3.99	0.7261

Se decidió concluir la prueba en el día 30 porque la pérdida de la eficiencia para las columnas de 15 y 30 min de EBCT, para el último periodo de tiempo, prácticamente no cambió y se estimó el tiempo de saturación, para la columna de 30 min utilizando la ecuación presentada en la tabla 10, encontrándose que la prueba podría haberse prolongado 40 días más (70 días en total).

7.3.1.1 Problemas operacionales

Durante la operación de las columnas se presentaron varias dificultades. Al comienzo de la prueba, el primer lote de agua que provenía del efluente del humedal contenía una gran cantidad de sólidos que dificultó la operación. Se desarrolló una biopelícula en la parte superior del empaque que con el tiempo provocó el aumento de la pérdida de carga hasta el punto de derramarse por la parte superior de la columna. Otro inconveniente fue la atracción de vectores debido a que las columnas no estaban tapadas y los mosquitos podían depositar sus huevos que al eclosionar generaban residuos que se depositaban en la superficie de la cama

de lodos dificultando la percolación del agua. Estos residuos se pueden apreciar en la figura 28.



Figura 28. Columna con crecimiento de biomasa en el empaque

7.3.2 Consideraciones de operación

A partir de la experiencia anterior, se decidió aumentar la concentración inicial a $11.03 \pm 0.86 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$ para tener un agua de características de media a alta y posiblemente aumentar la capacidad de adsorción, esto de acuerdo a lo observado en las pruebas en lote (ver apartado 7.2). También se cubrió la columna para evitar la atracción de mosquitos y se hizo la alimentación a partir de la parte superficial del contenedor con el influente para evitar los sólidos. Todas estas medidas mejoraron la operación de las columnas.

En cuanto al EBCT, las columnas se conectaron en serie y se utilizó el máximo de altura de la columna para alcanzar un tiempo de 40, 80 y 120 min (Ver figura 29).



Figura 29. Columnas conectadas en serie

Los parámetros de operación que se seleccionaron para estas pruebas guardaron la relación de parámetros que se aplicarían más tarde en las pruebas a escala real en el sistema descentralizado, es decir, con el área superficial de la columna que puede caber en el reservorio final del sistema ubicada en el efluente del HC (ver apartado 6.2.3) y con el caudal que normalmente trabaja el sistema descentralizado ($1,350 \text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$) se calculó una CHS de $10.8 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$; misma que fue aplicada a los ensayos en columnas en serie en el laboratorio. Respecto a los EBCT, se decidió evaluar hasta el de 120 min, ya que la altura de la columna del sistema a escala real no permitiría un mayor tiempo de operación.

La tabla 11 presenta las condiciones de operación de varios trabajos en columnas de la cual se puede destacar que este estudio se realizó con una CHS significativamente más elevada que la utilizada en la mayoría de los estudios (escala laboratorio), hasta 321 veces (Bellier, et al., 2006). Con respecto a los EBCT sucede lo contrario; los EBCT de este estudio son muy cortos si se comparan con aquellos que usan tiempos de contacto del orden de días, hasta 2.08 d (Àdàm, et al., 2007). De seguir los parámetros de la tabla 11 la columna de filtración que se hubiese requerido instalar en el sistema descentralizado tendría un tamaño mucho mayor, lo cual puede ser una desventaja, tanto para la realización del estudio a escala real como para la aplicación misma en sistemas futuros. En otras palabras no es práctico aplicar los parámetros de la tabla 11 a sistemas de tratamiento en campo a escala real.

Hechas las consideraciones anteriores, se espera que lo obtenido tanto en las pruebas a nivel laboratorio, como en campo a escala real, sean muy similares. Finalmente, se estableció que el tiempo de operación terminaría cuando la concentración en el efluente fuese mayor a $5 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$.

Tabla 11. Condiciones de experimentación en columnas de diferentes adsorbentes de fósforo en sistemas descentralizados

Material filtrante adsorbente utilizado	Tamaño de partícula (mm)	Concentración inicial de fósforo (mg P-PO ₄ ³⁻ ·L ⁻¹)	Carga hidráulica superficial (m ³ ·m ⁻² ·d ⁻¹) ⁽¹⁾	Carga de fósforo (g P·m ⁻² ·d ⁻¹)	Tiempo de contacto (h) ⁽¹⁾	Referencia
Lodo-Al ⁽²⁾	2.36-4.75	5 y 10	72-120	367-1222	0.05-0.82	(Wadood T, et al., 2012)
Lodo-Al ⁽³⁾	< 2	18.1- 346.1	12.24	31- 592	3	(Zhao, 2005)
Lodo-Al ⁽³⁾	0.5-1.8	32.9-220	1.7	56-373	NR	(Babatunde, et al., 2009)
Lodo-Al	2.10-3.2	5-10	10.8	53-117	0.12–2	Este estudio
Apatita mineral	2.5-10	30	0.0888	2.68	36	(Bellier, et al., 2006)
Varios	0.14-3.2	10	0.0336	0.34	12-14	(Brix, et al., 2001)
Escoria de horno eléctrico	0.6-3.2	20	0.17	3.33	24	(Drizo, et al., 2006)
Dolomita	0.5-2	25	0.015-0.123	0.38-3.08	NR	(Roques, et al., 1991)
Lodo-Al y Conchas de mar	0.6-1.3	10-27	0.1296	1.3-3.51	24	(Park, 2009)
Wollanstonita	N/R	0.16-9.8	0.66	0.11-6.47	40	(Brooks, et al., 2000)
Filtralite P	0.5-4	10	0.2928	2.92	84	(Àdàm, et al., 2007)
Conchas de mar	3-7	10	0.3192	3.18	91	(Àdàm, et al., 2007)

⁽¹⁾ Los valores aquí mostrados se calcularon a partir de la información reportada en cada una de las referencias, o se cambiaron las unidades para una mejor comparación

⁽²⁾ La carga hidráulica utilizada fue tan elevada que la saturación de las columnas se dio en un tiempo aproximado de 5.5 h

⁽³⁾ La carga hidráulica también es elevada y al utilizar una concentración inicial de fósforo que sobrepasan un agua residual doméstica común, resulta en una carga de fósforo muy alta poco comparable

7.3.3 Desempeño de las columnas a escala laboratorio

En las figuras 30 y 31 se presentan los resultados obtenidos para las columnas conectadas en serie a escala laboratorio. La figura 30 muestra la masa que se retiene en cada una de las columnas en función de la masa añadida y la figura 31 muestra la pérdida de la eficiencia conforme avanza la prueba. Como es de esperarse, a mayor tiempo de contacto, mayor será la cantidad de fósforo que se retenga en la columna.

En la figura 31 se puede observar que la columna con 40 min de tiempo de contacto, se mantuvo con una eficiencia de retención de fósforo superior al 54% durante aproximadamente 3.5 d, y al momento de tomar la muestra correspondiente al día 4, la eficiencia había decaído a 46% (cuya concentración en la salida a este tiempo fue de $5.76 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$), momento en el cual se supera el punto de quiebre de $5 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$. En 3.5 d se añadieron $3,153 \text{ mg P-PO}_4^{3-}$, de los cuales se retuvieron $2,058 \text{ mg P-PO}_4^{3-}$ (ver figura 30). Al dividir la cantidad de fósforo que se retuvo, entre la cantidad de lodo-Al contenido en la columna (1.758 kg), se puede obtener una capacidad de adsorción en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Para este caso y en ese momento, la capacidad de adsorción resultó en $1.17 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$. Conforme pase el tiempo la capacidad de adsorción aumentará hasta que el material se haya saturado.

Siguiendo este mismo orden de ideas, la columna correspondiente a un EBCT de 80 min mantuvo una eficiencia superior al 54% hasta el día 8 de operación, momento en el que la masa añadida era de $7,227 \text{ mg P-PO}_4^{3-}$ y la masa retenida era de $5,553 \text{ mg P-PO}_4^{3-}$. La cantidad de masa de lodo-Al para este tiempo correspondió a 3.516 kg , obteniendo así una capacidad de adsorción de $1.58 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$.

