

Universidade de Vigo
Escola Internacional de Doutoramento

Adrián Cabo Cameselle

TESE DE DOUTORAMENTO

Determinación y Control de Fósforo en Aguas Residuales

Dirixida polo doutor:
Jose Manuel Domínguez González

Febreiro, 2025

Universidade de Vigo

Escola Internacional de Doutoramento

José Manuel Domínguez González, Catedrático do Departamento de Enxeñaría Química da Universidade de Vigo

FAI CONSTAR que o presente traballo, titulado “**Determinación y Control de Fósforo en Aguas Residuales**”, que presenta D. Adrián Cabo Cameselle para a obtención do título de Doutor, foi elaborado baixo a súa dirección no programa de doutoramento “Enxeñaría Química”.

Vigo, 11 de febreiro de 2025.

O Director da tese de doutoramento

Dr. José Manuel Domínguez González

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a mi director de la Tesis, Manuel Domínguez, por sus palabras de aliento en los momentos más complicados.

A Claudio, por transmitirme su entusiasmo y ganas de resolver cualquier incertidumbre y mostrarse siempre disponible ante cualquier duda o pregunta y tener la paciencia necesaria para acompañarme en todo este proceso.

Al grupo de investigación BiotecnIA, por ofrecerme los medios y la ayuda necesaria para que este trabajo viese su luz.

A Pedro, por introducirme en este mundo en el que, al fin y al cabo, tratamos con la mierda de la gente, pero que te plantea retos cada día y en que cada planta es un mundo, manteniendo siempre el interés y buscando las soluciones para que todo funcione lo mejor posible.

A mis amigos del Alborada, por enseñarme lo que es la palabra amigo desde los 3 años.

A Fer y Sofía, por ser la familia que uno elige.

A mi ahijado Eric, por sacar mi niño interior.

A Berto y Ana, por su confianza y enseñarme que la distancia solo es un número.

A Laura y Quique, por ser apoyo y confidentes.

A Borja y Patri, por escucharme y darme los mejores consejos.

A Yago y Paula, por demostrarme que el amor no es cuestión de tiempo.

A Tito, Andrea y Zala, por hacerme amar el mundo gastronómico.

A Diego, Boludo, Loren y Pascual, por tantas horas aguantándonos en la carrera que nos enfrascamos y aunque, la vida nos ha llevado por diversos caminos, seguimos manteniendo la amistad.

A Jean, Marcelo y Ximo, por alegrarme los días en la siempre lluviosa ciudad de Santiago.

A la Juls, por demostrarme que de un ERASMUS puedes sacar bonitas amistades.

A las Chiquis, por dejarme ser su Steve.

A las hermanas Mata, por hacer de Málaga una segunda casa y estar siempre que se les necesita.

A toda mi familia, por quererme tanto a pesar de ser un toxo.

A mis padres, gracias por su paciencia infinita en cada una de las etapas.

A Jose, por enseñarme que, si te lo propones, puedes lograr cosas que ni tú mismo pensabas que eras capaz de hacer.

A Rosa, por enseñarme que, aunque tengamos que sacrificar ciertas cosas, con constancia las cosas se logran.

A mi abuelo, por transmitirme esas ganas de ayudar a los demás.

A todos, gracias por vuestra ayuda desinteresada en todo momento.

ÍNDICE

1.	Introducción.....	1
1.1.	Fósforo. Naturaleza y tipos	1
1.2.	Agua residual: el fósforo y la eutrofización	3
1.3.	Yacimientos de fósforo	5
1.4.	Fósforo en agricultura	6
1.5.	Estruvita.....	7
1.6.	Bibliografía.....	8
2.	Métodos Analíticos.....	9
2.1.	Espectrofotometría	9
2.2.	Métodos colorimétricos para la determinación de fósforo	12
2.2.1.	Método colorimétrico del ácido vanadomolibdofosfórico.....	12
a)	Reactivos.....	12
b)	Preparación de las disoluciones	12
c)	Procedimiento de análisis	13
d)	Preparación de recta de calibrado de fosfato	13
2.2.2.	Método del cloruro estagnoso	15
a)	Reactivos necesarios para el método.	15
b)	Procedimiento de elaboración del reactivo.	15
c)	Procedimiento del método empleado.	15
d)	Preparación de la curva de calibración con fosfatos.	16
2.2.3.	Método del ácido ascórbico.	17
a)	Reactivos necesarios para el método.	17
b)	Procedimiento de elaboración del reactivo.	17
c)	Procedimiento del método analítico.	18
d)	Preparación de la curva de calibración con fosfato.....	18
2.3.	Cromatografía iónica.....	20
2.4.	ICP-AES	21
2.5.	Carbono Orgánico Total (TOC).....	21
2.6.	Método NTK: Nitrógeno Total Kjeldahl	22
2.7.	Preparación de la muestra	22
2.8.	Bibliografía.....	24
3.	Eliminación de Fósforo por Precipitación Química	25
3.1.	Introducción.....	25
a)	Calcio.....	27
b)	Hierro.....	27
c)	Aluminio.....	27
3.2.	Estudio preliminar: precipitación de fosfato.	28
3.3.	Precipitación de fosfato con cloruro de calcio	31
3.4.	Precipitación con sales de Ca, Fe y Al	33
3.5.	Conclusiones	36
3.6.	Bibliografía.....	36
4.	Eliminación de Fosfato por Precipitación Electroquímica	39
4.1.	Introducción.....	39
4.2.	Agua y agua residual	39
4.3.	Reactor electroquímico	40
4.4.	Reacciones electroquímicas	42
4.5.	Conductividad eléctrica del agua y agua residual.	42
4.6.	Eliminación de fosfato en agua	47
4.7.	Elección de punto de muestreo de agua residuales.....	50
4.8.	Caracterización del agua residual.....	53
4.9.	Comportamiento relativo de los ánodos de hierro y aluminio	55
4.10.	Eliminación de fosfato en flujo continuo.....	64

4.11. Resumen y conclusiones	68
4.12. Bibliografía.....	69
5. Precipitación Electroquímica de Fosfato en EDAR con Electrodo de Hierro	71
5.1. Características de la EDAR.....	71
5.2. Condiciones experimentales	72
5.3. Precipitación electroquímica en un sistema con flujo continuo.....	74
5.4. Características del agua residual en la EDAR	80
5.5. Resumen y conclusiones	81
5.6. Bibliografía.....	82
6. Precipitación Electroquímica de Fosfato en EDAR con Electrodo de Aluminio	83
6.1. EDAR y muestreo de agua	83
6.2. Tratamiento electroquímico con flujo continuo.	86
6.3. Intensidad de corriente eléctrica y diferencia de potencial	88
6.4. Experimentos en batch con ánodo de aluminio.....	90
6.5. Tratamiento de agua residual en flujo continuo con ánodo de aluminio.....	93
6.6. Resumen y conclusiones	97
6.7. Bibliografía.....	97
7. Recuperación de Fósforo con Membranas de Intercambio Iónico: Diálisis y Electrodiálisis	99
7.1. Introducción: diálisis y electrodiálisis.....	99
7.2. Corrientes de alimentación y producto	99
7.2.1. Diluido	99
7.2.2. Concentrado	100
7.2.3. Electrolito	100
7.3. Membranas de intercambio iónico	100
7.3.1. Membranas aniónicas	100
a) Suez 2 ADR-ANION AR204E MK4	100
b) PC ACID 100 OT.....	101
7.3.2. Membranas catiónicas	101
a) Suez EDR-CATION.CR67E MK4.....	101
b) Membrana Catiónica PCSK	102
c) Membrana MTE	102
7.4. Prototipo de celda de 3 cámaras	103
7.4.1. Materiales.....	103
a) Recipientes con disoluciones.....	103
b) Celdas	103
c) Electroodos	103
d) Membranas	103
e) Tubería.....	103
f) Fuente de alimentación.....	103
g) Bomba.....	103
7.4.2. Diálisis.....	104
a) Diálisis con agua destilada en el concentrado	104
b) Diálisis con sulfato de sodio en el concentrado	106
7.4.3. Electrodiálisis.....	107
a) Electrodiálisis con sulfato de sodio aplicando 20 V a un experimento con diálisis previa.	107
b) Electrodiálisis de agua destilada con KH_2PO_4 y sulfato de sodio aplicando 20 V	109
c) Electrodiálisis con agua residual y sulfato de sodio aplicando 10 V, 20 V y 30 V.	111
d) Electrodiálisis con agua residual y ácido fosfórico aplicando 30 V.....	114
7.5. Prototipo de celda de 5 cámaras.....	118
7.5.1. Materiales.....	118
a) Recipientes con disoluciones.....	118
b) Celdas	118
c) Electroodos	118
d) Membranas	118

e) Tubería.....	119
f) Fuente de alimentación.....	119
g) Bomba.....	119
7.5.2. Electrodialisis con cámaras independientes.....	119
7.5.3. Electrodialisis con cámaras conectadas.	122
7.6. Prototipo de equipo piloto.....	126
7.6.1. Materiales.....	126
a) Recipientes con disoluciones.....	126
b) Celdas	126
c) Electrodo.....	126
d) Membranas	126
e) Tubería.....	127
f) Fuente de alimentación.....	127
g) Bomba.....	127
7.6.2. Electrodialisis a diferencia de potencial constante.	128
7.6.3. Electrodialisis: batch de 10 litros de agua residual con conductividad baja.	134
7.6.4. Electrodialisis batch 10 litros agua residual conductividad media.	135
7.7. Conclusiones	139
7.8. Bibliografía.....	139
8. Monitorización de fósforo en EDAR con un analizador automático de fosfato.....	141
8.1. Introducción.....	141
8.2. Materiales y métodos	142
8.2.1. Estación depuradora de aguas residuales	142
8.2.2. Analizador automático de fosfato	143
8.2.3. Métodos analíticos	144
8.3. Resultados	145
8.3.1. Calibración del analizador PHOSPO-H 4200	145
8.3.2. Estabilidad del calibrado.....	147
8.3.3. Precisión del análisis.....	148
8.3.4. Monitorización de la concentración de fosfato en la EDAR	148
8.3.5. Eliminación de fosfato en la EDAR.....	151
8.3.6. Relación entre la concentración de fosfato y de fósforo total en la EDAR.....	152
8.4. Discusión.....	154
8.5. Conclusiones	155
Agradecimientos.....	155
Financiación.....	155
8.6. Bibliografía.....	156
9. Análisis Automático de Fósforo Total para la Monitorización del Vertido de una Planta de Tratamiento de Aguas Residuales.....	157
9.1. Introducción.....	157
9.2. Materiales y métodos	158
9.2.1. Planta de tratamiento de aguas residuales	158
9.3. Analizador de fósforo total	159
9.4. Métodos analíticos.....	161
9.5. Resultados y discusión	162
9.5.1. Calibración del TP-4200.....	162
9.5.2. Estabilidad de la calibración	163
9.5.3. Precisión del análisis.....	164
9.5.4. Análisis de fósforo total en efluentes de EDAR	165
9.5.5. Efecto de la lluvia en la concentración de fósforo.....	171
9.5.6. Dosificación de cloruro férrico para la eliminación de fósforo.	172
9.6. Conclusiones	176
Agradecimientos.....	176
Financiación.....	177
9.7. Bibliografía.....	177

10. Monitorización de SARS-COV-2 en Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales	179
10.1. Introducción	179
10.2. Materiales y métodos	181
10.2.1. Muestreo en EDAR	181
10.2.2. Determinación de biomarcadores	183
10.2.3. Carga viral en las aguas residuales	185
10.3. Resultados	185
10.4. Discusión	188
10.5. Conclusiones	189
10.6. Agradecimientos	190
10.7. Bibliografía	190
11. Resumen y Conclusiones	193
11.1. Análisis del fosfato en las aguas residuales en EDAR	194
11.2. Futuras actividades	198

Resumen

El fósforo es un nutriente esencial que se considera un recurso no renovable ya que su ciclo de regeneración implica tiempos mucho mayores que su ritmo de extracción y consumo. La disponibilidad del fósforo como recurso se está reduciendo debido al uso masivo en agricultura e industria. La fuente actual de fósforo es la extracción a partir de depósitos en el suelo que son muy limitados en cantidad y distribución geográfica, por lo que es cada vez más interesante la recuperación de fósforo a partir de efluentes y residuos. Por otro lado, el vertido de altas concentraciones de fósforo en el medio natural es indeseable por ser uno de los elementos, junto con el nitrógeno, responsable de la eutrofización del medio acuático. Para evitar la eutrofización del medio natural es necesario disponer de procesos de eliminación de fósforo y métodos de análisis que aseguren una monitorización de un vertido mínimo de fósforo, por debajo del límite legal. En este trabajo se han estudiado los métodos y procedimientos de análisis para una correcta determinación de la concentración de fósforo y su monitorización en aguas y efluentes residuales. Esta información se utiliza para optimizar el funcionamiento de los procesos de eliminación de fósforo en las plantas de tratamiento de aguas residuales, para asegurar la concentración de vertido por debajo del límite legal. Además, se ha estudiado la posibilidad de recuperar el fósforo a partir de aguas residuales, cuando la concentración de fósforo en el efluente o residuo permita una recuperación rentable y técnicamente posible. Para ello se ha hecho un estudio detallado de procesos de precipitación química, eliminación electroquímica, y separación con membranas por diálisis y electrodiálisis. Los resultados de este estudio muestran que los procesos de precipitación electroquímica con ánodos de hierro y la electrodiálisis con membranas de intercambio iónico son los más adecuados para la recuperación de fósforo a partir de aguas residuales, presentando, además, buenas perspectivas para su escalado e implementación en estaciones depuradoras de aguas residuales.

Lista de Tablas

Tabla 1.1. Ingesta de fósforo recomendada para personas en función de su edad (National Institutes of Health, 2019).....	2
Tabla 2.1. Color de la luz en el rango visible de la radiación electromagnética.	10
Tabla 2.2. Recta de calibrado para el método del ácido vanadomolibdofosfórico.	14
Tabla 2.3. Recta de calibrado para el método del cloruro estagnoso.....	16
Tabla 2.4. Recta de calibrado para el método del ácido ascórbico.....	19
Tabla 3.1. Constantes de solubilidad de reactivos y productos en la eliminación de fosfato.....	28
Tabla 3.2. Dosificación de los precipitantes de fosfato para una relación estequiométrica sal:fosfato de 1, 2 y 3.....	29
Tabla 3.3. Precipitación de fosfato (concentración inicial, 10,22 mg/L de $P-PO_4^{3-}$) en un agua residual con sales de Ca, Fe y Al para relaciones molares sal:fosfato de 1, 2 y 3.	29
Tabla 3.4. Precipitación de fosfato en un agua residual (concentración inicial, 10,22 mg/L de $P-PO_4^{3-}$) con relación molar 3 Ca : 1 fosfato, 2 Fe : 1 fosfato, 2 Al : 1 fosfato, a 15 min y 45 min.	30
Tabla 3.5. Precipitación de fosfato con $CaCl_2$	31
Tabla 3.6. Influencia del pH en la precipitación de fosfato con $CaCl_2$	32
Tabla 3.7. Precipitación de fosfato con carbonato de calcio.	35
Tabla 3.8. Precipitación de fosfato con cloruro de hierro (III).	35
Tabla 3.9. Precipitación de fosfato con sulfato de hierro (III).....	35
Tabla 3.10. Precipitación de fosfato con sulfato de aluminio (III).....	36
Tabla 4.1. Relación entre la diferencia de potencial y la intensidad de corriente eléctrica (1 mg/L $P-PO_4^{3-}$, pH=6,27, 18 $\mu S/cm$, ánodo de Al).....	43
Tabla 4.2. Relación entre la diferencia de potencial y la intensidad de corriente eléctrica (5 mg/L $P-PO_4^{3-}$, pH=6,02, 28 $\mu S/cm$, ánodo de Al).....	44
Tabla 4.3. Relación entre la diferencia de potencial y la intensidad de corriente eléctrica (5 mg/L $P-PO_4^{3-}$ 200 mg/L de NaCl, pH=5,4, 402 $\mu S/cm$, ánodo de Al).	45
Tabla 4.4. Relación entre la diferencia de potencial y la intensidad de corriente eléctrica (Agua residual a la entrada de la EDAR, 10 mg/L $P-PO_4^{3-}$, pH=6,92, 335 $\mu S/cm$, ánodo de Fe).	46
Tabla 4.5. Eliminación de fósforo en disoluciones de fosfato de potasio.....	48
Tabla 4.6. Condiciones de los experimentos con agua de la entrada y salida de la EDAR.	50
Tabla 4.7. Eliminación de fósforo en una muestra de agua a la entrada de la EDAR. ...	51
Tabla 4.8. Eliminación de fósforo en una muestra de agua a la salida de la EDAR.....	51
Tabla 4.9. Análisis de agua de entrada a la EDAR.	54
Tabla 4.10. Eliminación de fosfato con ánodos aluminio.....	56
Tabla 4.11. Eliminación de fosfato con ánodos de hierro.....	58
Tabla 4.12. Resumen experimentos ánodos de hierro y aluminio.....	62
Tabla 4.13. Precipitación electroquímica de fosfato con ánodo de hierro en flujo continuo.....	65
Tabla 5.1. Características del agua residual empleada en los experimentos.	74