Las tres columnas conectadas en serie, que suman un tiempo de contacto de 120 min, mantuvieron una concentración en el efluente por debajo de los $5.0 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$ durante 16 d, con una eficiencia aproximada de 62%; para el día 17 la eficiencia disminuyó a 53% superando el punto de quiebre. Las tres columnas contenía aproximadamente 5.2 kg de lodo, las cuales retuvieron $13,227 \text{ mg P-PO}_4^{3-}$ de $16,193 \text{ mg P-PO}_4^{3-}$ añadidos. Por lo tanto, la

capacidad de adsorción encontrada hasta el día 16 fue de $2.55 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$. La eficiencia promedio para las columnas conectadas en serie (120 min de EBCT) fue de $88.27 \pm 14.97\%$.

En la tabla 12 se resume la información obtenida de las columnas, la cual es muy útil para el diseño de módulos de remoción de fósforo utilizando lodo de desecho con aluminio. La información más importante obtenida de estos experimentos es la capacidad de adsorción, la cual está comprendida entre 1.17 y $2.55 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$ hasta el punto de quiebre.

Tabla 12. Resultados de las pruebas en columna

EBCT (min)	Punto de quiebre (d) a $5 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$	Volumen de agua tratada (L)	Capacidad de adsorción al punto de quiebre ($\text{mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$)
40	3	339	1.17
80	8	665	1.58
120	17	1473	2.55

En este momento, resulta oportuno mencionar que las capacidades de adsorción encontradas tanto en lote como en columna son muy similares (ver tabla 9 y 12); hecho que normalmente no ocurre (Drizo, et al., 1999). Sin embargo, en este estudio se tuvo cuidado en evitar la fragmentación del lodo en los ensayos con jarras mediante la utilización de redes colocadas en cada una de ellas. Asimismo, otro factor que pudo haber contribuido a este hecho, fue el intervalo de la concentración inicial utilizada tanto en lote como en columna para este estudio, los cuales son valores típicos encontrados en las aguas residuales municipales, a diferencia de otros investigadores e.g. Babatunde, et al., (2009) que calcularon la capacidad de remoción de fósforo con un intervalo comprendido entre 0 y $360 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$.

La capacidad de adsorción antes mencionada de $2.55 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$ es un valor muy útil para estimar el tiempo en que funcionará un sistema a gran escala. Por ejemplo, si se considera un sistema de tratamiento a escala real para cuatro personas con una sección para remover el fósforo de 2.01 m^2 y una profundidad de 0.6 m empacado con lodo-Al ($1,394 \text{ kg}$), y de acuerdo con los resultados obtenidos en las columnas en serie, se puede estimar que si cada persona aporta $1.2 \text{ g P-PO}_4^{3-}$ por día (Drizo, et al., 1999), es decir $438 \text{ g P-PO}_4^{3-}$ al año, el sistema entregaría un efluente con una concentración menor a $5.0 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$ durante 741 días (2 años), tiempo en el cual el lodo-Al adsorbería $3.556 \text{ kg P-PO}_4^{3-}$ y aunque el material aún no estaría saturado, su eficiencia en adelante ya no sería suficiente para cumplir

con la norma NOM-001-SEMARNAT-1996 para la protección de vida acuática, es decir el efluente sería mayor a $5 \text{ mg PT}\cdot\text{L}^{-1}$.

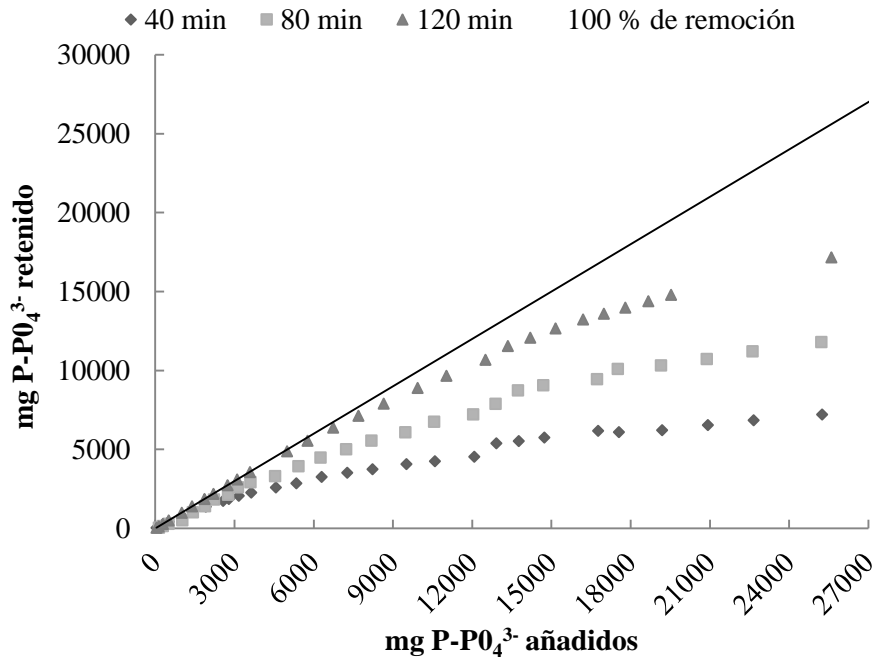


Figura 30. Acumulación de fósforo en las columnas a escala laboratorio

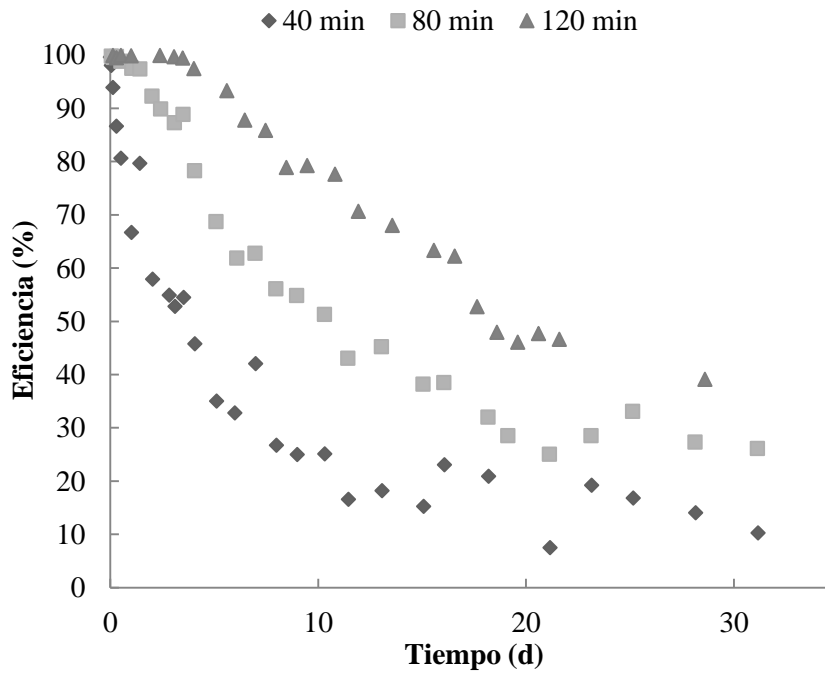


Figura 31. Eficiencias de remoción de fósforo en columnas con 40, 80 y 120 min de EBCT

La capacidad de adsorción hasta el final de la prueba (día 30, sin saturación de ninguna de las columnas) para 40, 80 y 120 min, fue de 4.25, 3.75 y 3.31 mg P- $\text{P}0_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Es evidente que la capacidad de adsorción esté invertida porque la prueba no se continuó (la prueba duró 30 días) para que las columnas de 80 y 120 min superaran a la primera columna correspondiente a 40 min. No obstante, no sería adecuado reportar una capacidad de 4.25 mg P- $\text{P}0_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$ cuando la eficiencia de remoción es aproximada al 15%. Por otro lado, si se planteara un reemplazamiento de material en un sistema de columnas conectadas en serie, la capacidad de adsorción del lodo se podría aprovechar hasta un punto cercano a la saturación, de esta manera la primer columna se puede llevar hasta una capacidad de adsorción de 4.25 P- $\text{P}0_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$ y en ese momento sería reemplazada por una columna con material nuevo pero colocada al final de la serie de tres columnas, de manera que la columna dos pasaría a ser la uno y esta seguiría operando hasta alcanzar una remoción de 4.25 P- $\text{P}0_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$ y así sucesivamente permitiendo una optimización del material y asegurando altas eficiencias de remoción de fósforo de forma continua.