Tabla 5.2. Eliminación de fosfato en agua residual con diferente conductividad eléctrica, en experimentos con flujo continuo.	75
Tabla 5.3. Eficacia de la corriente eléctrica en la eliminación de fosfato en estado estacionario.	80
Tabla 5.4. Muestras de agua tomadas en la EDAR el 29 de marzo de 2022 a las 9:00 horas.	81
Tabla 6.1. Muestras de agua en la EDAR del 18 de mayo, 2023, a las 20:30.	85
Tabla 6.2. Diferencia de potencial e intensidad de corriente eléctrica para tres muestras de agua con diferente conductividad.	89
Tabla 7.1. Diferencia de pH y conductividad con respecto al tiempo en la diálisis con agua destilada.	106
Tabla 7.2. Diferencia de pH y conductividad con respecto al tiempo en la diálisis con sulfato de sodio y electrodiálisis de 20 V a las 24 horas.	108
Tabla 7.3. Diferencia de pH y conductividad durante el experimento de electrodiálisis de agua destilada con KH_2PO_4 y sulfato de sodio aplicando 20 V.	111
Tabla 7.4. Diferencia de pH y conductividad durante los experimentos de electrodiálisis de agua residual y sulfato de sodio.	114
Tabla 7.5. Resumen de los experimentos de electrodiálisis de agua residual y sulfato de sodio.	114
Tabla 7.6. Diferencia de pH y conductividad durante los experimentos de electrodiálisis de agua residual y ácido fosfórico.	117
Tabla 7.7. Resumen de los experimentos de electrodiálisis de agua residual y ácido fosfórico.	118
Tabla 7.8. Diferencia de pH y conductividad con respecto al tiempo en la electrodiálisis con 5 cámaras independientes y sulfato de sodio aplicando 30 V.	122
Tabla 7.9. Resumen del experimento de electrodiálisis de 5 cámaras independientes y sulfato de sodio.	122
Tabla 7.10. Diferencia de pH y conductividad con respecto al tiempo en la electrodiálisis con 5 cámaras conectadas y sulfato de sodio de electrolito.	125
Tabla 7.11. Resumen del experimento de electrodiálisis de 5 cámaras conectadas y sulfato de sodio de electrolito.	125
Tabla 7.12. Resumen del equipo piloto con diferencia de potencial a los 15 minutos.	129
Tabla 7.13. Resumen del equipo piloto con diferencia de potencial a los 15 minutos.	132
Tabla 7.14. Resumen de los experimentos de 10-35 V con el equipo piloto.	133
Tabla 7.15. Diferencia de pH y conductividad con respecto al tiempo en la electrodiálisis batch 10 litros con agua de conductividad baja.	135
Tabla 7.16. Resumen del experimento de electrodiálisis batch 10 litros con agua de conductividad baja.	135
Tabla 7.17. Diferencia de pH y conductividad con respecto al tiempo en la electrodiálisis batch 10 litros con agua de conductividad media.	136
Tabla 7.18. Resumen del experimento de electrodiálisis batch 10 litros con agua de conductividad media.	137

Tabla 7.19. Diferencia de TOC y TN en la electrodiálisis batch 10 litros con agua de conductividad media.	137
Tabla 8.1. Calibración del analizador automático PHOSPO H-4200 y comparación con cuatro métodos analíticos realizados en la Universidad de Vigo.....	146
Tabla 8.2. Concentración de fósforo total y fosfato en la EDAR el 21 de noviembre de 2019.	153
Tabla 10.1. Características de las EDAR seleccionadas para la monitorización de SARS-CoV-2.	184
Tabla 10.2. Carga viral en el agua bruta a la entrada de la EDAR de Baiona anticipando la ola de contagios de COVID-19 en enero de 2021.	187
Tabla 10.3. Impacto de SARS-CoV-2 en el medio mariano (Muestras positivas/ Número total de muestras).	188

Lista de Figuras

Figura 1.1. Efecto de la eutrofización en un canal de agua.....	4
Figura 1.2. Efectos de la presencia de nutrientes en el agua de salida de una depuradora.	5
Figura 1.3. Reservas mundiales de fósforo ($\times 10^9$ t).....	6
Figura 1.4. Cristales estruvita (Muñoz & Montalvo, 2018).	8
Figura 2.1. Espectro de la radiación electromagnética.	9
Figura 2.2. Recta de calibrado de fósforo con el método del ácido vanadomolibdofosfórico.	14
Figura 2.3. Comportamiento lineal del método del ácido vanadomolibdofosfórico.....	14
Figura 2.4. Recta de calibrado para el método del cloruro estagnoso.	17
Figura 2.5. Recta de calibrado para el método del ácido ascórbico.	19
Figura 2.6. Tipos de compuesto de fósforo que pueden encontrarse en el agua residual.	23
Figura 3.1. Precipitación de fosfato con CaCl_2	31
Figura 3.2. Influencia del pH en la precipitación de fosfato con CaCl_2	32
Figura 3.3. Precipitación de fosfato con CaCl_2 a pH = 9 – 10.	33
Figura 3.4. Precipitación de fosfato con sales de Ca, Fe y Al. Efecto de la dosificación de reactivo y del pH.....	34
Figura 4.1. Diagrama de la celda electroquímica.	40
Figura 4.2. Montaje experimental de la celda electroquímica.	41
Figura 4.3. Relación entre la diferencia de potencial y la intensidad de corriente eléctrica para disoluciones de 1 y 5 mg/L de P-PO_4^{3-} (ánodo de Al).....	44
Figura 4.4. Relación entre la diferencia de potencial y la intensidad de corriente eléctrica (5 mg/L P-PO_4^{3-} , 200 mg/L de NaCl, pH=5,4, 402 $\mu\text{S/cm}$, ánodo de Al).	45
Figura 4.5. Relación entre la diferencia de potencial y la intensidad de corriente eléctrica en una muestra de agua residual (10 mg/L P-PO_4^{3-} , pH=6,92, 335 $\mu\text{S/cm}$, ánodo de Fe).	46
Figura 4.6. Relación tiempo vs intensidad diversas disoluciones.	48
Figura 4.7. Perfil de eliminación de fósforo con varias disoluciones de fosfato de potasio.	49
Figura 4.8. Relación de la velocidad de eliminación respecto a la conductividad.	49
Figura 4.9. Intensidad de corriente eléctrica con muestras de agua a la entrada y salida de la EDAR.....	52
Figura 4.10. Eliminación de fósforo con muestras de agua a la entrada y salida de la EDAR.	52
Figura 4.11. Intensidad de corriente eléctrica con ánodos de hierro y aluminio.	60
Figura 4.12. Eliminación de fósforo con ánodos de hierro y aluminio.....	61
Figura 4.13. Velocidad inicial de eliminación de fosfato frente a la conductividad eléctrica de la muestra de agua tratada.	63
Figura 4.14. Consumo específico con respecto a la conductividad.....	64
Figura 4.15. Intensidad de corriente y consumo eléctricos en la precipitación electroquímica de fosfato con flujo continuo.	66

Figura 4.16. Caudal y concentración de fosfato en la corriente de salida en la precipitación electroquímica de fosfato con flujo continuo.	66
Figura 4.17. Fósforo eliminado en la precipitación electroquímica de fosfato con flujo continuo.....	67
Figura 4.18. Consumo eléctrico por unidad de masa de fósforo eliminado (valores puntuales y acumulados) en la precipitación electroquímica de fosfato con flujo continuo.....	68
Figura 5.1. Esquema de proceso de la EDAR y vista aérea de la EDAR de este estudio.	72
Figura 5.2. Montaje experimental para la precipitación electroquímica. 1) celda electroquímica sobre un agitador magnético, 2) entrada de agua residual, 3) salida de efluente tratado, 4) bomba peristáltica de dos canales, 5) tubos de entrada y salida en los dos cabezales de la bomba, 6) multímetros para la medida de diferencia de potencial e intensidad de corriente eléctrica, 7) fuente de alimentación eléctrica.	73
Figura 5.3. Intensidad de corriente eléctrica en la precipitación electroquímica de fosfato.....	75
Figura 5.4. Perfil de concentración de fosfato en el efluente de salida.....	76
Figura 5.5. Evolución de pH en el agua tratada en el experimento 3.	77
Figura 5.6. Consumo eléctrico acumulado en los experimentos 1-3.....	77
Figura 5.7. Consumo eléctrico específico acumulado referido a la unidad de masa de fosfato eliminado en los tres experimentos.....	78
Figura 5.8. Eficacia de la corriente eléctrica en la eliminación de fosfato.....	79
Figura 6.1. Vista aérea de una EDAR con tratamiento biológico por lodos activos.....	84
Figura 6.2. Esquema del montaje experimental con la celda electroquímica.	85
Figura 6.3. Vista en el laboratorio del montaje experimental.	86
Figura 6.4. Perfil de fosfato en la corriente de salida.....	87
Figura 6.5. Consumo eléctrico acumulado.	87
Figura 6.6. Detalle de la precipitación de fosfato de aluminio sobre el electrodo y depositado en el fondo de la celda electroquímica al final del experimento.....	88
Figura 6.7. Diferencia de potencial e intensidad de corriente eléctrica para tres muestras de agua residual con diferente conductividad eléctrica.	89
Figura 6.8. Concentración de fosfato en la celda electroquímica.....	91
Figura 6.9. Eliminación de fosfato en la celda electroquímica.....	91
Figura 6.10. Evolución del pH en la celda electroquímica.....	92
Figura 6.11. Consumo eléctrico acumulado y consumo eléctrico específico (por unidad de masa de fósforo eliminado).....	92
Figura 6.12. Consumo eléctrico frente al grado de eliminación de fosfato.	93
Figura 6.13. Caudal de alimentación a la celda electroquímica.....	94
Figura 6.14. Concentración de fosfato en el efluente de salida.....	94
Figura 6.15. Evolución del pH y la conductividad eléctrica.	95
Figura 6.16. Consumo eléctrico acumulado.	95
Figura 6.17. Consumo eléctrico específico (por unidad de masa de fosfato eliminado).	96
Figura 6.18. Eficacia de la corriente eléctrica.....	96
Figura 7.1. Prototipo de 3 cámaras	104

Figura 7.2. Esquema diálisis con agua destilada.	105
Figura 7.3. Concentración de fósforo en cada cámara del equipo de diálisis.....	106
Figura 7.4. Esquema diálisis con sulfato de sodio.	107
Figura 7.5. Diálisis y electrodiálisis con sulfato de sodio.....	108
Figura 7.6. Esquema electrodiálisis con sulfato de sodio.....	109
Figura 7.7. Concentración de fósforo en cada una de las cámaras de la electrodiálisis con sulfato de sodio.	110
Figura 7.8. Evolución de la intensidad y consumo durante el experimento de electrodiálisis de agua destilada con KH_2PO_4 y sulfato de sodio aplicando 20 V.....	110
Figura 7.9. Evolución de la concentración de fósforo en cada cámara durante el experimento de electrodiálisis de agua residual y sulfato de sodio aplicando 10 V. ...	111
Figura 7.10. Evolución de la concentración de fósforo en cada cámara durante el experimento de electrodiálisis de agua residual y sulfato de sodio aplicando 20 V. ...	112
Figura 7.11. Evolución de la concentración de fósforo en cada cámara durante el experimento de electrodiálisis de agua residual y sulfato de sodio aplicando 30 V. ...	112
Figura 7.12. Evolución de la intensidad y consumo en cada cámara durante los experimentos de electrodiálisis de agua residual y sulfato de sodio.....	113
Figura 7.13. Esquema electrodiálisis con ácido fosfórico.	115
Figura 7.14. Evolución de la concentración de fósforo en cada cámara durante el experimento de electrodiálisis de agua residual y ácido fosfórico 0,1 M.....	116
Figura 7.15. Evolución de la concentración de fósforo en cada cámara durante el experimento de electrodiálisis de agua residual y ácido fosfórico 0,3 M.....	116
Figura 7.16. Evolución de la intensidad y consumo en cada cámara durante los experimentos de electrodiálisis de agua residual y ácido fosfórico.	117
Figura 7.17. Prototipo de celda de electrodiálisis con 5 cámaras.....	119
Figura 7.18. Esquema de electrodiálisis con 5 cámaras independientes.....	120
Figura 7.19. Concentración de fósforo en cada una de las cámaras de la electrodiálisis con cámaras independientes de sulfato de sodio.....	121
Figura 7.20. Evolución de la intensidad y consumo durante el experimento de electrodiálisis con 5 cámaras independientes y sulfato de sodio aplicando 30 V.	121
Figura 7.21. Esquema de electrodiálisis con 5 cámaras conectadas.....	123
Figura 7.22. Concentración de fósforo en cada una de las cámaras de la electrodiálisis con cámaras conectadas y sulfato de sodio de electrolito.	123
Figura 7.23. Evolución de la intensidad y consumo durante el experimento de electrodiálisis con 5 cámaras conectadas y sulfato de sodio de electrolito.	124
Figura 7.24. Esquema celdas equipo piloto.....	126
Figura 7.25. Prototipo equipo piloto.	127
Figura 7.26. Esquema equipo piloto.....	128
Figura 7.27. Concentración de fósforo con respecto al tiempo del experimento con diluido de 30 mg/L de P.....	129
Figura 7.28. Conductividad con respecto al tiempo del experimento con diluido de 30 mg/L de P.....	130
Figura 7.29. Consumo con respecto al tiempo de la muestra con concentración de 30 mg/L de P.....	130

Figura 7.30. Relación entre el voltaje empleado con respecto al tiempo aplicado.....	131
Figura 7.31. Relación entre porcentaje eliminado de fósforo en el diluido y voltaje aplicado.	132
Figura 7.32. Evolución de la concentración de fósforo en el diluido y el concentrado a lo largo del tiempo.	134
Figura 7.33. Evolución de la concentración de fósforo en el diluido y el concentrado en función del tiempo.	136
Figura 7.34. Elementos químicos analizados en el electrolito por ICP.....	138
Figura 7.35. Elementos químicos analizados en el diluido y concentrado por ICP.....	138
Figura 8.1. Diagrama de flujo de la EDAR de Nigrán.	143
Figura 8.2. Unidad de filtración SR 4000 y analizar automático de fosfato PHOSPO-H 4200 en la EDAR de Nigrán.....	144
Figura 8.3. Calibración del analizador PHOSPO-H 4200 con disoluciones estándar de fosfato en el rango 0-5 mg/L de P. a) Comparación de la respuesta del analizador automático con cuatro métodos analíticos diferentes, realizados en la Universidad de Vigo. b) Error relativo en los análisis de las disoluciones estándar de fosfato.	145
Figura 8.4. Estabilidad de la calibración del analizador PHOSPO-H 4200 en el rango 0-5 mg/L de P desde julio a diciembre de 2019.	147
Figura 8.5. Análisis repetidos de fosfato en dos muestras de la EDAR con el analizador PHOSPO-H 4200.....	148
Figura 8.6. Análisis de fosfato con el PHOSPO-H 4200 en tres puntos de muestreo en la EDAR de Nigrán, desde julio de 2019 a octubre de 2020.....	149
Figura 8.7. Comparación de la concentración de fosfato medida con el analizador PHOSPO-H 4200 y los métodos de contraanálisis en la Universidad de Vigo, desde octubre de 2019 a octubre de 2020.	150
Figura 8.8. Comparación del P total en el agua residual bruta, el vertido final y las concentraciones de fosfato medidas con el analizador automático en la EDAR de Nigrán.	151
Figura 8.9. Concentración de fosfato en la línea de agua de la EDAR de Nigrán.....	153
Figura 8.10. Correlación entre la concentración de fósforo total y fosfato en la descarga final de la EDAR de Nigrán.....	154
Figura 9.1. Diagrama de flujo de la EDAR de Baiona.....	159
Figura 9.2. Analizador automático TP-4200 en la EDAR de Baiona y punto de muestreo en la salida del tanque de cloración.	160
Figura 9.3. Calibrado del analizador TP-4200 con disoluciones estándar de fosfato (puntos blancos, 1 - 5 mg/L PO ₄ ³⁻) y análisis de disoluciones de fosfato (barras verticales, 1 - 15 mg/L).....	162
Figura 9.4. Estabilidad del calibrado del analizador TP-4200 desde julio a diciembre de 2019. Los puntos de calibrado se representan con cuadrados rojos. Los puntos azules son la respuesta del analizador a las disoluciones estándar de fosfato (1-5 mg/L de P).	164
Figura 9.5. Análisis repetidos de P total en tres muestras de agua del efluente final de la EDAR para determinar la reproducibilidad del análisis del TP-4200.....	165