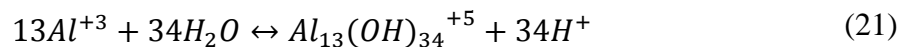
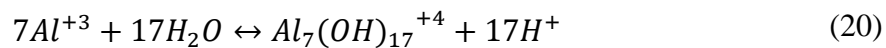
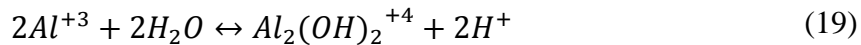
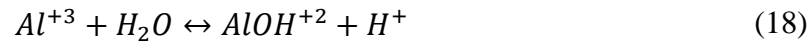
Durante los ensayos en columna, también se monitoreó los parámetros de pH, alcalinidad y conductividad. A continuación se presentan los resultados correspondientes.

7.3.3.1 Efecto sobre el pH

En la figura 32 se puede observar que al inicio de la prueba el efluente de cada una de las columnas muestra un pH inferior al inicial. Cuando el lodo-Al es añadido al agua, los iones de Al^{3+} contenidos en el lodo se rodean de una capa de moléculas de agua ($[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$), ya que estos iones se caracterizan por ser pequeños y tener una alta carga.

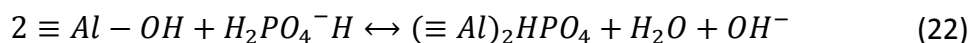
En la capa más profunda, las moléculas de agua se ordenan de forma que los centros negativos se orienten hacia el centro positivo del ion Al^{3+} , y los protones queden orientados hacia afuera de la superficie del lodo-Al. La carga del ion Al^{3+} es tan fuerte, que tiende a debilitar las fuerzas de enlace entre los protones y el oxígeno, y como resultado, los protones son liberados con cierta facilidad (Hem, et al., 1967; Babatunde, et al., 2009). Esta liberación de protones puede explicar el decremento del pH inicial.

Todos los sucesos antes descritos, conforman una serie de reacciones hidrolíticas que es común encontrar durante la coagulación con sulfato de aluminio y que se pueden estar replicando en la superficie del lodo-Al. A continuación se muestran algunas de las reacciones que pueden tomar lugar en la superficie del material:



Lo anterior sugiere que aumenta la cantidad de OH^- en la superficie del lodo, resultando en una superficie hidroxilada, y estos OH^- pueden tomar lugar en las reacciones con iones metálicos. En estos casos, los iones OH^- son ligandos porque están unidos a un átomo metálico central, por ejemplo el aluminio.

Babatunde, et al., (2009) afirma que la formación de ligandos es el principal mecanismo de remoción de fósforo cuando se utiliza un lodo de desecho con aluminio. Cuando la superficie del lodo-Al se pone en contacto con el fósforo en solución, los grupos hidroxilados pueden formar complejos fosfatados con el aluminio, lo que provocaría una liberación de iones hidroxilo conforme los sitios de adsorción se vayan ocupando, es decir, el intercambio de ligandos entre los hidróxidos de la superficie del lodo-Al y las especies de fósforo en el agua. el mismo autor propone la ecuación 22 para dar una explicación al fenómeno que aquí ocurre. Cabe señalar que estas deducciones, se realizaron a partir de experimentos en lote, pero se puede observar que también sucede algo similar en un experimento en columna como el aquí realizado.



En la figura 32 se puede observar que el aumento del pH provocado por el intercambio de ligandos del fósforo con los hidroxilos, se detiene aproximadamente a las 72 h. Posteriormente, se destaca una disminución del pH hasta las 180 h de operación y después hasta finalizar la prueba, se mantiene una nube de puntos de los valores de pH entre 6.8 y 7.8. Aún no está claro el porqué de este comportamiento y se requiere más investigación al respecto. No obstante, se puede inferir que en la superficie del lodo-Al, no solo interactúa el fósforo con el aluminio de la superficie, sino que puede haber otros elementos o grupos funcionales que pueden estar actuando; como por ejemplo, cloruros y sulfatos (ver ecuaciones 23 y 24), los cuales liberan protones y que puedan estar provocando el comportamiento errático del pH.

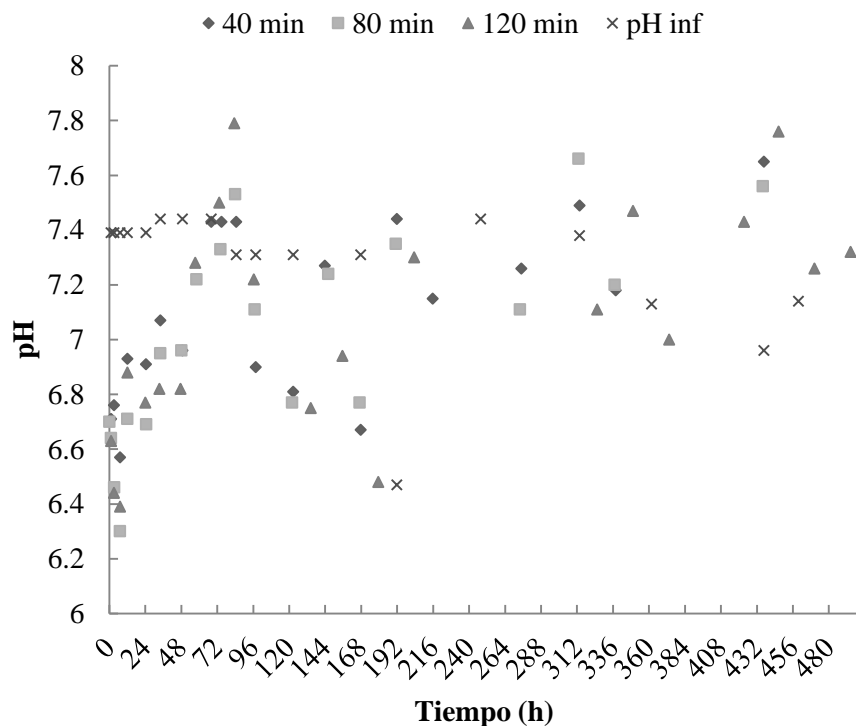
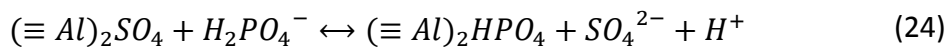
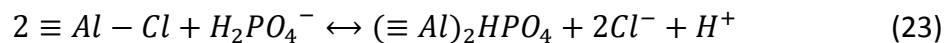
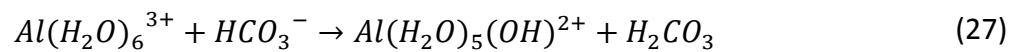
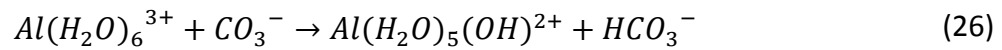
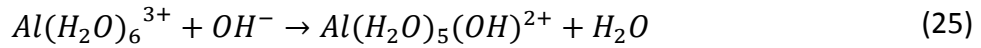


Figura 32. Seguimiento del pH de las columnas de laboratorio conectadas en serie

7.3.3.2 Efecto sobre la alcalinidad

Los iones de aluminio hidratados $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ actúan como un ácido y reaccionan, por lo tanto, con las bases que encuentran en el agua. Así, en las ecuaciones 25, 26 y 27 se ejemplifica el consumo inicial de la alcalinidad de cualquier especie según el pH.



En la figura 33 es notable el consumo inicial de la alcalinidad, en donde se pueden estar manifestando las ecuaciones anteriores, sobre todo las ecuaciones 26 y 27. De forma similar al comportamiento del pH, el consumo de la alcalinidad va siendo cada vez menor conforme el tiempo pasa, y esto puede deberse a que no hay una renovación del material, es decir, la cantidad de hidróxido de aluminio que se pueda formar está limitada por la cantidad de material que haya. Una vez que las moléculas de aluminio hidratadas ($[Al(H_2O)_6]^{3+}$) hayan reaccionado, es de esperarse que el consumo de la alcalinidad cese, y por lo tanto, ésta se mantenga igual tanto a la entrada como la salida por el resto de la prueba.