Figura 9.6. a) Fósforo total en el efluente final de descarga de la EDAR y b) intensidad de las lluvias, durante el periodo de julio de 2019 a julio de 2020.....	166
Figura 9.7. Concentración de fósforo total en el efluente de descarga de la EDAR desde el 22 de julio al 30 de agosto de 2019. a) Análisis con el analizador automático TP-4200 y dos métodos de análisis realizados en la Universidad de Vigo, y b) error del analizador automático comparado con los dos métodos de análisis en la UVigo.....	168
Figura 9.8. a) Comparación de los resultados con el analizador TP-4200 con el análisis de control en la Universidad de Vigo en septiembre-octubre de 2019, y b) error absoluto asociado a los análisis de P con el analizador TP-4200.	169
Figura 9.9. a) Comparación de los resultados del analizador TP-4200 con el análisis de control en el laboratorio de la Universidad de Vigo en noviembre-diciembre de 2019, y b) error absoluto asociado a los análisis de P con el analizador TP-4200.....	170
Figura 9.10. a) Comparación de los resultados del analizador TP-4200 con los análisis de control en el laboratorio de la Universidad de Vigo, en enero-julio de 2020, y b) error absoluto asociado con los análisis de P con el analizador TP-4200.	171
Figura 9.11. Influencia de las precipitaciones de lluvia en la concentración de fósforo en el efluente final de descarga de la EDAR.....	172
Figura 9.12. Concentración de fósforo total: comparación entre la corriente de entrada de agua bruta a la EDAR y el efluente de descarga final, desde Julio de 2019 a Julio de 2020.	173
Figura 9.13. Comparación de la concentración de fósforo total en el efluente de descarga final usando el analizador automático TP-4200 y el laboratorio externo desde julio de 2019 a julio de 2020.	173
Figura 9.14. Dosificación de hierro férrico desde julio de 2019 a julio de 2020.....	174
Figura 9.15. Consumo de cloruro férrico y fósforo a la entrada en dos periodos: a) agosto 2018-julio 2019 y b) agosto 2019-julio 2020.....	175
Figura 10.1. Diagrama de flujo de muestras y análisis del proyecto DIMCoVAR.....	181
Figura 10.2. EDAR incluidas en el estudio sobre la detección y presencia de SARS-CoV-2 en aguas residuales y el medio marino.	182
Figura 10.3. Presencia de ARN viral de SARS-CoV-2 en el agua bruta de entrada a las 11 EDAR en este estudio, expresado como porcentaje de muestras positivas (barras verticales) y el total de casos activos en Galicia (línea continua) según los datos del sistema público de salud.	186
Figura 10.4. Media semanal de la carga viral en el agua bruta de entrada a las 11 EDAR en este estudio (gráfico de líneas con área sombreada) y nuevos casos de infectados por semana en los 11 municipios en estudio según los datos del sistema público de salud en Galicia.	186
Figura 11.1. Ubicación de las EDAR en Galicia en el estudio de la concentración de fósforo en el agua bruta de entrada.	195
Figura 11.2. Concentración de fósforo total a la entrada de la EDAR en el agua bruta durante dos años, 2020-2021, en 11 EDAR en la zona hidrográfica Galicia costa.....	196
Figura 11.3. Relación entre fosfato y fósforo total en las muestras de agua bruta de entrada en 10 EDAR.....	197

Figura 11.4. Esquema de la EDAR con la instalación del prototipo para la eliminación y recuperación de fósforo.	198
Figura 11.5. Sistemas propuestos para el prototipo de eliminación y recuperación de fósforo en EDAR que incluye un sistema de electrodiálisis con precipitación química, un sistema electroquímico y un sistema combinado con concentración por electrodiálisis y precipitación electroquímica.	199

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Fósforo. Naturaleza y tipos

El fósforo es un elemento químico esencial para todos los seres vivos, su número atómico es el 15 y su símbolo químico es P.

El fósforo es un componente esencial de los ácidos nucleicos (ADN y ARN) y las moléculas energéticas como el ATP, moléculas fundamentales para la vida. En los organismos vivos, la mayor parte del fósforo está en los huesos y los dientes, y otra parte significativa en el material genético. El organismo necesita fósforo para producir, almacenar y usar la energía (Gulick, 1955). El fósforo es una parte necesaria de nuestra dieta y está naturalmente presente en muchos alimentos:

- Productos lácteos como yogur, leche y queso.
- Productos derivados de cereal, como pan, tortitas, arroz integral y avena.
- Carnes, aves de corral, pescado y huevos.
- Nueces y semillas, como anacardos y sésamo.
- Legumbres, como lentejas, habichuelas y guisantes.
- Verduras, como patatas y espárragos.

Además, muchos alimentos procesados tienen aditivos que contienen fósforo. Estos aditivos incluyen ácido fosfórico, fosfato de sodio y polifosfato de sodio.

La ingesta recomendada de fósforo depende de la edad, tal y como se muestra en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Ingesta de fósforo recomendada para personas en función de su edad (National Institutes of Health, 2019).

Etapas de la vida	Cantidad recomendada (mg)
Del nacimiento a los 6 meses	100
Bebés de 7 a 12 meses	275
Niños de 1 a 3 años	460
Niños de 4 a 8 años	500
Niños de 9 a 13 años	1250
Adolescentes de 14 a 18 años	1250
Adolescentes embarazadas y en periodo de lactancia	1250
Adultos mayores de 19 años	700
Mujeres embarazadas y en periodo de lactancia	700

En la naturaleza, el fósforo es un no metal, aunque tiene algunas propiedades metálicas, es un elemento altamente reactivo y que no se encuentra en estado fundamental. Siempre está presente en forma de fosfatos inorgánicos o combinado con materia orgánica de diferentes organismos. Por este motivo, cuando se quiere determinar la concentración de fósforo, es necesario digerir la muestra para transformar todo el fósforo en fosfato, que es la especie más habitual en la determinación de fósforo por métodos analíticos colorimétricos y cromatográficos.

La presencia de fósforo en lagos y aguas naturales da lugar a importantes problemas en relación con la calidad del agua y el gasto económico para conseguir purificarla para alcanzar la calidad requerida para cada uso, incluso como agua potable. Su eliminación se realiza habitualmente por precipitación química. En las aguas residuales urbanas, la concentración de fósforo se encuentra entre 5 y 20 mg/L y se encuentra en diferentes formas (Baird et al., 2017). Generalmente, el fósforo se encuentra en las aguas naturales y residuales en forma de fosfato (ortofosfato), fosfatos condensados y fósforo orgánico.

- Los ortofosfatos son moléculas de fósforo cargadas negativamente. Están compuestas por 4 átomos de oxígeno rodeando a un átomo de fósforo. En análisis, los ortofosfatos se denominan fósforo reactivo ya que se puede medir mediante ensayos colorimétricos sin tratamientos o reacciones previas.
- Los fosfatos condensados, que son los meta y polifosfatos, son compuestos formados por dos o más moléculas de ortofosfato. Se encuentran en productos de uso común como detergentes y en el tratamiento del agua de las calderas, ya que son capaces de ablandar el agua y permitir que el detergente sea más efectivo. Para la determinación de fósforo condensado es necesario previamente digerir la muestra, convirtiendo cualquier fósforo condensado en ortofosfato. Esta digestión suele ser un tratamiento ácido en caliente hasta 100 °C. El hecho

de usar ácido para la digestión ha dado lugar a que este fósforo se identifique como la fracción de fosfato hidrolizable en ácido.

- Los fosfatos orgánicos se aportan al alcantarillado a través de los fluidos corporales y alimentos. Al tener un origen biológico, la medida de fósforo orgánico proporciona una aproximación de la actividad biológica. La determinación del fósforo orgánico requiere una digestión con un agente oxidante (persulfato) a 150 °C durante 1 h para asegurar que todo el fósforo es convertido en ortofosfato, siendo determinada la concentración empleando cualquiera de los métodos para ortofosfato.

1.2. Agua residual: el fósforo y la eutrofización

Se entiende por agua residual aquella agua que no tiene valor inmediato para el fin para el que fue utilizada, ni para el propósito para el que fue captada debido a su calidad, cantidad o al momento en que se dispone de ella. No obstante, las aguas residuales de un proceso podrían tener la calidad suficiente para otro uso, en otro momento o lugar.

Las aguas residuales presentan una serie de efectos negativos para el medio ambiente, por eso es necesario un tratamiento previo para minimizar el contenido de contaminantes al medio que pueda alterar las condiciones ambientales negativamente en el punto de vertido. Uno de los efectos negativos sobre el medio ambiente, al que se le está prestando cada vez más atención, es la eutrofización. Ésta se produce en las masas de agua debido a un aporte excesivo de nutrientes. La eutrofización es el ejemplo típico de que algo beneficioso, como son los nutrientes, al encontrarse en exceso, puede volverse algo dañino y peligroso. La eutrofización es un fenómeno que puede producirse de forma natural, pero la contribución de las actividades humanas es la más significativa.

Los principales culpables de la eutrofización es el aumento de la concentración de nutrientes: nitrógeno y fósforo, que dan lugar a un aumento descontrolado de especies de plantas y algas en el medio acuático (Figura 1.1). El aporte de otras sustancias que favorezcan el desarrollo de las algas y plantas acuáticas también afecta a la eutrofización (El Wali et al., 2021).

El aporte de nutrientes, principalmente nitrógeno y fósforo, en las masas de agua da lugar a un desorden del ecosistema y se alteran las características de este. Un problema a destacar de la eutrofización en lagunas es que, debido al aumento de vegetación, se retienen más sedimentos que terminan por acelerar el colmatado y desecado de las lagunas (Li et al., 2020).

Un ejemplo del aporte excesivo de nutrientes en el medio ambiente es el mar Báltico, en donde más del 90% del mar sufre de eutrofización (Santos et al., 2021). Para hacerse una idea, tan solo con 1 g de fósforo (en forma de fosfato) provoca el crecimiento de hasta 100 g de algas. Cuando estas algas mueren, los procesos de descomposición dan

como resultado una demanda de oxígeno de alrededor de 150 g, lo que termina por agotar el oxígeno presente en el agua con consecuencias nefastas para los organismos acuáticos. Las concentraciones críticas para una eutrofización incipiente se encuentran entre 0,1-0,2 mg/L P-PO_4^{3-} en el agua corriente y entre 0,005-0,01 mg/L P-PO_4^{3-} en aguas tranquilas (Pütz, 2008).



Figura 1.1. Efecto de la eutrofización en un canal de agua.

El fósforo es un problema tanto económico como ambiental. Cada año se pueden encontrar cerca de 297.000 t de P en las aguas residuales de Europa (Figura 1.2) (Van Dijk et al., 2016).

Se pueden llevar a cabo diversas medidas para evitar el problema de la eutrofización, pero la medida fundamental consiste en reducir el uso excesivo de fertilizantes implementando prácticas agrícolas más sostenibles y disminuir la cantidad de vertidos con altas concentraciones de fósforo y nitrógeno.



Figura 1.2. Efectos de la presencia de nutrientes en el agua de salida de una depuradora.

1.3. Yacimientos de fósforo

El fósforo es un recurso no renovable y sus yacimientos son depósitos naturales que contienen minerales ricos en fósforo, principalmente en forma de fosfatos. Estos yacimientos son una fuente vital para la extracción de fósforo, que es un elemento esencial tanto para la industria de fertilizantes como para otros usos industriales y biológicos. Los yacimientos de fósforo no se regeneran a una escala de tiempo humana y está considerado como una materia prima en situación crítica, según la Unión Europea.

Se conoce como roca de fosfato a un conjunto de minerales de diferente origen, composición y contenido en fósforo. United States Geological Survey (USGS) tras realizar diferentes estudios, estimó en 2017, que aproximadamente las reservas que quedaban de fosfato mineral eran 68 mil millones de toneladas. En caso de que no aumentase su consumo, estas reservas se acabarían en menos de 260 años.

Uno de los grandes problemas asociados al fósforo es la necesidad de su recuperación, especialmente en las aguas urbanas e industriales, debido a la gran demanda y la escasez de yacimientos (Santos et al., 2021). El primer país en imponer una ley en la que se estableció como obligatorio que el fósforo fuese recuperado de las aguas residuales fue Suiza.

Hoy en día, los procesos para recuperar fósforo de aguas residuales presentan un gran interés. Es de destacar que la recuperación de fósforo a partir de lodos de depuradora puede alcanzar una eficacia superior al 80% (Santos et al., 2021).

En la actualidad, las reservas de fosfato se encuentran principalmente en los siguientes países (Figura 1.3): Marruecos, Siria, Finlandia, Sudáfrica, Rusia, Jordania, Egipto, Australia y Estados Unidos (Jasinski, 2017).

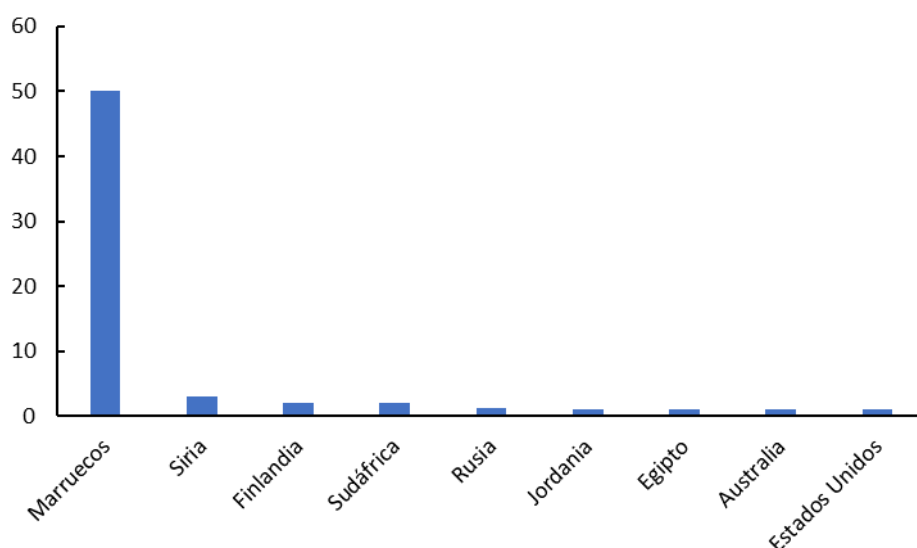


Figura 1.3. Reservas mundiales de fósforo (x10⁹ t).

Los tres tipos de minerales más comunes que contienen fósforo son los siguientes:

Apatito: es el mineral fosfatado más importante. Se trata de una serie de minerales compuestos principalmente de fosfato de calcio. El apatito se encuentra comúnmente en forma de cristales y tiene una amplia distribución geográfica.

Monazita: Un mineral que contiene fosfato de tierras raras, además de fósforo. Aunque es más conocido por su contenido de tierras raras, también es una fuente secundaria de fósforo.

Caolinita fosfatada: En algunas regiones, el fósforo se encuentra en forma de minerales arcillosos enriquecidos en fosfatos, como la caolinita fosfatada, que es de importancia menor para la producción industrial.

1.4. Fósforo en agricultura

El fósforo es uno de los tres nutrientes primarios que las plantas necesitan en grandes cantidades para crecer, junto con el nitrógeno (N) y el potasio (K).

La mayor parte del fósforo extraído a nivel mundial es utilizada en la producción de alimentos y hay que tener en cuenta que, en el sector agrícola, el fósforo se utiliza

principalmente en la formulación de fertilizantes, que ayudan a aumentar la productividad agrícola y mejorar la salud del suelo. Aproximadamente, el 90% de este fósforo empleado en el sistema alimentario se pierde durante el proceso de producción de alimentos. Además, casi el 100% del fósforo consumido en los alimentos por los humanos se pierde excretado en la orina y las heces, entrando en el sistema de tratamiento de aguas residuales. Otros usos del fósforo incluyen, por ejemplo: acidulante en bebidas gaseosas, aditivo para fármacos, nutriente suplementario en alimentos para animales, etc. Con toda esta información, es fácil concluir que la mayor parte del fósforo consumido por los humanos termina en las masas de agua a través del vertido de los sistemas de tratamiento de aguas residuales. Cuando se descargan altas concentraciones de fósforo, el fósforo no absorbido por las plantas puede ser arrastrado por el agua de lluvia o de riego hacia ríos y lagos cercanos, contribuyendo a la eutrofización de los cuerpos de agua. Esto favorece el crecimiento descontrolado de algas, lo que deteriora la calidad del agua y afecta la biodiversidad acuática.

1.5. Estruvita

La estruvita es un mineral compuesto fundamentalmente por nitrógeno en forma de amonio, magnesio y fósforo dando como fórmula química $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Este mineral está presente en forma de cristales incoloros o blancos, aunque puede ser translúcido o tener un leve tinte amarillo debido a la presencia de impurezas (Figura 1.4).

La estruvita es un mineral con gran pureza y bajo potencial tóxico, por lo que se puede usar directamente en la agricultura sin ningún tratamiento. Tiene como ventaja que, gracias a su baja solubilidad, la estruvita se descompone lentamente en el suelo, proporcionando un suministro constante de nutrientes, reduciendo la frecuencia de aplicaciones de carga de fosfato en el medio y limitando el riesgo de contaminación del agua.

El proceso de formación de estruvita requiere un control preciso de las condiciones químicas del sistema, lo que puede generar costos adicionales en comparación con el uso de fertilizantes fosfatados convencionales. Además, la formación de estruvita depende de factores como el pH, la concentración de amoníaco, magnesio y fósforo, por lo que no siempre es fácil de lograr en todas las condiciones. A veces se requiere un tratamiento específico de las aguas residuales para maximizar la formación de estruvita.