La disminución de la alcalinidad que se da alrededor de las 120 h de operación y su posterior “estabilidad” aún no son del todo claras, sin embargo es evidente que existe un comportamiento similar con el pH y la conductividad (ver figura 34). Hay que recordar, que cada lote de agua tenía ciertas características que variaban y que pudieron influir en el comportamiento de los parámetros medidos.

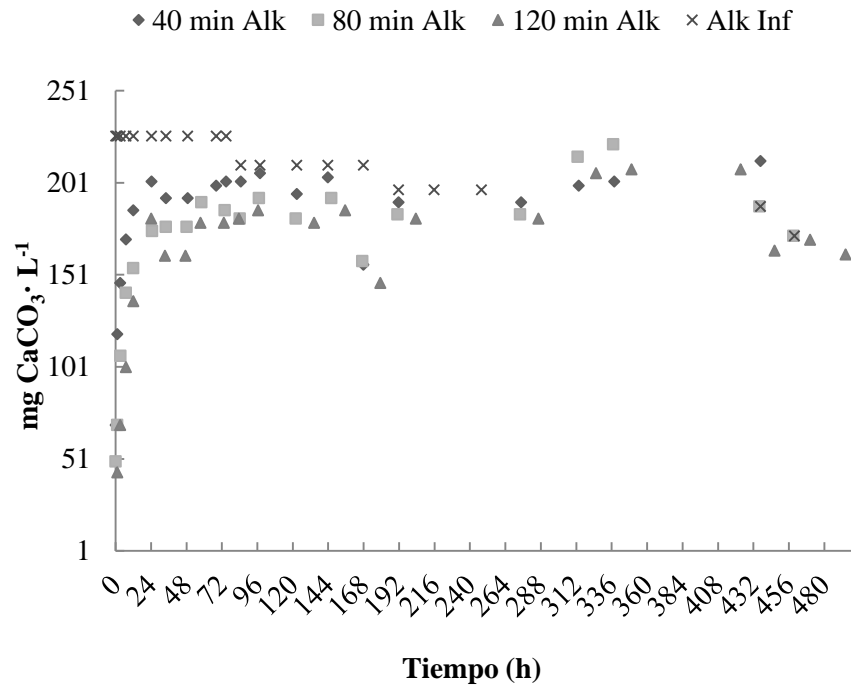


Figura 33. Seguimiento de la alcalinidad de las columnas de laboratorio conectadas en serie

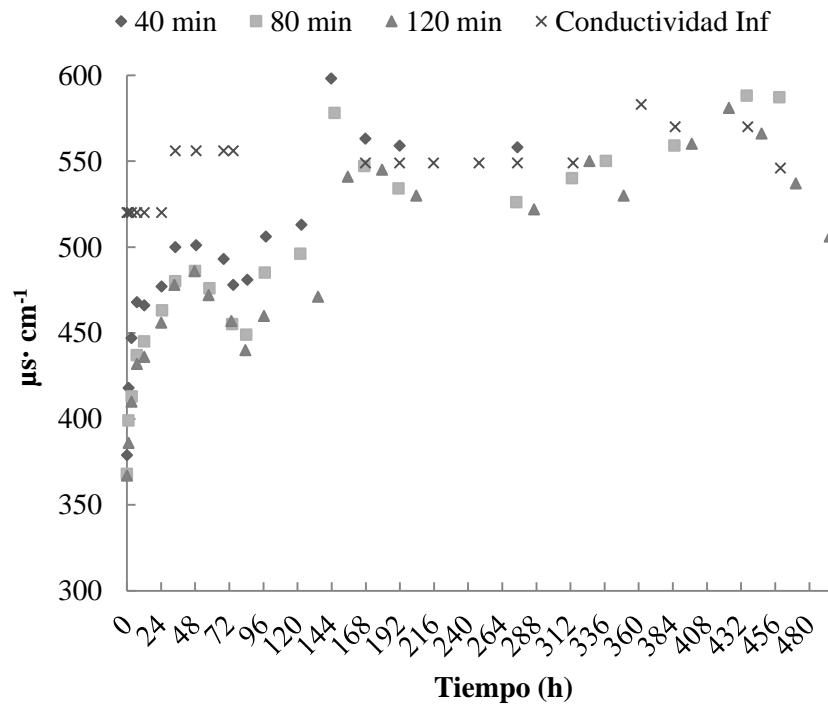


Figura 34. Seguimiento de la conductividad de las columnas de laboratorio conectadas en serie

7.3.4 Pruebas en columna a escala real

Se ha sugerido que los materiales (utilizados como medio de empaque en filtros) para remover y recuperar fósforo del agua pueden tener beneficios en el tratamiento de aguas residuales en sistemas como los humedales. Muchos filtros de esta clase han sido investigados (Westholm, 2006; Vohla, et al., 2011), pero sigue siendo incierto como se comportarían estos filtros en instalaciones a escala real, dado que los parámetros de las pruebas a nivel laboratorio tales como: la fuente del influente (agua residual o solución sintética de fósforo), la carga hidráulica, el tiempo de residencia, la carga de fósforo y la temperatura, no coinciden con las condiciones operacionales de un sistema de tratamiento en campo a escala real (Herrmann, et al., 2013); y los estudios en campo son muy escasos (Vohla, et al., 2011). En este sentido, en el presente estudio se procuró que las condiciones de operación fueran similares tanto en las pruebas en laboratorio (lote y en columna), como en las pruebas en campo a escala real.

Hechas las consideraciones anteriores, a continuación se presentan los resultados que se encontraron para un filtro empacado con lodo-Al, el cual fue instalado al final del sistema descentralizado descrito en la metodología. Se utilizó una columna de acrílico de 0.40 m de diámetro interno y 1.35 m de altura y se empacó con aproximadamente 72 kg de lodo-Al, los cuales alcanzaron una altura de 0.85 m lo que da un volumen de cama filtrante de 0.1068 m³. El EBCT promedio fue de 120 min (caudal promedio de 937.5 ml·min⁻¹ ó 1350 L·d⁻¹), pero se presentaron variaciones de EBCT desde 34 hasta 300 min.

En la figura 35 se puede observar como la eficiencia no desciende de forma uniforme, sino en una nube de puntos que disminuye conforme se va agregando masa de fósforo a la columna, lo cual marca una gran diferencia entre una prueba a nivel laboratorio y otra en condiciones reales. La principal causa de este comportamiento puede ser la concentración a la entrada al filtro (después del tratamiento en el sistema descentralizado), que varió en un intervalo entre 2.4 y 6.8 mg P-PO₄³⁻·L⁻¹. El efluente de la columna se mantuvo por debajo de 1 mg P-PO₄³⁻·L⁻¹ durante aproximadamente 34 días, y en este periodo de tiempo la eficiencia paró del 98.8% al 79.9%. El influente (hasta el día 31) tuvo una concentración de 2.89 ± 0.31 mg P-PO₄³⁻·L⁻¹. A partir del día 32 se empezó a registrarse un aumento progresivo

de la concentración de entrada hasta llegar a un pico de $6.8 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$ al día 42. Este aumento está relacionado con una jornada de limpieza del sistema de drenaje del instituto durante esos días. Una vez finalizada esta actividad, la concentración disminuyó hacia el final de la prueba (ver figura 36). El cálculo de la capacidad de adsorción se realizó de la misma forma que para las columnas a escala laboratorio. La capacidad de adsorción encontrada hasta el día 34 fue de $1.50 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$ y hasta el final de la prueba (día 62) la capacidad de adsorción encontrada fue de $2.69 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$, es decir, se retuvieron en la columna aproximadamente $194.12 \text{ g P-PO}_4^{3-}$ de $286.13 \text{ g P-PO}_4^{3-}$ con una eficiencia del 55% (ver figura 35), cabe resaltar que haber añadido 286 g de masa de fósforo en dos meses de operación significa que se utilizó una carga muy elevada como a continuación se describe.