Su uso puede contribuir a la sostenibilidad agrícola y ambiental, ayudando a reducir la contaminación por nutrientes y a mejorar la eficiencia en el uso de fertilizantes. Sin embargo, su producción y aplicación deben ser gestionadas cuidadosamente para maximizar sus beneficios y minimizar los costos asociados.

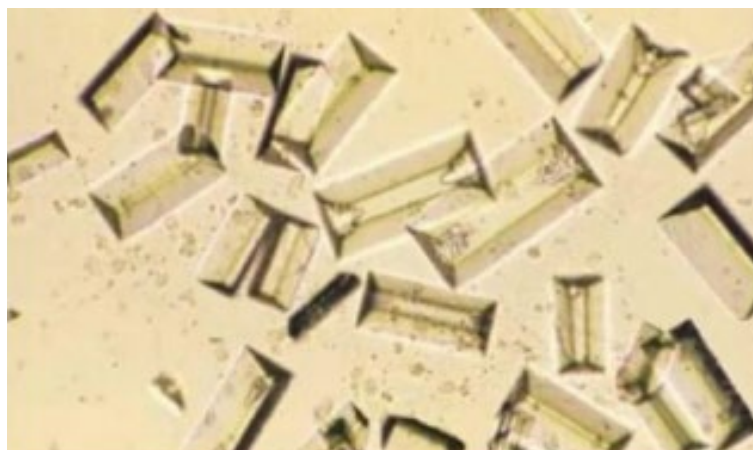


Figura 1.4. Cristales estruvita (Muñoz & Montalvo, 2018).

1.6. Bibliografía

- Baird, R. B., Rice, C. E. W., Eaton, A. D. (2017). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd. ed. Water Environment Federation, American Public Health Association, American Water Works Association. Washington (US). ISBN:9780875532875.
- Gulick, A. (1955). Phosphorus as a factor in the origin of life. American scientist, 43(3), 479-489.
- Jasinski, S. M. (2017). Phosphate rock. United States Geological Survey Minerals Yearbook.
- Muñoz, K. y Montalvo, S. (2018). Obtención de cristales de estruvita como fertilizante a partir de excremento de cerdos. Ingeniería al día, 6, 7-13.
- National Institutes of Health (2019). Phosphorus. Disponible en: <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Phosphorus-DatosEnEspanol/>. Acceso el 1 septiembre de 2023.
- Pütz, P. (2008). Informe práctico. Analítica de laboratorio y sistema de control de proceso. Nutrientes. Fosfato. Informe número: DOC040.61.10011.Sep08. Hach Lange.
- Santos, A. F., Almeida, P. V., Alvarenga, P., Gando-Ferreira, L. M., & Quina, M. J. (2021). From wastewater to fertilizer products: Alternative paths to mitigate phosphorus demand in European countries. Chemosphere, 284, 131258.
- Van Dijk, K. C., Lesschen, J. P., & Oenema, O. (2016). Phosphorus flows and balances of the European Union Member States. Science of the Total Environment, 542, 1078-1093.
- Li, N. X., Xu, J. F., Yin, W., Chen, Q. Z., Wang, J., & Shi, Z. H. (2020). Effect of local watershed landscapes on the nitrogen and phosphorus concentrations in the waterbodies of reservoir bays. Science of the Total Environment, 716, 137132.
- El Wali, M., Golroudbary, S. R., & Kraslawski, A. (2021). Circular economy for phosphorus supply chain and its impact on social sustainable development goals. Science of The Total Environment, 777, 146060.

2. MÉTODOS ANALÍTICOS

2.1. Espectrofotometría

La espectrofotometría es una técnica analítica utilizada para medir la cantidad de luz que absorbe una sustancia química. Las longitudes de onda de las radiaciones que una molécula puede absorber y la eficiencia con la que se absorben dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio: pH, temperatura, fuerza iónica, constante dieléctrica; por lo que dicha técnica, constituye un valioso instrumento para la determinación y caracterización de biomoléculas (Net Interlab, 2020).

En espectroscopia, el término luz no sólo se aplica a la forma visible de radiación electromagnética, sino también a las formas ultravioletas (UV) e infrarrojas (IR), que son invisibles al ojo humano (Figura 2.1).

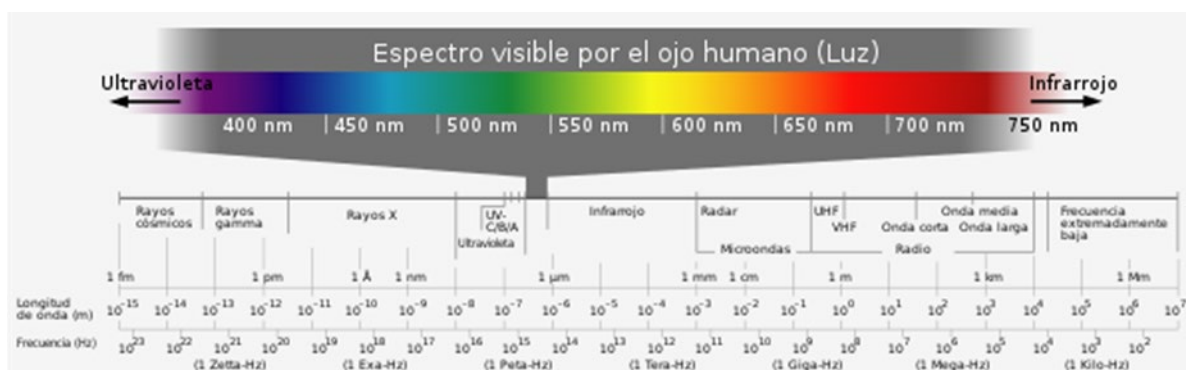


Figura 2.1. Espectro de la radiación electromagnética.

- La región UV se define como el rango de longitudes de onda de 195 a 400 nm. Es una región de energía muy alta. Provoca daño al ojo humano, así como quemaduras. Los compuestos con dobles enlaces aislados, triples enlaces, enlaces peptídicos, sistemas aromáticos, grupos carbonilos y otros heteroátomos tienen su máxima absorbancia en la región UV, por lo que ésta es muy interesante para la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos orgánicos.
- En la región visible apreciamos el color de una solución, que corresponde a las longitudes de onda de luz que transmite, no que absorbe. El color que absorbe es el complementario del color que transmite. Por tanto, para realizar medidas de absorción es necesario utilizar la longitud de onda en la que absorbe luz la solución coloreada (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Color de la luz en el rango visible de la radiación electromagnética.

Longitud de onda	Color que absorbe	Color de luz que se refleja o ve
390 – 435 nm	Violeta	Amarillo verdoso
435 – 490 nm	Azul	Amarillo
490 – 580 nm	Verde	Rojo
580 – 595 nm	Amarillo	Azul
595 – 650 nm	Naranja	Azul verdoso
650 – 780 nm	Rojo	Verde azulado

Cuando un rayo de luz de una determinada longitud de onda de intensidad I_0 incide perpendicularmente sobre una disolución de un compuesto químico que absorbe luz o cromóforo, el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente (I_a) y dejará pasar el resto (I_t), de forma que se cumple:

Ecuación 2.1
$$I_0 = I_a + I_t$$

La transmitancia (T) de una sustancia en solución es la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez que ha atravesado la muestra, I_t , y la cantidad de luz que incidió sobre ella, I_0 , y se representa normalmente en tanto por ciento:

Ecuación 2.2
$$T = I_t/I_0 \times 100$$

La transmitancia nos da una medida física de la relación de intensidad incidente transmitida al pasar por la muestra. La relación entre la transmitancia T y la concentración no es lineal, pero se asume una relación logarítmica inversa.

La absorbancia (A) es un concepto más relacionado con la muestra, puesto que nos indica la cantidad de luz absorbida por la misma, y se define como el logaritmo del inverso de la transmitancia, en consecuencia:

Ecuación 2.3
$$A = \log 1/T = -\log T = -\log I_t/I_0$$

Cuando la intensidad incidente y transmitida son iguales ($I_0 = I_t$), la transmitancia es del 100% e indica que la muestra no absorbe a una determinada longitud de onda, y entonces A (la absorbancia) vale $\log 1 = 0$.

La cantidad de luz absorbida dependerá de la distancia que atraviesa la luz a través de la disolución del cromóforo y de la concentración de éste.

La ley de Lambert-Beer permite expresar la relación que existe entre la absorbancia de luz monocromática y la concentración de una sustancia.

Ecuación 2.4
$$A = \log I_t/I_0 = \epsilon \cdot c \cdot L$$

La absorbancia de una solución es directamente proporcional a su concentración (c), depende también de la distancia que recorre la luz por la disolución (L) y por último, depende de ϵ (coeficiente de extinción), una constante de proporcionalidad que es específica de cada cromóforo. Como A es adimensional, las dimensiones de ϵ dependen de las dimensiones de c y L. La segunda magnitud (L) se expresa siempre en cm mientras que la primera (c) se hace, siempre que sea posible, en concentración molar (M), con lo que las dimensiones de ϵ resultan ser $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Aun así, dicha ecuación no se puede usar si la concentración es muy elevada, debido a que la relación entre la concentración y la absorbancia solo es lineal a concentraciones bajas. A partir de un valor determinado de concentración, la respuesta de absorbancia tiende a curvarse para tender a un valor máximo de saturación que es independiente de la concentración.

La medición de absorbancia de la luz por las moléculas se realiza en unos aparatos llamados espectrofotómetros empleando el siguiente procedimiento:

Se selecciona la fuente de luz y la longitud de onda a la que se va a trabajar. Se mide primero la absorbancia del blanco al que se le asigna el valor de cero, de forma que la intensidad incidente y transmitida sean iguales ($I_0 = I_t$), y por tanto, la absorbancia es cero. Luego, se pone la cubeta con la muestra y se lee la medida de absorbancia de dicha muestra.

El espectro de absorción es una representación gráfica que indica cantidad de luz absorbida (ϵ) a diferentes valores de longitud de onda (λ).

A partir de una solución diluida de un compuesto, cuya absorbancia máxima entra dentro del rango de medida del espectrofotómetro, se determinará el valor de absorbancia a diferentes longitudes de onda frente a un blanco que contenga el disolvente de la solución de la muestra a analizar. A partir del espectro de absorción se obtendrá el valor de λ al que el compuesto presenta la mayor absorbancia (λ_{max}). Dicho valor de λ se utilizará a la hora de hacer determinaciones cualitativas y cuantitativas del

compuesto. El espectro de absorción de un cromóforo depende, fundamentalmente, de la estructura química de la molécula.

2.2. Métodos colorimétricos para la determinación de fósforo

Para analizar el contenido en fósforo se dispone de tres métodos colorimétricos en los cuales se determina la concentración de ortofosfato (Baird et al., 2017; Johnson y Brown, 2016). Si se quiere analizar el fosfato condensado y el fósforo orgánico en una muestra de agua, es necesario realizar una digestión previa al análisis para convertir estas formas de fósforo en ortofosfato y así poder analizarlo con alguno de los métodos colorimétricos (Chen et al., 2019).

La muestra se puede filtrar a través de un filtro con un tamaño de poro de 0,45 µm para asegurar la separación de las partículas suspendidas que puedan interferir en el análisis.

2.2.1. Método colorimétrico del ácido vanadomolibdofosfórico.

Este método de análisis se basa en la reacción de ortofosfato con molibdato amónico en condiciones ácidas, para formar un heteropoliácido: el ácido molibdofosfórico. En presencia de vanadio, se forma el ácido vanadomolibdofosfórico de color amarillo. La intensidad del color es proporcional a la concentración de fosfato en la muestra original, y la intensidad de color (absorbancia) se mide a 400 nm. El método del ácido vanadomolibdofosfórico ha dado buenos resultados en el rango de 1 a 20 mg/L de P (Williams y Thompson, 2017).

a) Reactivos

- Molibdato amónico, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Metavanadato de amonio, NH_4VO_3
- HCl concentrado (36.5%)
- Agua destilada

b) Preparación de las disoluciones

Se prepara una **disolución A** disolviendo 2.5 g de molibdato amónico, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en 30 mL de agua destilada.

Para la **disolución B**, se disuelven 0.125 g de metavanadato de amonio, NH_4VO_3 , calentando hasta ebullición en 30 mL de agua destilada. Se enfría y se añaden 33 mL de HCl concentrado (36.5%).

Se deja enfriar la disolución B a temperatura ambiente, y se vierte la disolución A sobre la disolución B. Se mezcla y se diluye hasta 100 mL con agua. Así, se obtiene la disolución de reactivo vanadato-molibdato que se emplea en este método analítico.

c) Procedimiento de análisis

- Pónganse 0.8 mL de muestra y añádase 200 μ L de reactivo vanadato-molibdato.
- Prepárese un blanco con 0.8 mL de agua destilada en lugar de la muestra, y añádase 200 μ L de reactivo vanadato-molibdato.
- Al cabo de 10 minutos o más, mídase la absorbancia de la muestra en un espectrofotómetro frente a un blanco a una longitud de onda de 400 nm.
- El color es estable durante días y su intensidad no está afectada por las variaciones de temperatura.

d) Preparación de recta de calibrado de fosfato

Se debe determinar una recta de calibrado con diferentes disoluciones patrón de concentración conocida. Para ello, se preparan estos patrones con agua destilada y fosfato de potasio (KH_2PO_4). Para ajustarse a los rangos de medida del método analítico, se van a hacer diferentes patrones dentro del rango de 0 a 10 mg/L de P.

Para determinar con exactitud cuál es la cantidad de fosfato de potasio que se emplea en la preparación de la disolución patrón, se toman una cantidad suficiente de KH_2PO_4 y se seca en una estufa durante 24 h a una temperatura de 105 °C para eliminar la humedad. Con este fosfato de potasio seco se van a preparar 2 L de una disolución concentrada con una concentración de 20 mg/L de P, a partir de la cual, se preparan por dilución las disoluciones patrón necesarias para la recta de calibrado.

En este trabajo se ha seleccionado un rango de medida de 0 a 10 mg/L de P-PO_4^{3-} considerando las concentraciones esperadas en aguas residuales urbanas. Con estas disoluciones patrón de fosfato se aplica el método analítico y se obtiene la absorbancia para cada concentración. La Tabla 2.2 y la Figura 2.2 muestra los resultados de tres réplicas para cada concentración de las disoluciones patrón y la media aritmética de los valores.

En la Figura 2.3 se muestra el comportamiento de este método analítico hasta una concentración tal alta de fosfato como 50 mg/L de P-PO_4^{3-} , donde se vé que el método presenta una respuesta lineal entre la absorbancia y la concentración hasta 20 mg/L, observándose una clara curva de saturación a partir de este valor.

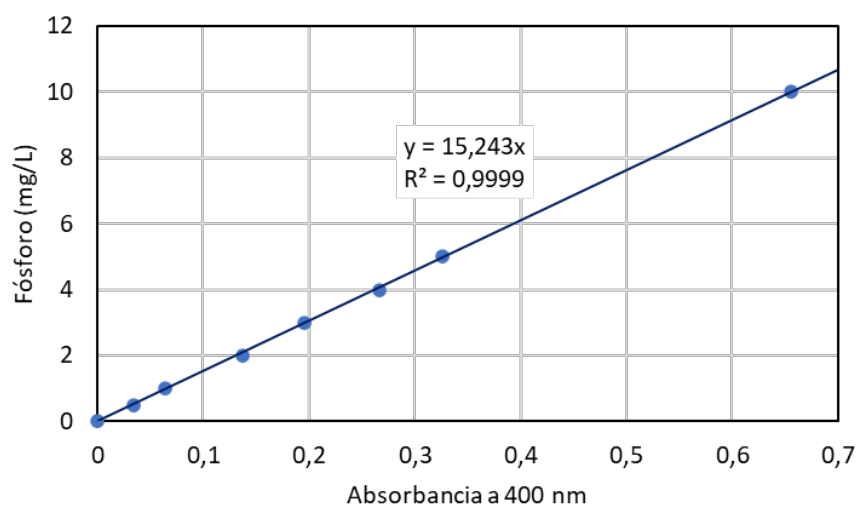


Figura 2.2. Recta de calibrado de fósforo con el método del ácido vanadomolibdofosfórico.

Tabla 2.2. Recta de calibrado para el método del ácido vanadomolibdofosfórico.

P-PO ₄ ³⁻ (mg/L)	Absorbancia a 400 nm				Desviación estándar
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Media	
0	0	0	0	0	0
0,5	0,037	0,034	0,03	0,034	0,004
1	0,066	0,065	0,061	0,064	0,003
2	0,130	0,141	0,139	0,137	0,006
3	0,195	0,194	0,195	0,195	0,001
4	0,267	0,263	0,267	0,266	0,002
5	0,319	0,326	0,334	0,326	0,008
10	0,657	0,652	0,656	0,655	0,003

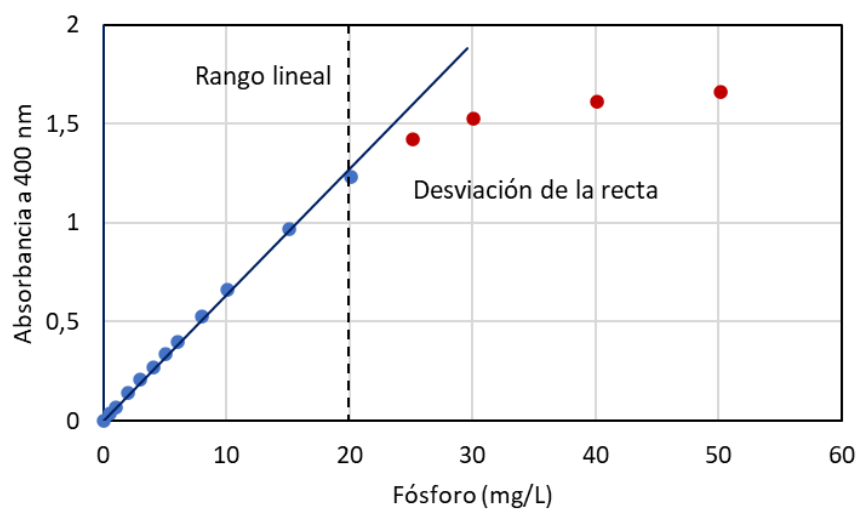


Figura 2.3. Comportamiento lineal del método del ácido vanadomolibdofosfórico.

2.2.2. Método del cloruro estagnoso

El ácido molibdofosfórico se reduce con cloruro estagnoso a azul de molibdeno de color intenso. Este método es más sensible que el método del ácido vanadomolibdofosfórico y posibilita la determinación de hasta 7 µg P/L utilizando un recorrido de luz adecuado durante la medida en el espectrofotómetro. Se mide la absorbancia en un espectrofotómetro a 690 nm frente a un blanco preparado con agua desionizada. Este reactivo es estable durante un mínimo de 6 meses. Este método es adecuado para determinar fosfato en el rango de 0.01 a 6 mg/L de P (Green and White, 2018).

a) Reactivos necesarios para el método.

- Molibdato amónico, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Cloruro de estaño, SnCl_2
- H_2SO_4 (98%)
- Agua destilada
- Glicerol

b) Procedimiento de elaboración del reactivo.

Se van a preparar dos disoluciones:

1. Reactivo de molibdato amónico:

- Disuélvanse 2.5 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 17.5 mL de agua destilada.
- Añádanse con cuidado 28 mL de H_2SO_4 concentrado a 40 mL de agua destilada.
- Enfríese, añádase solución de molibdato y dilúyase a 100 mL.

2. Reactivo de cloruro estagnoso.

- Disuélvanse 0.25 g de $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 10 mL de glicerol.
- Calientese en baño de agua y agítese con varilla de vidrio para acelerar la disolución.
- Este reactivo es estable y no precisa conservantes ni un almacenamiento especial.

c) Procedimiento del método empleado.

- A 10 mL de muestra, añádanse, mezclando bien tras cada adición, 400 µL de reactivo molibdato y 50 µL (1 gota) de reactivo cloruro estagnoso.
- La velocidad con que aparece el color y su intensidad dependen de la temperatura de la solución final: cada aumento de 1 °C produce alrededor de 1% de aumento del color.
- Se deben mantener las muestras, patrones y reactivos entre 20 y 30 °C, sin diferencias superiores a ± 2 °C entre ellos.

- Al cabo de 10 minutos, pero antes de los 12 minutos, médase el color por fotometría a 690 nm, con el mismo intervalo de tiempo para todas las determinaciones, y compárese con una curva de calibrado, utilizando un blanco de agua destilada.

d) Preparación de la curva de calibración con fosfatos.

Se debe preparar una recta de calibrado con diferentes patrones con una concentración conocida. Para ello se preparan estos patrones con agua destilada y fosfato de potasio (KH_2PO_4). Para ajustarse a los rangos de medida del método se van a hacer diferentes patrones dentro del rango de 0 a 10 mg/L de P.

Para determinar con exactitud la cantidad de fosfato de potasio que se emplea en la preparación de la disolución patrón, se deja una cantidad suficiente a secar en una estufa durante 24 h a una temperatura de 105 °C para eliminar cualquier contenido en humedad.

Se va a preparar 2 L de una disolución de fosfato de potasio con una concentración de 20 mg/L de P, a partir de la cual se van a ir preparando los diversos patrones por dilución.

Tal y como se observa en la Tabla 2.3 y en la Figura 2.4, este método presenta una tendencia lineal muy precisa en el rango de 0 a 5 mg/L, mientras que el valor de absorbancia para la disolución patrón de 10 mg/L tiende a desviarse de la tendencia por saturación del espectrofotómetro, por lo que no se ha incluido en la recta de calibrado.

Tabla 2.3. Recta de calibrado para el método del cloruro estagnoso.

P-PO_4^{3-} (mg/L)	Absorbancia a 690 nm				Desviación estándar
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Media	
0	0,004	0,005	0,004	0,004	0,001
0,5	0,055	0,051	0,052	0,053	0,002
1	0,099	0,097	0,091	0,096	0,004
2	0,195	0,192	0,194	0,194	0,002
3	0,29	0,293	0,294	0,292	0,002
4	0,405	0,387	0,382	0,391	0,012
5	0,468	0,489	0,501	0,486	0,017
10	1,21	1,23	1,24	1,227	0,015

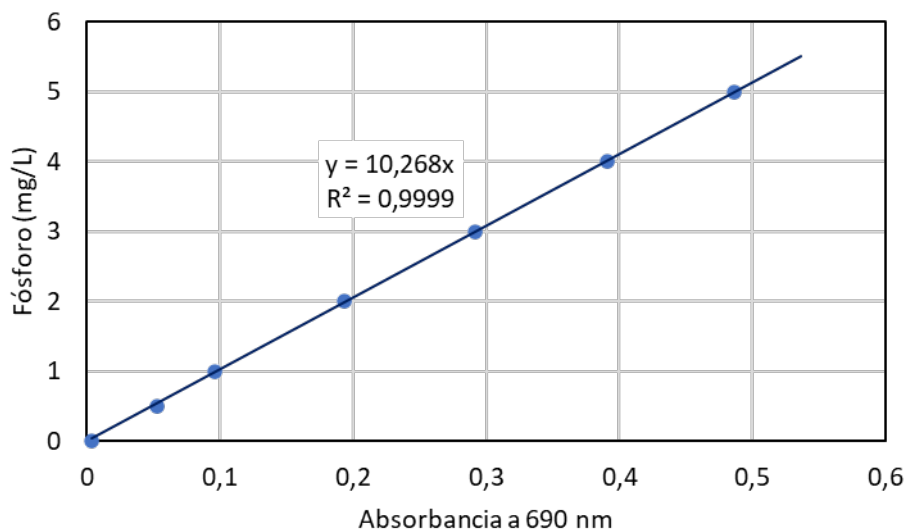


Figura 2.4. Recta de calibrado para el método del cloruro estagnoso.

2.2.3. Método del ácido ascórbico.

El molibdato amónico y el tartrato antimonílico potásico reaccionan en medio ácido con ortofosfato para formar un ácido heteropoliácido fosfomolibdico que se reduce a azul de molibdeno, de color intenso, por el ácido ascórbico. Este método es adecuado para el rango de 0.3 a 2 mg/L de P (Patel y Singh, 2019).

a) Reactivos necesarios para el método.

- Molibdato amónico, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Tartrato antimonílico potásico, $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$
- H_2SO_4 (98%)
- Agua destilada
- Ácido ascórbico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$

b) Procedimiento de elaboración del reactivo.

Se van a preparar cuatro disoluciones:

1. Ácido sulfúrico.

- Dilúyanse 7 mL de H_2SO_4 concentrado en 43 mL de agua destilada en un matraz aforado de 50 mL.

2. Solución de tartrato antimonílico potásico.

- Se disuelven 0.13715 g de $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ en 40 mL de agua destilada en un matraz aforado de 50 mL y se añade agua hasta enrasar.
- Consérvese en frasco con tapón de vidrio.

3. Solución de molibdato amónico.

- Disuélvanse 2 g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ en 50 mL de agua destilada.
- Consérvese en frasco con tapón de vidrio.

4. Ácido ascórbico.

- Disuélvanse 0.176 g de ácido ascórbico en 10 mL de agua destilada.
- La solución es estable durante 1 semana, aproximadamente, a 4 °C.

5. Reactivo combinado.

- Para 10 mL de reactivo combinado mezcle:
 - 5 mL de solución de ácido sulfúrico
 - 0.5 mL de solución de tartrato antimonílico potásico.
 - 1.5 mL de solución de molibdato amónico.
 - 3 mL de solución de ácido ascórbico.
- Mézclese tras la adición de cada reactivo.
- Deje que todos los reactivos alcancen la temperatura ambiente antes de mezclarlos y sígase el orden indicado anteriormente.
- Si apareciera turbidez en el reactivo combinado, agítese y déjese reposar unos minutos hasta que desaparezca, antes de continuar.
- El reactivo es estable durante 4 horas.

c) Procedimiento del método analítico.

- Llévense con la pipeta 5 mL de muestra a un tubo de ensayo.
- Añádanse 0.8 mL de reactivo combinado y mézclese bien.
- Al cabo de 10 minutos, pero antes de 30 minutos, mídase la absorbancia de cada muestra a 880 nm.

d) Preparación de la curva de calibración con fosfato.

Se debe determinar una recta de calibrado con diferentes patrones con una concentración conocida. Para ello se preparan estos patrones con agua destilada y fosfato de potasio (KH_2PO_4). Para ajustarse a los rangos de medida del método se van a preparar disoluciones dentro del rango de 0 a 10 mg/L de P.

Para saber realmente cual es la cantidad de fósforo de potasio que se emplea en la disolución se deja una cantidad suficiente a secar en una estufa durante 24 h a una

temperatura de 105 °C para eliminar cualquier contenido de humedad que afecte a la medida de los patrones.

Se va a preparar una disolución concentrada de 2 L con una concentración de 20 mg/L de P a partir de la cual se van a ir preparando los diversos patrones por dilución.

La Tabla 2.4 y la Figura 2.5 muestran los resultados de absorbancia para este método en un intervalo de concentración de 0 a 2 mg/L de P, y la recta de calibrado entre la absorbancia y la concentración de fósforo en mg/L.

Tabla 2.4. Recta de calibrado para el método del ácido ascórbico.

P-PO₄³⁻ (mg/L)	Absorbancia a 880 nm				Desviación estándar
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Media	
0	0	0	0	0,000	0,000
0,25	0,148	0,152	0,153	0,151	0,003
0,5	0,273	0,274	0,28	0,276	0,004
1	0,532	0,544	0,556	0,544	0,012
2	0,956	0,932	0,933	0,940	0,014

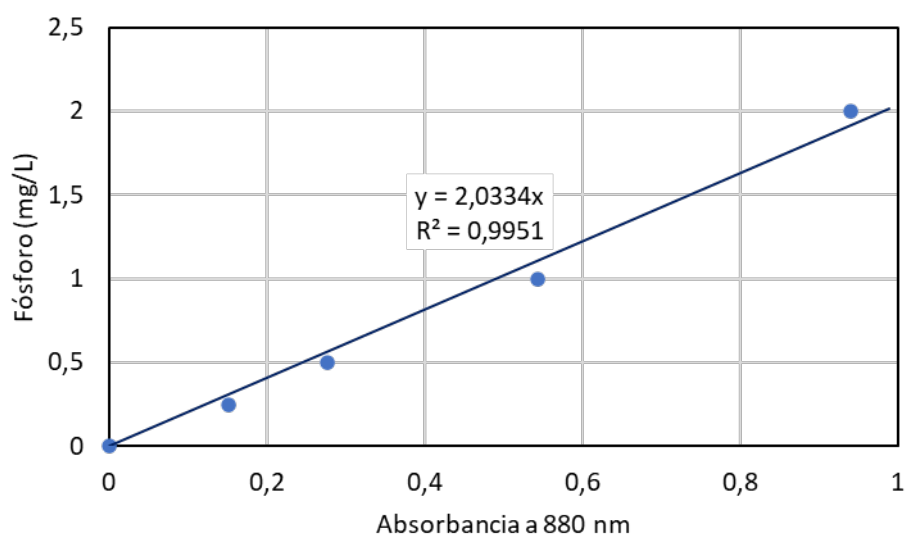


Figura 2.5. Recta de calibrado para el método del ácido ascórbico.

2.3. Cromatografía iónica

La cromatografía iónica es uno de los principales métodos para el análisis del agua o extractos acuosos. Se basa en el estudio de la presencia de trazas de cationes y aniones mediante el intercambio iónico (Net Interlab, 2020).

En la cromatografía de intercambio iónico se aplican unos procesos físicos-químicos que tienen como propósito separar los componentes de alguna mezcla en función de sus propiedades de carga.

De esta forma, se podrán distribuir en una fase estacionaria en la que se retiene el analito (líquido o sólido), y una fase móvil en la que el analito se disuelve y se transporta.

En cromatografía iónica, cuando una muestra atraviesa las columnas de análisis rellenas de resinas de intercambio iónico, los diferentes componentes iónicos se separan debido a la diferente retención que experimentan por interacción con la fase fija de las columnas. Tras la columna, los componentes iónicos ya separados pasan por un detector amperométrico, de conductividad o UV (ultravioleta), que permite registrar una señal a lo largo del tiempo. Así, se obtiene un cromatograma, en el que la posición de los máximos de señal indica el ion que está presente, mientras que su área, indica la concentración existente que hay de dicho ion.

El principio básico en el que se fundamenta la cromatografía iónica consiste en que las moléculas cargadas suelen adherirse de manera reversible a las resinas de intercambio iónico de las columnas analíticas, de tal forma que estos iones pueden asociarse o disociarse, sufriendo un retraso en su avance a través de la columna analítica.

La cromatografía iónica es una clase de cromatografía que tiene lugar en un proceso de intercambio iónico que ocurre entre la fase móvil, y unos grupos de cambio que están enlazados por medio de una unión covalente a una fase fija o estacionaria, consistente en una resina de poliestireno.

Esta resina debe estar entrecruzada con divinilbenceno con un grupo funcional que tenga carga fija (grupos carboxílicos, grupos fosfóricos y grupos cuaternarios) y un contraión asociado, que se encarga de que la fase estacionaria pueda ser eléctricamente neutra.

Además, existen dos clases de separación de intercambio iónico, que son el intercambio catiónico y el intercambio aniónico.

Las principales aplicaciones de la cromatografía de intercambio iónico suelen encontrarse en los procesos de análisis de agua potable, agua de mar, aguas residuales, o agua de lluvia, siendo el fosfato una de las especies comúnmente analizadas con este procedimiento (Nasruddeen et al., 2017; Zhang et al., 2018).

Esta técnica de cromatografía iónica también se emplea en plantas de energía, control de calidad y análisis de impurezas, análisis de orina, así como, en actividades de investigación de la industria farmacéutica.

2.4. ICP-AES

La Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES), es una técnica de análisis multielemental capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica, a excepción de C, N, O, H, F, gases nobles, algunas tierras raras y otros elementos poco frecuentes, en concentraciones que van desde porcentajes hasta ppb ($\mu\text{g/L}$) (Smith y Lee, 2020).

Las muestras son introducidas en forma líquida, transformadas mediante un nebulizador en un aerosol y excitadas mediante un plasma de argón.

Las emisiones de los átomos excitados se determinan mediante un sistema óptico basado en un policromador combinado con detectores CCD (charge coupled device, dispositivo de carga acoplado) obteniendo espectros de emisión para las longitudes de onda seleccionadas en cada elemento químico a determinar.

La espectroscopía de Emisión Atómica es una técnica versátil, que permite el análisis de una amplia gama de muestras como, por ejemplo: catalizadores, alimentos, aguas, muestras geológicas, biológicas y clínicas.

Para poder llevar a cabo la transformación de la muestra en especie medible (forma líquida), se puede aplicar la digestión por vía húmeda mediante disolución ácida (usando un microondas) o la mineralización por vía seca mediante fusión alcalina.

Ejemplos de aplicación de ICP-AES incluyen la determinación de metales en el vino, arsénico en los alimentos, y oligoelementos unidos a proteínas. Los métodos ICP-AES se utilizan para probar la contaminación por metales en el agua potable y las aguas residuales.

ICP-AES se utiliza ampliamente en el procesamiento de minerales para proporcionar datos sobre las leyes (pureza) de diversas corrientes y para la determinación de balances de masa.

2.5. Carbono Orgánico Total (TOC)

El método analítico de carbono orgánico total es una técnica utilizada para medir la cantidad total de carbono presente en una muestra en forma orgánica. Este análisis es importante a la hora de analizar la calidad del agua por determinar la cantidad de materia orgánica disuelta en cuerpos de agua que puede afectar a la salud ambiental.