A partir del día 34, la eficiencia de la columna disminuyó rápidamente, esto puede deberse al aumento de la concentración del influente antes mencionado, lo cual corresponde a un aumento de la carga de fósforo de un valor mínimo aproximado de $20 \text{ g P-PO}_4^{3-} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (obtenido a partir de la concentración inicial, el caudal y el área de la cama filtrante) hasta el punto más alto que se encontró que fue de $70 \text{ g P-PO}_4^{3-} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. De acuerdo a lo que se ha descrito en el apartado 7.3.2 las cargas de fósforo que se utilizaron en todo este trabajo superan a las de la mayoría de los trabajos (cargas menores a $10 \text{ g P-PO}_4^{3-} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$). No obstante, el material al día 62, no estaba saturado. Y al momento de detener la experimentación la eficiencia de remoción fue del 55% y parecía seguir una tendencia de recuperarse aún más. Otro dato interesante es la máxima carga de fósforo que los humedales pueden manejar para proveer efluentes con bajas concentraciones de fósforo, la cual no puede ser mayor a $0.1 \text{ g P} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (Wallance, et al., 2006), mientras que en este trabajo, se manejó una carga promedio en el humedal de $1.1 \text{ g P} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Se detuvo la prueba debido a problemas de taponamiento (apartado 7.3.4.2).

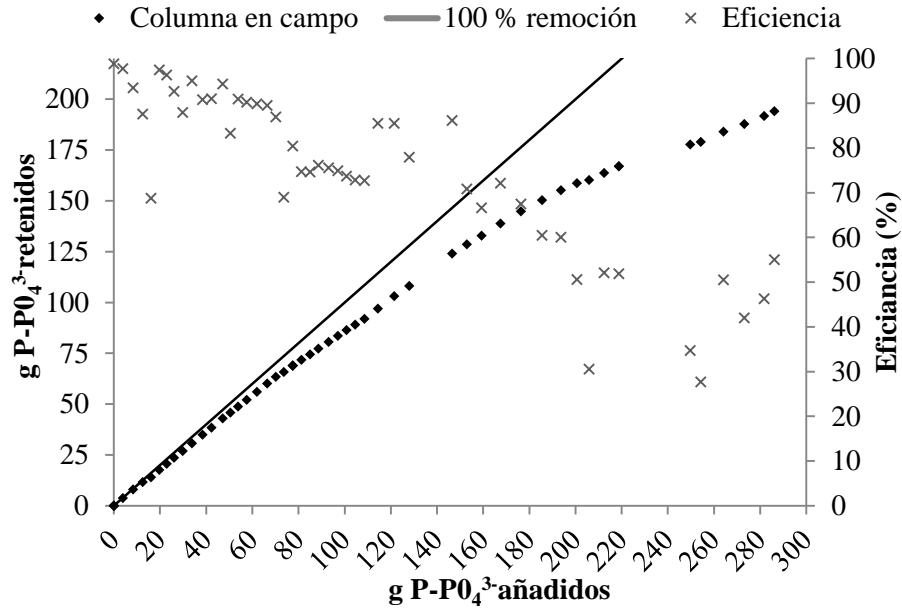


Figura 35. Acumulación de fósforo en la columna a escala real

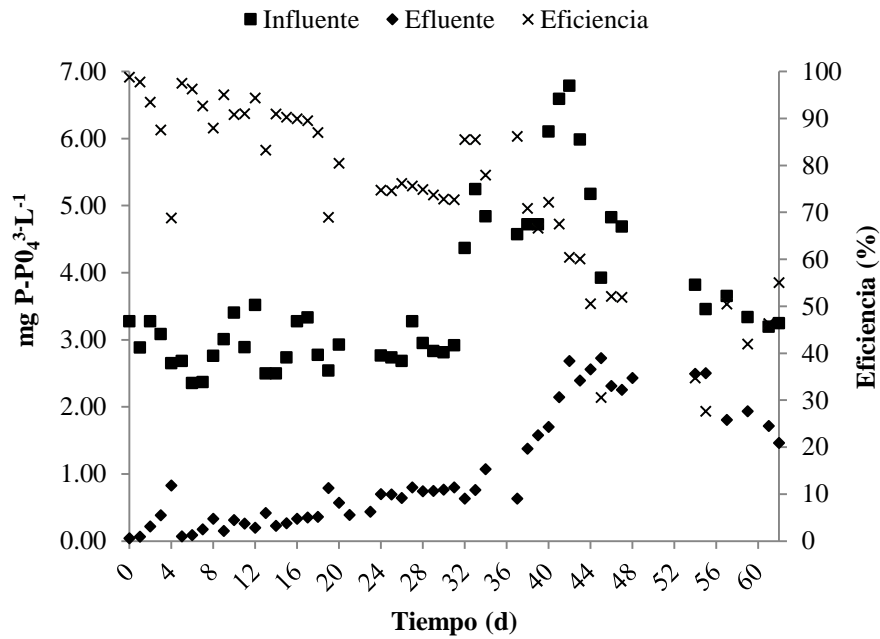


Figura 36. Seguimiento de la entrada, salida y eficiencia de remoción de fósforo de la columna instalada en el sistema a escala real

7.3.4.1 Comportamiento del pH y aluminio en el efluente

El presente trabajo ha demostrado que el lodo-Al obtenido de la planta potabilizadora Los Berros tiene potencial para implementarse en sistemas de tratamiento a escala real para remover fósforo. Sin embargo, ya que el aluminio es el constituyente dominante en el lodo-Al, existe una preocupación por su posible lixiviación al reutilizarlo para el tratamiento de aguas residuales. Con respecto a efectos en la salud humana, el aluminio está asociado a las siguientes enfermedades; 1) encefalopatía de diálisis (diálisis demencial); 2) enfermedades en huesos (principalmente fracturas, osteomalacia resistente a vitamina D y la enfermedad ósea aplásica); 3) enfermedad paratiroidea; 4) la anemia microcítica; 5) la almidonosis; 6) y enfermedades de tipo renales ya que el Al^{3+} es una nefrotoxina, y puede exacerbar la enfermedad renal (Walton, 2011). En cuanto a impactos al ambiente, es bien sabido que el aluminio causa toxicidad en ambientes acuáticos y afecta a una gran diversidad de especies de peces, algas e invertebrados (Goerge, et al., 1995; Mortula, et al., 2009). Cabe señalar que los efectos tóxicos del aluminio, están asociados con el aluminio soluble (Al^{3+}) que está biológicamente disponible en suelos y aguas ácidas ($\text{pH} < 5.5$) pero es biológicamente inactivo en condiciones de pH entre 5.5 y 8.4 (Babatunde, et al., 2011).

En este sentido, en la prueba a escala real, se hizo el seguimiento en el efluente del aluminio como $\text{mg Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$. Dicho seguimiento se presenta en la figura 37, en la cual se observa que la lixiviación del aluminio depende del pH; naturalmente, esto coincide con la mayoría de los estudios relacionados (Babatunde, et al., 2011). Los resultados que aquí se presentan indican que, aunque si hubo liberación de aluminio en el efluente, los niveles encontrados fueron muy bajos, los cuales están comprendidos en un intervalo entre 0.003 y 0.099 $\text{mg Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$. De acuerdo a los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua (CECA) CE-CCA-001/89, un cuerpo de agua para la protección de la vida acuática no debe sobrepasar 0.2 $\text{mg} \cdot \text{Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ en aguas marinas o costeras y 0.05 $\text{mg} \cdot \text{Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ para agua dulce. Por lo tanto los resultados obtenidos en este estudio están por debajo de los criterios ecológicos (se mantuvo por debajo de 0.04 $\text{mg Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ prácticamente toda la prueba) establecidos y el aluminio liberado no representa un riesgo inminente al ambiente o a la salud humana. Sin embargo, es recomendable mantener un seguimiento en estos sistemas y realizar pruebas de toxicidad.