Para analizar se somete la muestra a una oxidación, aplicando alta temperatura o utilizando reactivos químicos, con esto, se consigue convertir el carbono orgánico presente en dióxido de carbono (CO_2). Este dióxido de carbono liberado se mide con un espectrómetro de infrarrojo no dispersivos que calcula la cantidad de carbono orgánico presente en la muestra (Kumar y Sharma, 2021).

2.6. Método NTK: Nitrógeno Total Kjeldahl

El método más comúnmente utilizado para determinar el nitrógeno total es el método Kjeldahl. Este tipo de análisis se emplea para determinar el contenido total de nitrógeno presente, tanto en su forma orgánica como inorgánica (Lee y Kim, 2022).

Se produce una digestión ácida de la muestra con ácido sulfúrico en presencia de un catalizador como puede ser el selenio o el cobre y así se consigue que las proteínas y otras formas de nitrógeno se conviertan en amoníaco (NH_3). El amoníaco liberado se destila y se captura en una solución de ácido bórico. La cantidad de amoníaco se determina mediante una titulación con una solución estándar de un ácido para calcular el nitrógeno total en la muestra.

2.7. Preparación de la muestra

En la determinación de la concentración de fósforo en el agua residual debe de tenerse en cuenta la posible presencia de las diferentes especies químicas con fósforo. Estas son: fosfato, fosfatos condensados y fósforo orgánico (Figura 2.6).

Los métodos colorimétricos solo responden o determinan el ion ortofosfato. Por tanto, la aplicación directa de un método colorimétrico nos dará la concentración de fosfato PO_4^{3-} (ortofosfato) en el agua. Para determinar los fosfatos condensados es necesario un proceso de digestión acidificando la muestra con un ácido mineral (por ejemplo, ácido sulfúrico) a $\text{pH} < 2$ y calentando a ebullición ($100\text{ }^\circ\text{C}$). Tras esta digestión, los fosfatos condensados habrán sido transformados en fosfato y podrán ser determinados por aplicación directa del método colorimétrico. La diferencia entre los dos análisis, con y sin digestión del agua residual, nos permitirá determinar la concentración de ortofosfato y fosfato condensado en el agua residual.

Para determinar el fósforo orgánico, es necesario una digestión fuerte que descomponga la materia orgánica y libere el fósforo como ion fosfato en la muestra de agua. Esto se consigue con una digestión de la muestra en medio ácido a $\text{pH} < 2$, con persulfato como agente oxidante, calentando la muestra a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. Esta digestión permite transformar el fósforo orgánico y los fosfatos condensados a ortofosfato soluble en la muestra de agua. La aplicación directa del método colorimétrico nos permite determinar el fósforo total en el agua residual: ortofosfato,

fosfato condensado y fósforo orgánico. Por diferencia con los análisis anteriores se puede determinar la concentración de fósforo en el agua en sus tres formas.

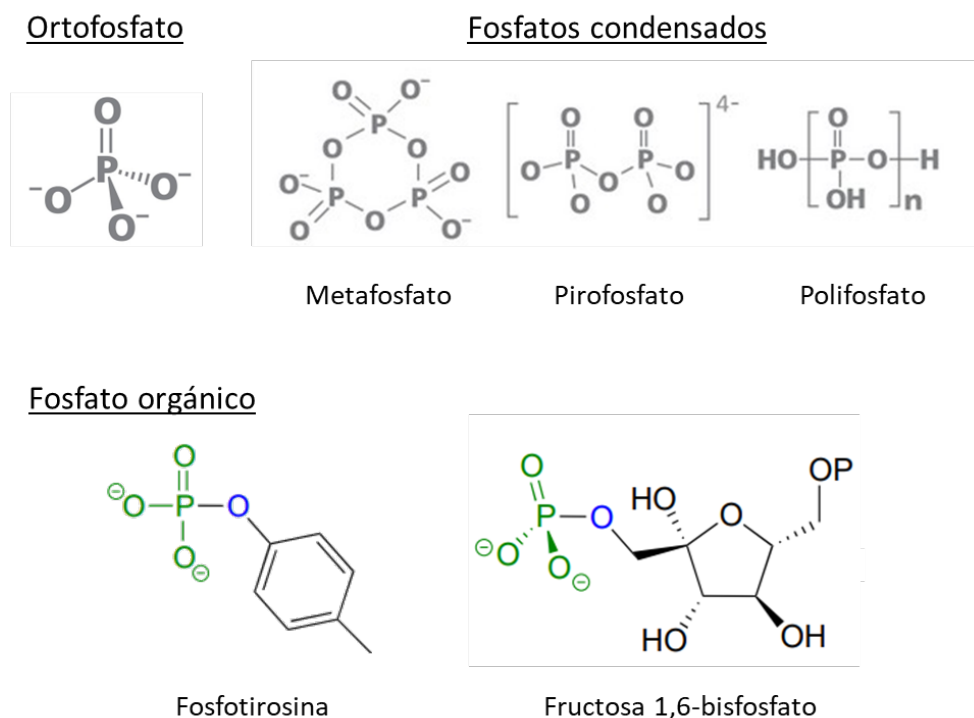


Figura 2.6. Tipos de compuesto de fósforo que pueden encontrarse en el agua residual.

Esta aproximación de análisis con y sin digestión de la muestra puede emplearse para determinar el fósforo en el agua residual por cromatografía iónica, ya que con este método analítico el único ion que se determina es el ion fosfato. Debe tenerse en cuenta que las muestras deben de ser neutralizadas (pH cercano a 7 o ligeramente ácido) ya que la estabilidad de las columnas cromatográficas puede verse comprometida a pH muy ácidos.

Para la determinación de fósforo por ICP-AES, no es necesario una digestión ya que el propio método calcina completamente la muestras liberando y excitando los átomos de P. Este método, por tanto, mide siempre el P total en la muestra de agua.

Lo que sí es aconsejable para todos los métodos citados anteriormente, es filtrar la muestra para eliminar sólidos en suspensión que puedan interferir en el análisis o dar lugar a un mal funcionamiento de los equipos. En el caso que esos sólidos en suspensión contengan fosfato que sea necesario determinar, se debe hacer una digestión previa para solubilizarlo a ortofosfato. El análisis directo de muestras con sólidos en suspensión no es una buena idea, ya que no se asegura que se determine el posible fósforo presente

en los sólidos, y la presencia de sólidos puede afectar a la lectura final o al funcionamiento de los equipos.

2.8. Bibliografía

- Baird, R. B., Rice, C. E. W., Eaton, A. D. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd. ed. Water Environment Federation, American Public Health Association, American Water Works Association. Washington (US). ISBN:9780875532875.
- Chen, H., Zhao, L., Yu, F., & Du, Q. (2019). Detection of phosphorus species in water: Technology and strategies. *Analyst*, 144 (24), 7245-7258.
- Green, D. R., & White, S. A. (2018). The stannous chloride method for phosphorus analysis in environmental samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 20(5), 567-574. <https://doi.org/10.1039/C8EM00034A>
- Johnson, C. A., & Brown, P. D. (2016). Colorimetric methods for the determination of phosphorus in water: A review. *Water Research*, 89, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.012>
- Kumar, A., & Sharma, R. (2021). Total organic carbon (TOC) analysis in water: Methods and applications. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 56(4), 345-356. <https://doi.org/10.1080/10934529.2021.1876789>
- Lee, H. J., & Kim, S. H. (2022). Application of the Kjeldahl method for nitrogen determination in water samples. *Water Research*, 202, 117-125. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117125>
- Nasruddeen, A., Majed, A., & Lincoln, A. (2017). Detection and determination of phosphorus in water samples using optimized and portable technology. *International Journal of Scientific Research*, 6(11), 1-8. [https://doi.org/10.36106/ijsr\[2\]\(https://www.ijsr.net/archive/v6i11/ART20177938.pdf\)](https://doi.org/10.36106/ijsr[2](https://www.ijsr.net/archive/v6i11/ART20177938.pdf))
- Net Interlab (2020). Cromatografía iónica: Todo lo que hay que saber. Disponible en: <https://net-interlab.es/cromatografia-ionica/>. Acceso el 1 de septiembre de 2023.
- Patel, R. K., & Singh, S. P. (2019). Ascorbic acid method for the determination of phosphorus in water: Optimization and application. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(6), 1-10. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7523-4>
- Smith, K. A., & Lee, J. W. (2020). Application of ICP-AES in the analysis of phosphorus in water samples. *Environmental Science & Technology*, 54(12), 7456-7463. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c01234>
- Williams, M. E., & Thompson, R. J. (2017). Evaluation of the vanadomolybdophosphoric acid method for phosphorus determination in natural waters. *Analytical Chemistry*, 89(3), 1234-1240. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04567>
- Zhang, Y., Wang, X., & Li, J. (2018). Advances in ion chromatography for the determination of phosphorus in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 1579, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.10.001>

3. ELIMINACIÓN DE FÓSFORO POR PRECIPITACIÓN QUÍMICA

3.1. Introducción

Las aguas residuales requieren de una serie de tratamientos y procesos para reducir su contaminación, y estas se llevan a cabo en las EDAR (Estación Depuradora de Aguas Residuales).

La carga total de fósforo en el agua residual es la suma de: ortofosfato, fosfato condensado y compuestos orgánicos de fósforo, siendo comúnmente la proporción de ortofosfato la más elevada. El fósforo orgánico y algunos polifosfatos corresponden a la parte insoluble del fósforo del agua residual y queda retenido en los procesos de decantación, pasando a formar parte del fango. Los ortofosfatos y el resto de polifosfatos corresponden a la parte soluble del agua residual y, después del tratamiento biológico, se encuentra en forma de ortofosfatos (Scott y Horlings, 1975).

En aguas corrientes, las concentraciones críticas para una eutrofización incipiente se encuentran entre 0,1-0,2 mg/L $P-PO_4^{3-}$. En aguas tranquilas, el rango se encuentra entre 0,005-0,01 mg/L $P-PO_4^{3-}$. Como consecuencia del peligro potencial para las aguas superficiales, la directiva UE 91/271/CEE establece unos valores críticos para el vertido de compuestos de fosfato a las aguas receptoras. El límite de vertido de fósforo total es de 2 mg/L para EDAR entre 10.000 – 100.000 h-e (habitantes equivalentes); y 1 mg/L de P total para EDAR mayores de 100.000 h-e.

La concentración media en la entrada de una depuradora municipal es, por lo general, de 9 mg/L de P total. Esta concentración ha de reducirse hasta el valor límite de salida especificado legalmente. Para esto se llevan a cabo dos métodos: la eliminación biológica y la precipitación química (Liu et al., 2017; Zahed et al., 2022).

Tradicionalmente en Europa se han utilizado procesos fisicoquímicos usando sales de hierro o de aluminio, y en menor medida de calcio. Con la adición de estas sales de Fe y Al se obtienen precipitados mixtos de hidróxidos y fosfatos que decantan rápidamente. Al principio, el precipitado tiende a contener un exceso de hidróxido con respecto al precipitado que se forma a un tiempo más largo. El hidróxido presente en el complejo tiende, por tanto, a reaccionar posteriormente con los fosfatos solubles y a enriquecer el precipitado de fosfatos de hierro. Puede ser conveniente, por tanto, recircular los sólidos precipitados en cuanto son todavía parcialmente reactivos y además dotados de notables capacidades floculantes.

Los productos químicos que se han utilizado para eliminar el fósforo incluyen las sales metálicas y la cal. Las sales metálicas más comunes son el cloruro de hierro y el sulfato de aluminio. También se utilizan el sulfato de hierro y el cloruro ferroso, que se pueden obtener como subproductos en la fabricación de aceros (aguas de decapado). El uso de polímeros combinados con sales de hierro y aluminio también ha proporcionado resultados satisfactorios. La cal no se emplea con demasiada frecuencia, puesto que causa un notable aumento en la cantidad de fango producido, así como otros problemas de explotación y de mantenimiento relacionados con su manejo, almacenamiento y dosificación (Li et al., 2018; Zeng et al., 2024).

Dentro de un diagrama de flujo de proceso, la precipitación del fósforo puede producirse en varios puntos diferentes de la línea de agua:

- **Pre-precipitación:** Este nombre se aplica a la adición de productos químicos al agua residual bruta para la precipitación del fósforo en las instalaciones de decantación primaria. El fósforo precipitado se elimina con el fango primario. Se utilizan dosis de reactivos muy superiores al resto de modalidades.
- **Coprecipitación.** Se define como coprecipitación a la adición de productos químicos para la formación de precipitados que se eliminarán junto con los fangos biológicos. Los reactivos se pueden añadir: al efluente de la decantación primaria, al licor mezcla de los fangos activos, o al efluente de un proceso biológico antes de la decantación secundaria. Este es el sistema más utilizado. Requiere bajas inversiones. Permite utilizar Fe^{2+} . Presenta poca influencia negativa en el tratamiento del fango. Se pueden conseguir efluentes con una concentración tan baja como 1 mg/L de P total.
- **Postprecipitación.** La postprecipitación es la adición de reactivos al efluente del decantador secundario y la posterior eliminación de los precipitados, que suele hacerse mediante filtración del efluente o en instalaciones de decantación complementarias. A menudo precisa de la adición de un coadyuvante. Requiere inversiones mayores. El fango producido, fundamentalmente inorgánico, precisa de un tratamiento independiente.

La precipitación química tiene desventajas asociadas como son el aumento de la salinidad del agua residual y el aumento constante del precio de los precipitantes. Además, las sales de fosfato precipitadas aumentan el volumen de fango. Como

consecuencia de esto, se suele combinar la eliminación biológica y química de fósforo con el fin de obtener el mínimo consumo de reactivo precipitante.

La precipitación química del fósforo se consigue mediante la adición de sales de iones metálicos de valencia múltiple que forman precipitados de fósforo poco solubles. Las sales más utilizadas son las de calcio, aluminio y hierro. La precipitación de calcio es muy diferente a la precipitación con Fe^{3+} o Al^{3+} .

a) Calcio

La sal de calcio más empleada es la cal, generalmente cal viva o óxido de calcio prácticamente puro (Chen et al., 2019; Zeng et al., 2024). En el proceso de precipitación, el fosfato se elimina como hidroxiapatita:

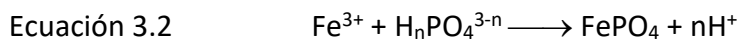


Cuando se añade cal al agua residual se produce la reacción con la alcalinidad natural, dando lugar a CaCO_3 . Cuando el pH del agua residual se eleva por encima de 10, el fosfato reacciona con el exceso de iones calcio provocando la precipitación en la forma de hidroxiapatita.

Los elevados valores de pH que esta reacción necesita hacen imposible la coprecipitación.

b) Hierro

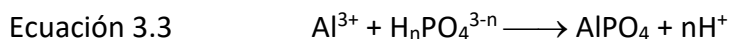
La sal más utilizada es el sulfato de hierro (III):



Los iones de hierro (II) solo se podrían utilizar si primero se oxidan a hierro (III), lo cual depende del pH, de unas elevadas concentraciones de oxígeno, de la actividad catalítica del medio y de la presencia de sustancias inhibidoras como el azufre. En general, cuando se usa hierro (II) en el reactor biológico, los resultados de precipitación de fosfato son satisfactorios (Scott y Horlings, 1975).

c) Aluminio

La sal más comúnmente utilizada es sulfato de aluminio (III):



Tanto en el caso de las sales de hierro (III) y aluminio (III), un mol de sal precipitará un mol de fosfato. Sin embargo, no se deben emplear estas ecuaciones para estimar directamente la dosificación en un caso concreto, pues hay que tener en cuenta otros elementos como las constantes de solubilidad en las condiciones del agua residual, efectos de la alcalinidad y pH, y la presencia de iones que compitan por el reactivo y

otras reacciones paralelas, por ejemplo; por lo que se deben realizar ensayos a escala laboratorio para determinar la dosificación óptima (Huang et al., 2019).

3.2. Estudio preliminar: precipitación de fosfato.

Se ha realizado un estudio preliminar de la precipitación de fosfato presente en un agua residual. Como reactivo precipitante se han empleado sales de calcio, aluminio y hierro que forman precipitados de fosfatos poco solubles. Para estos experimentos se ha empleado un agua de entrada a una EDAR que se ha suplementado con fosfato de potasio para que la concentración de fosfato sea de 10 mg/L.

El producto de solubilidad (K_{ps}) de un compuesto iónico es el producto de las concentraciones molares (de equilibrio) de los iones constituyentes, cada una elevada a la potencia del coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio.

En general, para una reacción química del tipo:



el producto de solubilidad es:

Ecuación 3.5
$$K_{ps}(A_aB_b) = [A^+]^a \cdot [B^-]^b$$

El valor de K_{ps} indica la solubilidad de un compuesto iónico, es decir, cuanto menor sea su valor, menos soluble será el compuesto. El producto de solubilidad de un compuesto depende de la temperatura. En la Tabla 3.1 se muestran las fórmulas, masa molar y los productos de solubilidad de los compuestos implicados en la precipitación de fosfato.

Tabla 3.1. Constantes de solubilidad de reactivos y productos en la eliminación de fosfato.

Nombre	Formula	Masa molar	K_{ps}
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	74,09	7.9×10^{-6}
Óxido de calcio	CaO	56,08	Reacciona con agua
Sulfato de hierro (III)	$Fe_2(SO_4)_3$	399,90	Soluble
Sulfato de aluminio (III)	$Al_2(SO_4)_3$	342,15	Soluble
Fosfato de calcio	$Ca_3(PO_4)_2$	310,18	2.07×10^{-33}
Fosfato de hierro (III)	$FePO_4$	150,82	9.91×10^{-16}
Fosfato de aluminio (III)	$AlPO_4$	121,95	9.84×10^{-21}

Para realizar los experimentos se van a emplear vasos de precipitados de 150 mL en los que se van a introducir 100 mL de la muestra de agua residual. El agua se mantiene en agitación con un agitador magnético y un imán durante todo el experimento para asegurar una reacción uniforme y completa.

La concentración exacta de fosfato en el agua residual se ha determinado con el método colorimétrico del ácido vanadomolibdofosfórico, siendo esta concentración inicial de 10,22 mg/L de $P-PO_4^{3-}$. Se han empleado tres sales como agentes precipitantes de fosfato: óxido de calcio (en agua da lugar a hidróxido de calcio), sulfato de hierro (III) y sulfato de aluminio (III). Para cada sal, se han empleado 3 dosis que corresponden a las relaciones estequiométricas sal:fosfato de 1, 2 y 3. Las sales precipitantes y sus dosis para los experimentos con 100 mL de agua residual se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Dosificación de los precipitantes de fosfato para una relación estequiométrica sal:fosfato de 1, 2 y 3.

Precipitante	Dosis para 100 mL de agua residual		
	1 sal : 1 fosfato	2 sal : 1 fosfato	3 sal : 1 fosfato
CaO	3,08	6,17	9,25
Fe ₂ (SO ₄) ₃	6,60	13,19	19,79
Al ₂ (SO ₄) ₃	5,64	11,29	16,93

Se ha medido el pH y la conductividad eléctrica del agua antes y después de los experimentos, para determinar la influencia del proceso de precipitación en la calidad del agua. Al final de los experimentos se va a medir la concentración residual de fosfato con el método del ácido vanadomolibdofosfórico, después de separar por centrifugación el precipitado formado para evitar que interfiera en el análisis. En la Tabla 3.3 se muestran los resultados de la precipitación tras 15 min de reacción.

Tabla 3.3. Precipitación de fosfato (concentración inicial, 10,22 mg/L de $P-PO_4^{3-}$) en un agua residual con sales de Ca, Fe y Al para relaciones molares sal:fosfato de 1, 2 y 3.

	pH		CE		Dosis para 100 mL			P-PO ₄ ³⁻	
	inicial	final	inicial	final	CaO	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	Residual	Eliminado
			(μS/cm)			(mg)		(mg/L)	(%)
CaO	7,3	8,76	620	586	3,10			8,0	21
CaO	7,3	9,36	620	611	6,20			2,4	76
CaO	7,3	9,8	620	611	9,30			0,4	96
Fe ₂ (SO ₄) ₃	7,3	7,23	620	612		6,80		5,1	50
Fe ₂ (SO ₄) ₃	7,3	5,7	620	624		13,50		1,5	85
Fe ₂ (SO ₄) ₃	7,3	3,7	620	702		21,40		0,1	99
Al ₂ (SO ₄) ₃	7,3	7,16	620	607			5,80	7,0	32
Al ₂ (SO ₄) ₃	7,3	7,04	620	594			11,50	3,5	66
Al ₂ (SO ₄) ₃	7,3	6,9	620	608			17,50	0,5	95

En la Tabla 3.3 se observa que las sales de Fe^{3+} y Al^{3+} son más eficaces en la eliminación de fosfato del agua residual que la sal de calcio. Además, el calcio da lugar a un precipitado más difícil de separar, al menos en las condiciones de este experimento, y por tanto resulta más complejo de manejar. Como se puede observar en la Tabla 3.3, una dosis estequiométrica con el fosfato no es suficiente para alcanzar una eliminación completa. Los porcentajes de eliminación de fosfato solamente superan el 90% cuando la dosis es el triple del teórico necesario. Esto es debido a la presencia de otros iones que pueden consumir el reactivo (Fe^{3+} , Al^{3+} o Ca^{2+}) y a la necesidad de añadir un exceso de uno de los iones para eliminar completamente el co-ión de la sal insoluble. El proceso de precipitación con Fe^{3+} y Al^{3+} no presenta una modificación importante del pH y la conductividad del agua, lo cual es positivo para mantener la calidad del agua en un tratamiento a gran escala en una EDAR. Sin embargo, sí se observa un claro aumento de pH en el caso del Ca^{2+} , llegando a pH cercanos a 10, lo que puede ser un problema para el vertido en el medioambiente del agua tratada. No se ha observado un cambio significativo en la conductividad eléctrica del agua en ninguno de los casos.

El experimento de precipitación se ha decidido repetir usando una relación molar sal:fosfato de 3 para el Ca y de 2 para Fe y Al, determinando el fosfato residual en el agua tras 15 min y 45 min de reacción, con el objetivo de determinar si el tiempo de reacción tiene algún efecto significativo en el tratamiento del agua residual. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Tabla 3.4. Como se puede observar, las sales de Fe y Al muestran un ligero aumento en el fosfato eliminado mientras que ese cambio es mucho más significativo para el calcio (hay un aumento del 10%), lo que pone de manifiesto que la reacción con Ca es más lenta que con Fe o Al, además del posible efecto del pH en la reacción de precipitación. Para determinar la influencia del pH y de la dosificación de sal en la eliminación de fosfato por precipitación se recomienda hacer un estudio detallado tal y como el que se aborda en la sección siguiente.

Tabla 3.4. Precipitación de fosfato en un agua residual (concentración inicial, 10,22 mg/L de P-PO_4^{3-}) con relación molar 3 Ca : 1 fosfato, 2 Fe : 1 fosfato, 2 Al : 1 fosfato, a 15 min y 45 min.

	pH		CE		Dosis para 100 mL			P- PO_4^{3-}	
	inicial	final	inicial	final	CaO	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Residual	Eliminado
			(μS/cm)			(mg)		(mg/L)	(%)
CaO	7,3	9,09	620	632	9,30			5,2	49,5 ⁽¹⁾
CaO	7,3	9,16	620	569	9,30			3,6	65,2 ⁽²⁾
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	7,3	7,09	620	608		13,10		3,1	69,5 ⁽¹⁾
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	7,3	7,65	620	661		13,10		3,0	71,0 ⁽²⁾
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	7,3	6,88	620	649			12,10	2,8	72,3 ⁽¹⁾
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	7,3	7,03	620	674			12,10	2,7	73,3 ⁽²⁾

⁽¹⁾Valor obtenido a 15 min de reacción. ⁽²⁾Valor a 45 min de reacción.

3.3. Precipitación de fosfato con cloruro de calcio

Se ha realizado un estudio de la precipitación de fosfato con cloruro de calcio. Se ha añadido la cantidad necesaria de CaCl_2 a muestras de 100 mL de agua residual con una concentración inicial de 10,22 mg/L de P-PO_4^{3-} , para alcanzar las relaciones molares Ca^{2+} :fosfato indicadas en la Tabla 3.5. La relación estequiométrica entre el calcio y el fosfato es de 10 mol Ca^{2+} a 6 mol fosfato, según la Ecuación 3.1. Por tanto, cualquier relación molar Ca^{2+} :fosfato inferior a 1.67 no tendría reactivo suficiente para precipitar todo el fosfato. Como se puede ver en la Tabla 3.5 y en la Figura 3.1, la eliminación de fosfato es muy baja, inferior al 20%, incluso para valores altos de la relación molar Ca^{2+} :fosfato. Tales resultados tan bajos están relacionados con el pH del agua residual, que al añadir CaCl_2 se acidifica ligeramente.

Tabla 3.5. Precipitación de fosfato con CaCl_2 .

Relación molar Ca^{2+} :Fosfato	pH	P- PO_4^{3-} (mg/L)	P eliminado (%)
Agua residual	6,29	47,52	-
0,88	< 5	47,13	0,8
1	< 5	46,36	2,4
2	< 5	45,33	4,6
3	< 5	46,10	3,0
4	< 5	45,86	3,5
5	< 5	45,24	4,8
6	< 5	44,62	6,1
20	< 5	39,62	16,6

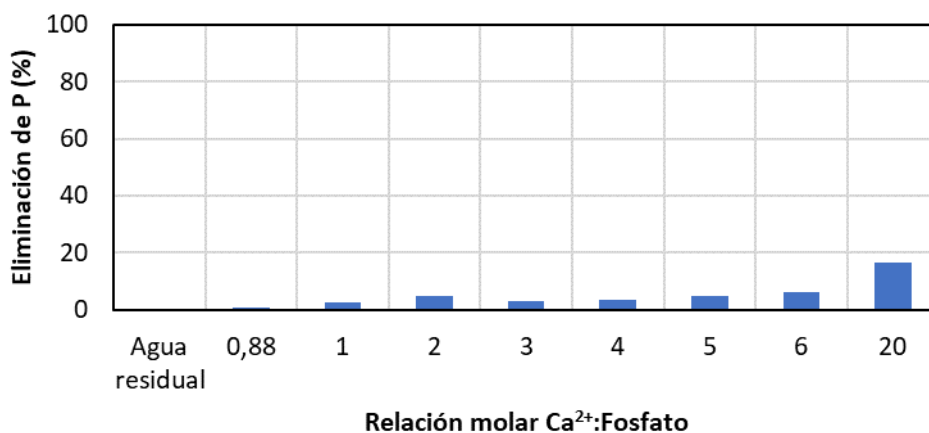


Figura 3.1. Precipitación de fosfato con CaCl_2 .

Al aumentar el pH del agua residual a valores alcalinos o ligeramente alcalinos (Tabla 3.6), se observa un aumento de la eliminación de fosfato. Esto es así, ya que la reacción química de la Ecuación 3.1 necesita la presencia de iones OH^- para la formación del precipitado de hidroxiapatita. Como se puede ver en la Figura 3.2 y Figura 3.3, el valor del pH afecta enormemente a la eliminación de fosfato, siendo necesario un pH en torno a 9 – 10 para conseguir una eliminación completa de fosfato, siempre que la relación molar Ca^{2+} :fosfato sea superior a 1,67.

Tabla 3.6. Influencia del pH en la precipitación de fosfato con CaCl_2 .

Relación molar Ca^{2+} :Fosfato	pH	P- PO_4^{3-} (mg/L)	P eliminado (%)	pH	P- PO_4^{3-} (mg/L)	P eliminado (%)
Agua residual	6,29	47,52		6,29	47,52	
0,88	8,65	19,92	58,1	9,82	14,3	69,9
1	9,35	12,93	72,8	10,04	10,8	77,2
2	8,15	9,69	79,6	9,37	0,8	98,2
3	8,15	5,03	89,4	9,51	0,6	98,8
4	7,67	10,36	78,2	10,11	0,4	99,2
5	8,03	3,57	92,5	10,31	0,3	99,3
6	9,35	0,67	98,6	9,68	0,4	99,2
20	7,56	5,68	88,0	10	0,2	99,6

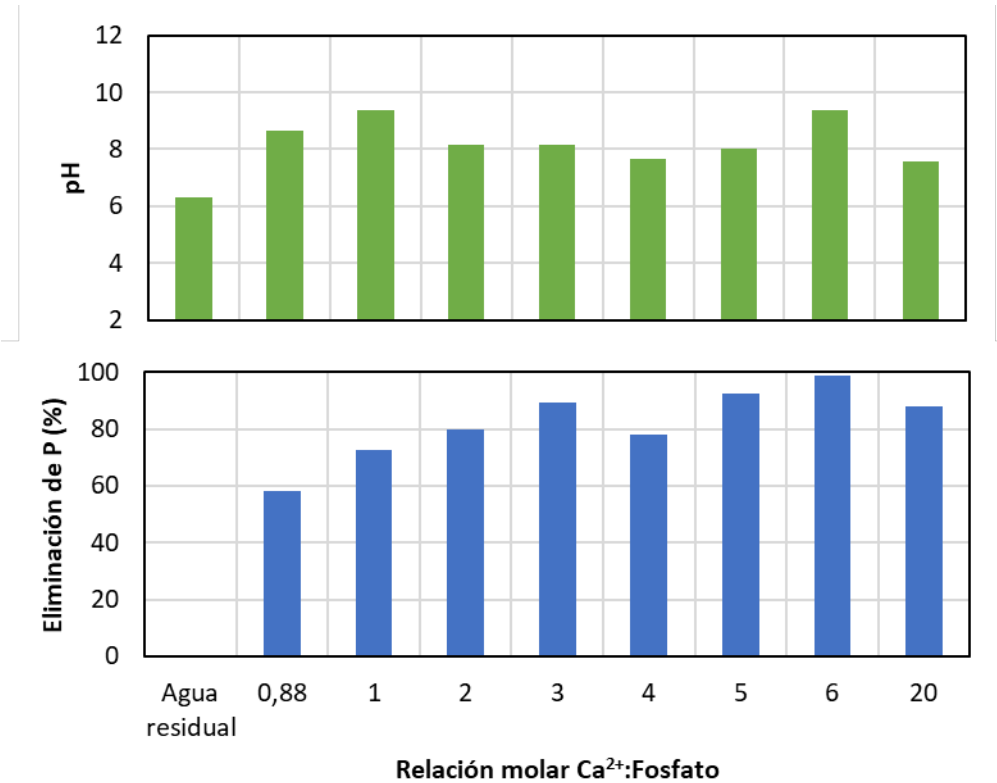


Figura 3.2. Influencia del pH en la precipitación de fosfato con CaCl_2 .

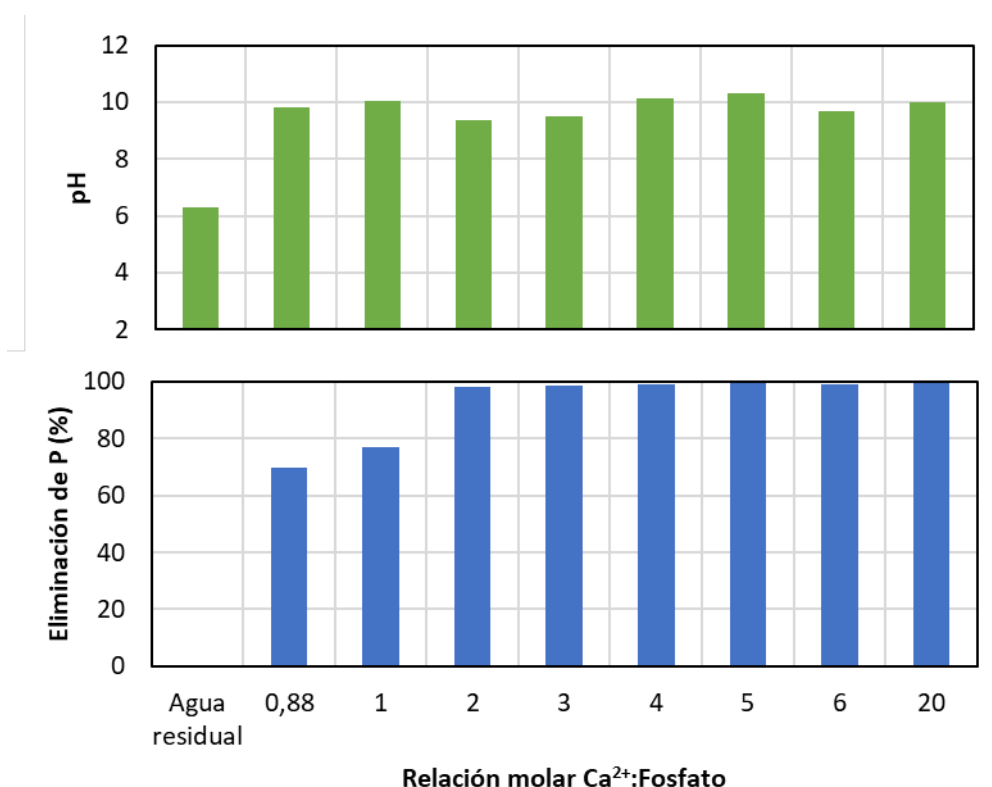


Figura 3.3. Precipitación de fosfato con CaCl_2 a pH = 9 – 10.

3.4. Precipitación con sales de Ca, Fe y Al

Se ha realizado un estudio detallado de la precipitación de fosfato en el agua residual con las sales de Ca, Fe y Al comúnmente usadas: carbonato de calcio, cloruro de hierro (III), sulfato de hierro (III) y sulfato de aluminio. Los experimentos se han realizado del mismo modo que en las secciones anteriores. Se han tomado 100 mL de agua residual con una concentración de 10,22 mg/L de P-PO_4^{3-} , y se ha añadido el reactivo correspondiente para una relación molar entre 1 y 3. Los resultados de los experimentos se muestran de la Tabla 3.7 a la Tabla 3.10. La Figura 3.4 muestra la eficacia de eliminación de fosfato para relaciones moles entre 1 y 3, y para un rango de pH que abarca desde el pH natural de la disolución a pH 11. Los resultados muestran que el calcio necesita un pH alcalino superior a 9 para conseguir una eliminación completa de fosfato. Sin embargo, las sales de Fe^{3+} y Al^{3+} son más eficaces en un rango de pH que abarca desde valores ligeramente ácidos, pH > 4,5-5, hasta pH alcalinos. En cualquier caso, la eliminación completa de fosfato requiere una dosis que sea superior a la relación estequiométrica. Esto es así debido a la necesidad de añadir un exceso de reactivo en las reacciones de precipitación y a la posibilidad de que otros componentes del agua residual consuman una fracción del reactivo (Xu et al., 2020; Zhang et al., 2021).