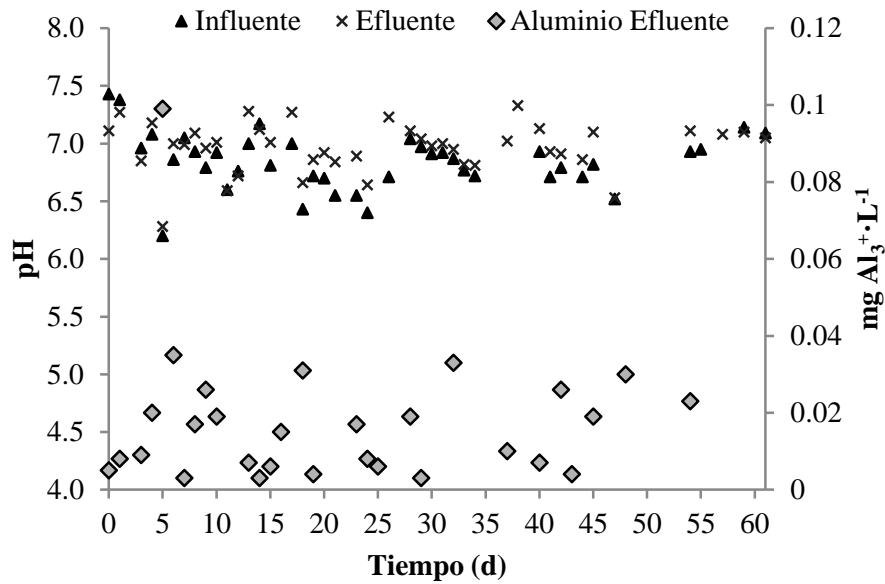


Figura 37. Seguimiento del pH y concentración de aluminio en el efluente en la columna a escala real

7.3.4.2 Inconvenientes en la operación

Durante las pruebas en columna a escala real, se presentaron problemas de operación los cuales se describen a continuación.

En la figura 38 (fotografía izquierda) se muestra una fotografía en la que se observa una película de biomasa sobre la cama de empaque (lodo-Al); la cual perjudicó la percolación del agua. Las medidas que se tomaron para evitar el taponamiento de la cama filtrante y el desbordamiento del agua fueron: remoción diaria de la biomasa con un colador y se colocó el tubo de salida del filtro unos centímetros más abajo de su posición original para aumentar en aproximados 8 cm la columna de agua y permitir una mayor pérdida de carga para favorecer la percolación del agua a través del filtro. Estas medidas mantuvieron en funcionamiento la columna en el sistema descentralizado por 62 días, hasta que el taponamiento fue total.

Independientemente del taponamiento, la biopelícula parece no haber afectado el desempeño del filtro. Esto concuerda con lo encontrado en el trabajo realizado por Àdàm, et al., (2007),

el cual concluyó que el crecimiento de una biopelícula en el material filtrante, no afectó los resultados. Por otro lado, Herrmann, et al., (2013) también presentó el desarrollo de una biopelícula, sin embargo éste encontró una disminución en la capacidad de adsorción de su material filtrante (Filtralite P™) pero, pudo deberse a que la formación de la biopelícula sobre las partículas del material filtrante, obstaculizaba la disolución del calcio (componente principal del Filtralite P™) contenido en el medio filtrante, disminuyendo de esta manera la capacidad de enlace con el fósforo. Se requiere más investigación al respecto.

Entre el día 40 y 44 en la figura 38 (fotografía derecha) se muestra un cambio en la tonalidad del lodo, pasando de café a negro. Al parecer este cambio no se vio reflejado en el desempeño de la columna para remover fósforo, sin embargo a partir de este momento, el problema del taponamiento se empezó a agravar. La superficie mostraba un recubrimiento similar al óxido de hierro. Todos estos acontecimientos no se presentaron en las columnas a escala laboratorio.

Esta columna se pensó como un sistema de pulimento para remoción de fósforo, en el cual, el material adsorbente pudiera ser reemplazado cada vez que se alcanzara la saturación del mismo o el efluente ya no cumpliera con la calidad requerida. Normalmente, lo que proponen la mayoría de investigadores que trabajan en este tema, es empacar el humedal con el material adsorbente y una vez que éste se satura, se debe desempacar el material junto con las plantas, en otras palabras, el humedal debe instalarse nuevamente, lo cual no es práctico ni conveniente.



Figura 38. Fotografía de la superficie de la cama de empaque con biomasa (izquierda) y lodo con probable recubrimiento de óxidos de hierro (derecha)

8 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Al evaluar el lodo de desecho (lodo-Al) de la planta potabilizadora de los Berros del sistema Cutzamala, se encontró que es un material con alto potencial para remover fósforo y que debido a sus características fisicoquímicas es apto para reutilizarse como medio filtrante en sistemas de tratamiento descentralizados. A continuación se mencionan las conclusiones puntuales de este trabajo de investigación.

- Se encontró que el método de tinción con azul de metileno (no se encontraron reportes de haber sido utilizado para este tipo de material) es una técnica rápida y económica para determinar el área superficial específica del lodo-Al, la cual fue de $7.04 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- Así también, se concluye que si bien el lodo-Al seco y tamizado presentó una granulometría adecuada (d_{10} de 2.1 mm, d_{60} de 3.2 mm y coeficiente de uniformidad de 1.52) para ser usada como medio filtrante, ya que las columnas a escala laboratorio nunca se colmataron, esta granulometría no fue adecuada para los trabajos en campo, ya que se desarrolló una biopelícula en la superficie de la columna que dificultó el paso del agua a través de la misma hasta la colmatación total.
- Como resultado del ensayo en la prueba a escala real, se concluye que el lodo-Al es apto para utilizarse en situaciones reales ya que alcanzó una capacidad de adsorción elevada con respecto a la literatura (calculada en $2.69 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{g}^{-1}$ o bien, $1.86 \text{ kg P-PO}_4^{3-} \cdot \text{m}^{-3}$ sin saturación con 62 días de operación con una eficiencia en ese momento de 55%).
- Por otro lado, se presentó una mínima liberación de aluminio en el efluente del sistema a escala real ($< 0.04 \text{ mg Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$). Valor que está por debajo de los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua (CECA) CE-CCA-001/89, siendo de $0.2 \text{ mg} \cdot \text{Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ en aguas marinas o costeras y $0.05 \text{ mg} \cdot \text{Al}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$ para agua dulce. Por lo anterior, se concluye que este material es seguro para utilizarse para adsorber fósforo en tratamiento de aguas residuales.

- Finalmente, de acuerdo a los resultados en la alcalinidad y pH medidos en columna, se puede corroborar que el mecanismo predominante de remoción de fósforo sea el intercambio de ligandos (quimisorción).

Este trabajo de investigación evaluó la capacidad de adsorción en el cual se resalta que la capacidad de remoción de fósforo en sistemas descentralizados, sobre todo en humedales, puede mejorarse de forma económica y sustentable estableciendo unidades de filtración separadas conteniendo un material capaz de remover fósforo, como el lodo-Al.

Recomendaciones

De los resultados y de las conclusiones obtenidas se pueden proponer las siguientes recomendaciones:

- A pesar del desarrollo de una biopelícula en la superficie de la columna a escala real, ésta no afectó la eficiencia de remoción de fósforo, no obstante, se recomienda investigar más a fondo para determinar con precisión su influencia sobre la misma.
- Para evitar la colmatación del filtro empacado con el material adsorbente (lodo-Al), y permitir la utilización total de la capacidad de adsorción de éste, se observó que se requiere una mayor altura de columna que aumente la pérdida de carga y remover eficientemente los sólidos.
- Si la columna se colmata por una biopelícula en la superficie, se puede retirar y poner al sol para que se deshidrate la biopelícula y así permitir el paso del agua.
- Debido a la toxicidad del aluminio sobre plantas y organismos como peces, es recomendable mantener un monitoreo en estos sistemas y realizar pruebas de toxicidad.

- Se recomienda realizar una investigación más profunda acerca de las condiciones de operación que más afectarían el desempeño de este material como son: la carga hidráulica superficial, el tiempo de contacto, la granulometría y la concentración inicial de fósforo.
- Se recomienda realizar una investigación más profunda acerca de las condiciones de operación que más afectarían el desempeño de este material como son: la carga hidráulica superficial, el tiempo de contacto, la granulometría y la concentración inicial de fósforo.
- Se recomienda investigar los posibles usos que pueda tener el lodo-Al una vez saturado, o métodos para recuperar el fósforo retenido en el material.

9 LITERATURA CITADA

- Àdàm, K., Krogstad, T., Vrale, L., Søvik, A., & Jenssen, P. (2007). Phosphorus retention in the filter materials shellsand and Filtralite P[®]—batch and column experiment with synthetic P solution and secondary wastewater. *Ecological Engineering*, 29, 200-208.
- Àdàm, K., Søvik, A., & Krogstad, T. (2006). Sorption of phosphorous to Filtralite-P^(TM)—the effect of different scales. *Water Research*, 40, 1143-1154.
- Afridi, M. A. (2008). *Phosphorus removal from wastewater using Absol. A novel reactive filter material*. Tesis de maestría, Royal Institute of Technology (KTH), Department of land and water resources engineering, Estocolmo.
- Agyei, N., Strydom, C., & Potgieter, J. (2002). The removal of phosphate ions from aqueous solution by fly ash, slag, ordinary Portland cement and related blends. *Cement Concrete Research*, 32, 1889-1897.
- Akintunde, O. B., Jeyakumar, L. K., & Yaqian, Z. (2011). Constructed wetlands using aluminium-based drinking water treatment sludge as P-removing substrate: should aluminium release be a concern? *Journal of environmental monitoring*, 13, 1775-1783.
- Alexander, M. (1977). *Introduction to soil microbiology*. Wiley & Sons, Nueva York
- Arias, C. A., & Brix, H. (2005). Phosphorus removal in constructed wetlands: can suitable alternative media be identified? *Water Science & Technology*, 51(9), 267-273.
- Arias, C., Brix, H., & Johansen, N. (2003). Phosphorus removal from municipal wastewater in a experimental two-stage vertical flow constructed wetland system equipped with a calcite filter. *Water Science and Technology*, 48(5), 51-58.
- Babatunde, A. O., Jeyakumar, L. G., Kumar, & Zhao, Y. (2011). Constructed wetlands using aluminium-based drinking water treatment sludge as P-removing substrate: should aluminium release be a concern? *Journal of Environmental Monitoring*, 13, 1775-1783.
- Babatunde, A. O., Zhao, Y. Q., Burke, A. M., Morris, M. A., & Hanrahan, J. P. (2009). Characterization of aluminium-based water treatment residual for potential phosphorus removal in engineered wetlands. *Environmental Pollution*, 157, 2830-2836.

- Babatunde, A., & Zhao, Y. (2009). Phosphorus removal in laboratory-scale unvegetated vertical subsurface flow constructed wetland systems using alum sludge as main substrate. *Water Science and Technology*, 60(2), 483-489.
- Balmér, P. (2004). Phosphorus recovery – an overview of potentials and possibilities. *Water Science and Technology*, 49(10), 185-190.
- Barrow, N. J. (1979). The description of phosphate adsorption curves. *Journal of Soil Science*, 29, 447-462.
- Bellier, N., Chazarenc, F., & Comeau, Y. (2006). Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite. *Water Research*, 40, 2965-2971.
- Biswas, B., Inoue, K., Ghimire, K., Harada, H., Ohto, K., & Kawakita, H. (2008). Removal and recovery of phosphorus from water by means of adsorption onto orange waste gel loaded with zirconium. *Bioresource Technology*, 99, 8685-8690.
- Bitton, G. (2005). *Wastewater microbiology* (Tercera ed.). Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
- Brix, H., Arias, C., & Bubba, d. (2001). Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 44(11-12), 47-54.
- Brogowski, Z., & Renman, G. (2004). Characterization of opoka as a basis for its use in wastewater treatment. *Polish journal of environmental studies*, 13(1), 15-20.
- Brooks, A. S., Rozenwald, M. N., Geohring, L. D., Lion, L. W., & Steenhuis, T. S. (2000). Phosphorus removal by wollastonite: A constructed wetland substrate. *Ecological Engineering*, 15, 121-132.
- Buelna, G., Turgeon, N., & Dubé, R. (2006). Organic bed biofiltration: a new technology for simultaneously deodorization of liquid and gaseous effluents on pig farms. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, 8(1), 1-9.
- Cameron, K., Mandramootoo, C., Crolla, A., & Kinsley, C. (2003). Pollutant removal from municipal sewage lagoon effluents with a free-surface wetland. *Water Research*, 37, 2803-2812.
- CEPIS. (2003). *Especificaciones técnicas para el diseño de tanques sépticos*. Informe técnico, División de Salud y Ambiente, Lima.
- Cooney, D. (1999). *Adsorption design for wastewater treatment* (Primera ed.). Lewis Publishers, EUA.

- Crites y Tchobanoglous. (2000). *Tratamiento de aguas residuales en pequeñas poblaciones* (Primera ed.). McGrawHill, Bogotá, Colombia.
- Därr, G., & Ludwig, U. (1973). Determination of the specific surface by adsorption from solution. *Matériaux et Constructions*, 6(33), 233-237.
- de-Bashan, L. E., & Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Research*, 38, 4222-4246.
- Díaz de Cossío. (2006). *Instituto de Ingeniería UNAM a sus 50 años. Proyectos 2005-2006*. Instituto de Ingeniería UNAM.
- Dodds, W. K., & Vhiles, M. R. (2010). *Freshwater Ecology: Concepts and Environmental Applications of Limnology*. ELSEVIER, San Diego, California, EUA.
- Drizo, A., Comeau, Y., Forget, C., & Chapuis, R. (2002). Phosphorus saturation potential: a parameter for estimating the longevity of constructed wetland systems. *Environmental Science and Technology*, 36, 4642-4648.
- Drizo, A., Forget, C., Champuis, R., & Comeau, Y. (2006). Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite. *Water Research*, 40, 1547-1554.
- Drizo, A., Frost, C., GRACE, J., & Smith, K. (1999). Physico-chemical screening of phosphate removing substrates for use in constructed wetland systems. *Water Research*, 33(17), 3595-3602.
- EL-Sergany, M., & Shanableh, A. (2012). Phosphorus removal using Al-modified bentonite clay-effect of particle size. *Advances in Biomedical Engineering*, 6, 323-329.
- EPA. (1980). *Design manual onsite wastewater treatment and disposal systems*. EPA 625/1-80-012. United States Environmental Protection Agency, Washington D.C., EUA.
- EPA (1993). *Nitrogen Control Manual*. EPA/625/R-23/010. United States Environmental Protection Agency, Washington D.C., EUA.
- EPA. (1999). *Constructed wetlands treatment of municipal wastewaters*. EPA/625/R-99/010. United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, EUA.
- EPA. (2000). *Decentralized Systems Technology Fact Sheet Septic Tank Systems for Large Flow Applications*. EPA 832-F-00-044 United States Environmental Protection Agency, Washington D.C., EUA.

- EPA. (2002). *A homeowner's guide to septic systems*. EPA-832-B-02-005. United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, EUA.
- Foth, H. D. (1992). *Fundamentos de la ciencia del suelo* (Quinta ed.). Wiley & Sons. México.
- Frioni, L. (1999). *Procesos microbianos*. (Primera ed.). Editorial de la Fundación Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto, Argentina.
- Garzón-Zúñiga, M. A., & Buelna, G. (2011). Treatment of wastewater from a school in a decentralized filtration system by percolation over organic packing media. *Water Science and Technology*, 64(5), 1169-1177.
- Garzón-Zúñiga, M. A., Buelna, G., & Moeller, G. (2012). La biofiltración sobre materiales orgánicos, nueva tecnología sustentable para tratar agua residual en pequeñas comunidades e industrias. Tecnología y ciencias del agua. *Tecnología y Ciencias del Agua*.
- Garzón-Zúñiga, M., & Buelna, G. (2005). *Biofiltración sobre materiales orgánicos de regiones tropicales y subtropicales*. Informe final de proyecto (1a Etapa), IMTA-CRIQ.
- Gerdes, P., & Kunst, S. (1998). Bioavailability of phosphorus as a tool for efficient P reduction schemes. *Water Science and Technology*, 37(3), 241-247.
- Gill, W. L., O'Súilleabháin, C., Misstear, B. D., & Johnston, P. (2007). The treatment performance of different subsoils in Ireland receiving on-site wastewater effluent. *Journal of Environmental Quality*, 36(6), 1843-1855.
- Goerge, D. B., Berek, S. G., Adams, V. D., Ting, R. S., Roberts, R. O., Parks, L. H., & Lott, R. C. (1995). Toxicity of alum sludge extracts to a freshwater alga, protozoan, fish, and marine bacterium. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 29, 149-158.
- González, Z. (2009). *Estudio de un sistema de tratamiento de aguas residuales adecuado para pequeñas comunidades, empleando trozos de material orgánico leñoso y plantas vivas*. D. F., México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Gray, N. (2004). *Biology of wastewater treatment* (segunda ed.). London, UK: Imperial College Press.
- Grüneberg, B., & Kern, J. (2001). Phosphorus retention capacity of iron-ore and blast furnace slag in subsurface flow constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 44, 69-75.

- Gustafsson, J. P., Renman, A., Renman, G., & Poll, K. (2008). Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small-scale wastewater treatment. *Water Research*, 42, 189-197.
- Hedstrom, A. (2006). Wollanstonite as reactive filter medium for sorption of wastewater ammonium and phosphorus. *Environmental Technology*, 27, 801-809.
- Heinke, G. W., & Henry, J. G. (1999). *Ingeniería ambiental* (Segunda ed.). Parson Educación, México.
- Heistad, A., Paruch, A., Vråle, L., & Jenssen, P. (2006). A high-performance compact filter system treating domestic wastewater. *Ecological Engineering*, 28, 374-379.
- Hem, J., & Roberson, C. (1967). *Chemistry of aluminum in natural water* (Primera ed.). U. S. Department of the interior.
- Herrmann, I., Hedstrom, A., Lundstrom, T., & Viklander, M. (2013). The effect of hydraulic loading rate and influent source on the binding capacity of phosphorus filters. *PLOS ONE*, 8(8), 1-8.
- Jellali, S., Ali Wahab, M., Ben Hassine, R., Hichem Hamzaoui, A., & Bousselmi, L. (2011). Adsorption characteristics of phosphorus from aqueous solutions onto phosphate mine wastes. *Chemical Engineering Journal*, 169, 157-165.
- Johansson, L. (1999). Industrial by-products and natural substrata as phosphorus sorbents. *Environmental Technology*, 20(3), 309-316.
- Korkusuz, E., Beklioglu, M., & Demirer, G. (2005). Comparison of the treatment performances of blast furnace slag-based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for domestic wastewater treatment in Turkey. *Ecological Engineering*, 24, 187-200.
- Lara Borrero, J. A. (1999). *Depuración de aguas residuales minicipales con humedales artificiales*. Tesis de maestría, Barcelona.
- Li, Z., Jiang, N., Wu, F., & Zhou, Z. (2013). Experimental investigation of phosphorus adsorption capacity of the waterworks sludges from five cities in China. *Ecological Engineering*, 53, 165-172.
- Mackenzie, L. D. (2010). *Water and wastewater engineering design principles and practice*. New York, EUA: McGrawHill.
- McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriott, P. (1991). *Operaciones unitarias en ingeniería ambiental* (Cuarta ed.). Madrid, España: McGrawHill.

- Metcalf y Eddy. (2003). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse* (Cuarta ed.). McGrawHill, New York, EUA.
- Metcalf y Eddy. (2007). *Water reuse issues, technologies, and applications*. McGraw-Hill, New York, EUA.
- Miller, G. T., & Spoolman, S. E. (2008). *Environmental science*. Brooks/Cole, Belmont, EUA.
- Mitsch, W. J., & Gosselink, J. vG. (2007). *Wetlands* (Cuarta ed.). Wiley, New Jersey, EUA.
- Mogens, H., Van Loosdrecht, M. C., Ekama, G. A., & Brdjanovic, D. (2008). *Biological wastewater treatment principles, modelling and design* (Primera ed.). IWA publishing.
- Mortula, M., Bard, S. M., Walsh, M. E., & Gagnon, G. A. (2009). Aluminum toxicity and ecological risk assessment of dried alum residual into surface water disposal. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 36(1), 127-136.
- Park, W. (2009). Integrated constructed wetland systems employing alum sludge and oyster shells as filter media for P removal. *Ecological Engineering*, 35, 1275-1282.
- Pastor Alcañis, L. (2008). *Estudio de la precipitación y recuperación del fósforo presente en las aguas residuales en forma de estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$)*. Tesis de doctorado, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.
- Ramalho, R. S. (1996). *Tratamiento de aguas residuales*. Editorial Reverté, S. A., España:
- Ritter, W. F., & Shirmohammadi, A. (2001). *Agricultural nonpoint source pollution watershed management and hydrology*. Lewis Publisher, Florida
- Roques, H., Nugroho-Jeudy, L., & Lebugle, A. (1991). Phosphorus removal from wastewater by half-burned dolomite. *Water Research*, 25(8), 959-965.
- Roseth, R. (2000). Shell sand a new filter medium for constructed wetlands and wastewater treatment. *Journal of Environmental Science and Health*, A35, 1335-1355.
- Shilton, A., Pratt, S., Drizo, A., Mahmood, B., Banker, S., Billings, L., Luo, D. (2005). 'Active' filters for upgrading phosphorus removal from pond systems. *Water Science and Technology*, 51(12), 111-116.
- Søvik, A., & Kløve, B. (2005). Phosphorus retention processes in shell sand filter systems treating municipal wastewater. *Ecological Engineering*, 25(2), 168-182.
- Sterner, R. (2008). On the Phosphorus Limitation Paradigm for Lakes. *International Review of Hydrobiology*, 93(4-5), 433-445.

- Van Haandel, A., & Van Der Lubbe, J. (2007). *Handbook of biological wastewater treatment: design and optimization of activated sludge systems*. IWA Publishing, Londres.
- Vohla, C., Kõiv, M., John Bavor, H., Chazarenc, F., & Mander, Ü. (2011). Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetland—A review. *Ecological Engineering*, vol. 37, pp. 70-89.
- Wadood T, M., & Sarmad A, R. (2012). Phosphorus removal from wastewater using oven-dried alum sludge. *International Journal of Chemical Engineering*, 2012, 1-11.
- Wallance, A., & Knight, R. (2006). *Small scale constructed wetland treatment systems. feasibility, design criteria, and O&M requirements*. IWA Publishing.
- Walton, J. (2011). Bioavailable aluminum: it's effects on human health. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, from Encyclopedia of Environmental Health*, 331-342.
- Wayne, W. R., & Bhushan, T. B. (2012). Studies in Adsorption: Determination of Specific Surface Area of Aluminum, Stannous and Vanadium Ferrocyanides by a Cationic Organic Dye Adsorption. *Nature and Science*, 10(4), 17-21.
- Westholm, L. J. (2006). Substrates for phosphorus removal—Potential benefits for on-site wastewater treatment? *Water Research*, 40, 23-36.
- Yang, Y., Zhao, Y. Q., Babatunde, A. O., Wang, L., Ren, Y. X., & Han, Y. (2006). Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption on dewatered alum sludge. (51), 193-200.
- Zhao, Y. (2005). Optimising the configuration of alum sludge-based constructed. *Environmental Protection Agency*, 57, 10-16
- Zhao, Y., Babatunde, A., Hu, Y., Kumar, J., & Zhao, X. (2011). Pilot field-scale demonstration of a novel alum sludge-based constructed wetland system for enhanced wastewater treatment. *Process Biochemistry*, 46, 278-283.
- Zhong, B., Stanforth, R., Wu, S., & Chen, J. (2007). Proton interaction in phosphate adsorption onto goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308, 40-48.

OTRAS REFERENCIAS

- Commission-directive. (27 de febrero de 1998). Recuperado el 14 de octubre de 2012, de 98/15/EC:http://europa.eu/legislation_summaries/environment/water_protection_management/128008_en.htm
- CONAGUA. (2011). *Inventario nacional de plantas municipales de potabilización y de tratamiento de aguas residuales en operación*. Recuperado el 08 de mayo 2014, de CONAGUA:
<http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGAPDS-INVENTRIO%202011%20FINAL.pdf>
- Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89 (1990). *Gaceta Ecológica Volumen II, Número 6, Enero 1990*. 26-36
- NOM-001-SEMARNAT. (1996). *Norma oficial mexicana que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales*. Diario Oficial de la Federación. 24 de junio de 1996.
- The U.S. Department of Agriculture (USDA), Recuperado el 17 de octubre 2014
<http://www.dep.state.fl.us/water/wetlands/delineation/soilwatr.htm>