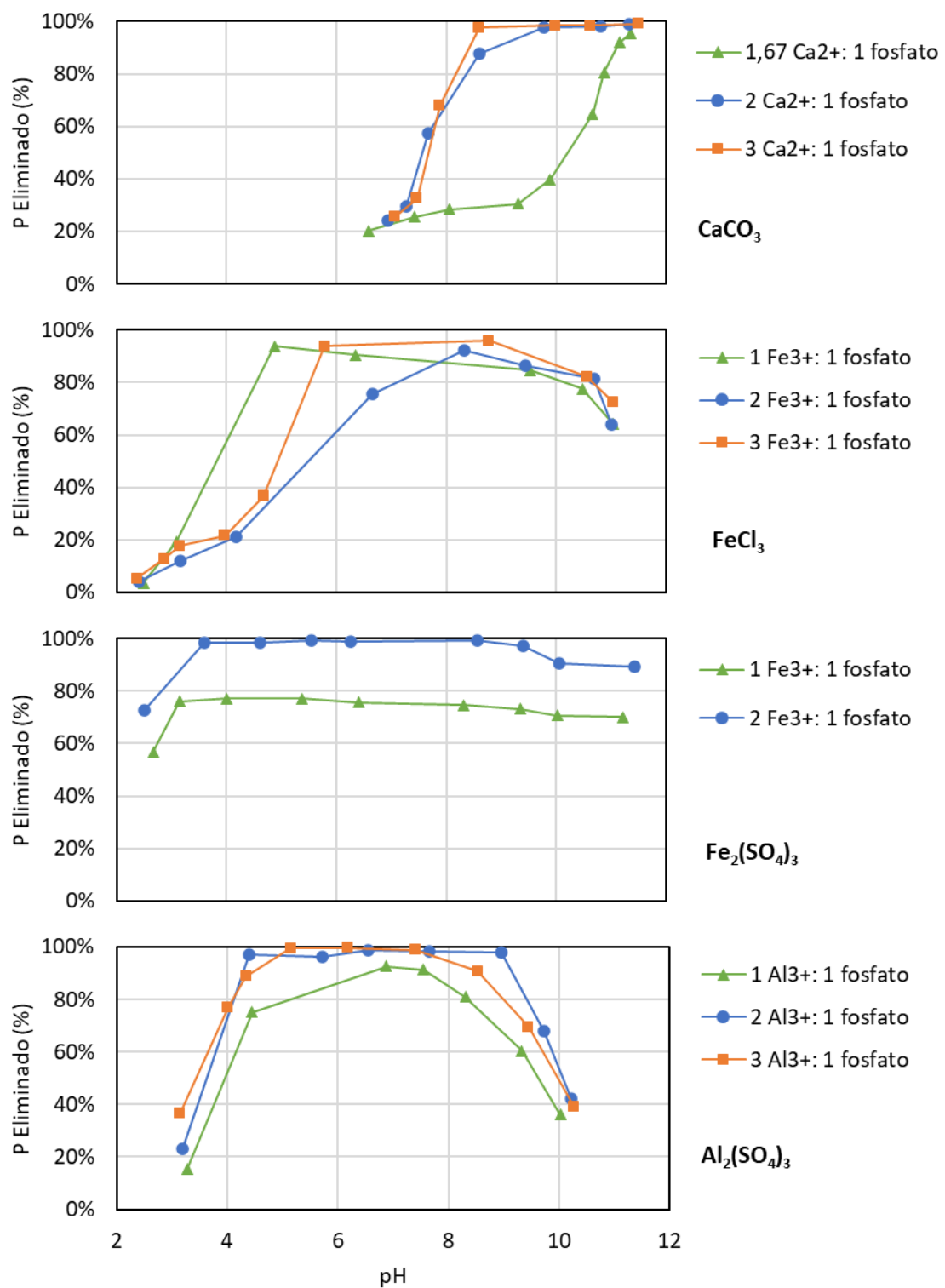


Figura 3.4. Precipitación de fosfato con sales de Ca, Fe y Al. Efecto de la dosificación de reactivo y del pH.

Tabla 3.7. Precipitación de fosfato con carbonato de calcio.

CaCO₃					
1,67 Ca ²⁺ : 1 fosfato		2 Ca ²⁺ : 1 fosfato		3 Ca ²⁺ : 1 fosfato	
pH	P eliminado (%)	pH	P eliminado (%)	pH	P eliminado (%)
6,59	20,3%	6,94	24,2%	7,06	25,6%
7,41	25,5%	7,26	29,6%	7,46	32,5%
8,05	28,4%	7,67	57,6%	7,88	68,0%
9,3	30,5%	8,6	87,9%	8,59	97,6%
9,88	39,8%	9,77	97,6%	9,97	98,4%
10,66	64,9%	10,81	98,2%	10,61	98,4%
10,87	80,5%	11,32	99,0%	11,48	99,0%
11,15	92,1%				
11,34	95,2%				

Tabla 3.8. Precipitación de fosfato con cloruro de hierro (III).

FeCl₃					
1 Fe ³⁺ : 1 fosfato		2 Fe ³⁺ : 1 fosfato		3 Fe ³⁺ : 1 fosfato	
pH	P eliminado (%)	pH	P eliminado (%)	pH	P eliminado (%)
2,49	3,5%	2,41	4,1%	2,37	5,3%
3,09	19,3%	3,16	12,2%	2,87	12,8%
4,87	93,9%	4,18	21,1%	3,15	17,8%
6,34	90,4%	6,66	75,8%	3,97	21,6%
9,52	84,6%	8,32	92,3%	4,67	36,7%
10,48	77,5%	9,43	86,5%	5,79	93,9%
11,04	64,1%	10,69	81,6%	8,78	95,8%
		11,01	64,0%	10,56	82,2%
				11,03	72,6%

Tabla 3.9. Precipitación de fosfato con sulfato de hierro (III).

Fe₂(SO₄)₃			
1 Fe ³⁺ : 1 fosfato		2 Fe ³⁺ : 1 fosfato	
pH	P eliminado (%)	pH	P eliminado (%)
2,67	56,7%	2,51	72,5%
3,14	76,1%	3,59	98,3%
4,01	77,0%	4,61	98,4%
5,37	77,2%	5,54	99,4%
6,4	75,6%	6,25	98,6%
8,31	74,7%	8,57	99,2%
9,35	73,1%	9,4	97,0%
10,02	70,7%	10,05	90,4%
11,22	69,9%	11,43	89,1%

Tabla 3.10. Precipitación de fosfato con sulfato de aluminio (III).

Al₂(SO₄)₃					
1 Al ³⁺ : 1 fosfato		2 Al ³⁺ : 1 fosfato		3 Al ³⁺ : 1 fosfato	
pH	P eliminado (%)	pH	P eliminado (%)	pH	P eliminado (%)
3,28	15,4%	3,19	22,9%	3,15	36,7%
4,45	75,1%	4,39	97,0%	4,02	77,1%
6,88	92,6%	5,71	96,1%	4,34	88,9%
7,55	91,4%	6,54	98,7%	5,15	99,4%
8,31	81,0%	7,66	98,2%	6,19	99,7%
9,33	60,3%	8,95	97,9%	7,41	98,7%
10,03	36,2%	9,72	68,0%	8,53	90,7%
		10,21	42,3%	9,44	69,5%
				10,27	38,9%

3.5. Conclusiones

La eliminación de fosfato en aguas y aguas residuales es técnicamente posible por precipitación con sales de Fe³⁺ y Al³⁺, comúnmente se emplean sulfatos o cloruros. La reacción es rápida y tiene lugar a pH superiores a 4.5-5 hasta pH alcalinos. No se ha observado un cambio significativo de pH o conductividad eléctrica en el agua residual tras la adición del reactivo de precipitación en el agua residual lo cual es bueno para evitar posibles alteraciones de la calidad del agua antes de su vertido al medio receptor. Para una eliminación efectiva de fosfato es necesario añadir un exceso del reactivo de precipitación ya que una parte de este reactivo puede ser consumido por otros elementos presentes en el agua residual. Se recomienda hacer un ensayo para cada tipo de agua para determinar la dosis óptima necesaria para la eliminación completa de fosfato.

3.6. Bibliografía

- Chen, Y., Liu, H., & Wang, X. (2019). Phosphorus removal from wastewater by chemical precipitation using calcium carbonate. *Separation and Purification Technology*, 210, 1-8.
- Huang, W., Wang, S., & Zhang, Y. (2019). Enhanced phosphate removal from wastewater by chemical precipitation with aluminum salts and its mechanisms. *Journal of Environmental Management*, 231, 370-376.
- Li, R., Wang, J., & Zhang, H. (2018). Phosphorus removal from wastewater using calcium-based adsorbents: A review. *Chemical Engineering Journal*, 351, 160-171.
- Liu, Y., Chen, X., & Wang, D. (2017). Removal of phosphate from aqueous solution by a novel lanthanum-modified biochar. *Chemical Engineering Journal*, 320, 501-507.

- Scott, D. S., & Horlings, H. (1975). Removal of phosphates and metals from sewage sludges. *Environmental Science & Technology*, 9(9), 849-855.
- Xu, G., Yang, X., & Wang, Y. (2020). Phosphorus removal from wastewater by chemical precipitation using ferric chloride: Optimization and mechanism. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101485.
- Zahed, M. A., Salehi, S., Tabari, Y., Farraji, H., Ataei-Kachooei, S., Zinatizadeh, A. A., Kamali, N., & Mahjouri, M. (2022). Phosphorus removal and recovery: State of the science and challenges. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(58), 58561-58589.
- Zeng, S., Lan, X., Liu, P., Zhang, Z., Cheng, X., Xu, N., & Yin, H. (2024). Removal of phosphate from water by iron/calcium oxide-modified biochar: Removal mechanisms and adsorption modeling. *Water*, 16(22), 3245.
- Zhang, J., Zhao, Y., & Wang, D. (2021). Phosphorus removal from wastewater by chemical precipitation with iron salts: A review. *Environmental Technology & Innovation*, 24, 101857.

4. ELIMINACIÓN DE FOSFATO POR PRECIPITACIÓN ELECTROQUÍMICA

4.1. Introducción

La contaminación por fosfatos en aguas y aguas residuales es un problema ambiental significativo debido a su contribución a la eutrofización, un proceso que provoca el crecimiento excesivo de algas y deteriora la calidad del agua. La eliminación eficiente de fosfatos es, por tanto, crucial para la protección de los ecosistemas acuáticos y la salud pública. Entre las diversas técnicas disponibles para la eliminación de fosfatos, los procesos electroquímicos han ganado atención debido a su eficiencia y sostenibilidad (Gorni-Pinkesfeld et al., 2013). En particular, el uso de ánodos de hierro y aluminio en estos procesos ofrece ventajas interesantes. Los ánodos de hierro generan iones ferrosos que reaccionan con los fosfatos para formar compuestos insolubles, mientras que los ánodos de aluminio producen iones de aluminio que también precipitan los fosfatos. Este enfoque no solo es efectivo en la eliminación de fosfatos, sino que también minimiza la producción de lodos y reduce la necesidad de productos químicos adicionales (Ren et al., 2022; Sultana et al., 2022). El objetivo de este capítulo es explorar en detalle la eliminación de fosfatos mediante procesos electroquímicos (Vasudevan y Oturan, 2018; Kumar y Sharma, 2021) con ánodos de hierro y aluminio, evaluando su eficiencia, ventajas y limitaciones.

4.2. Agua y agua residual

El estudio de la precipitación electroquímica se llevó a cabo con disoluciones puras de fosfato de potasio (KH_2PO_4) en agua desionizada con una concentración de 1 y 5 mg/L de P-PO_4^{3-} . También se emplearon muestras de aguas tomadas en las EDAR de Baiona, Nigrán y Gondomar, tanto de agua bruta a la entrada de la depuradora como de agua de salida antes del vertido final. Las muestras de agua de la EDAR, especialmente las muestras de agua bruta a la entrada de la EDAR, fueron filtradas a través de un filtro de

membrada de 0,45 μm , para eliminar la materia particulada en suspensión que pudiese afectar al proceso de precipitación electroquímica y a la determinación analítica de fosfato. El agua residual fue analizada en el laboratorio para conocer exactamente su composición y poder evaluar si alguno de sus componentes podría tener un efecto significativo en los experimentos de precipitación electroquímica de fosfato. El agua residual fue suplementada con fosfato de potasio (KH_2PO_4) para aumentar su concentración hasta los valores deseados en cada experimento: 10, 50 y 100 mg/L de P-PO_4^{3-} .

4.3. Reactor electroquímico

Los experimentos de precipitación electroquímica de fosfato se han realizado en una celda de metacrilato diseñada a tal efecto (Figura 4.1). La celda tiene unas dimensiones externas de 11×11×20,5 cm (largo, ancho y alto). Las dimensiones internas son 10×10×20 cm. El volumen de trabajo de la celda es de 1 L, aunque este volumen puede aumentarse hasta 2 L. La celda se coloca sobre un agitador magnético para mantener su contenido homogéneo (Chen et al., 2029).

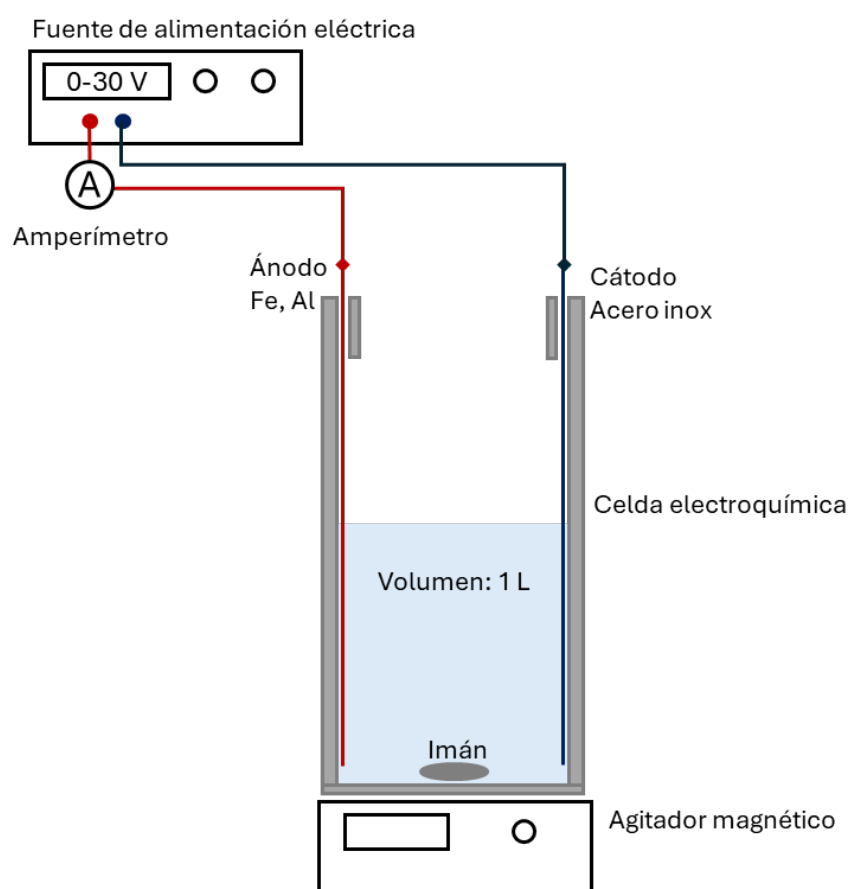


Figura 4.1. Diagrama de la celda electroquímica.

La celda electroquímica ha sido diseñada con dos ranuras a derecha e izquierda que permiten la instalación de los electrodos. Se ha usado como cátodo una lámina de acero inoxidable 316, y como ánodo se han empleado láminas de hierro o de aluminio. Las dimensiones de los electrodos fueron 9.8×22 cm (ancho, alto) aunque el área efectiva del electrodo sumergida en el agua fue de $9,8 \times 10 = 98 \text{ cm}^2$ para un volumen de trabajo de 1 L. La distancia entre los electrodos es de 9,8 cm.

La celda electroquímica se conecta eléctricamente a una fuente de alimentación regulable que permite ajustar la diferencia de potencial aplicada o la intensidad de corriente. Los experimentos de precipitación de fosfato se han realizado a diferencia de potencial constante de 10 V. Un voltímetro y un amperímetro permiten ajustar la diferencia de potencial para cada experimento y registrar la evolución de la intensidad de corriente eléctrica (Zhang et al., 2019).

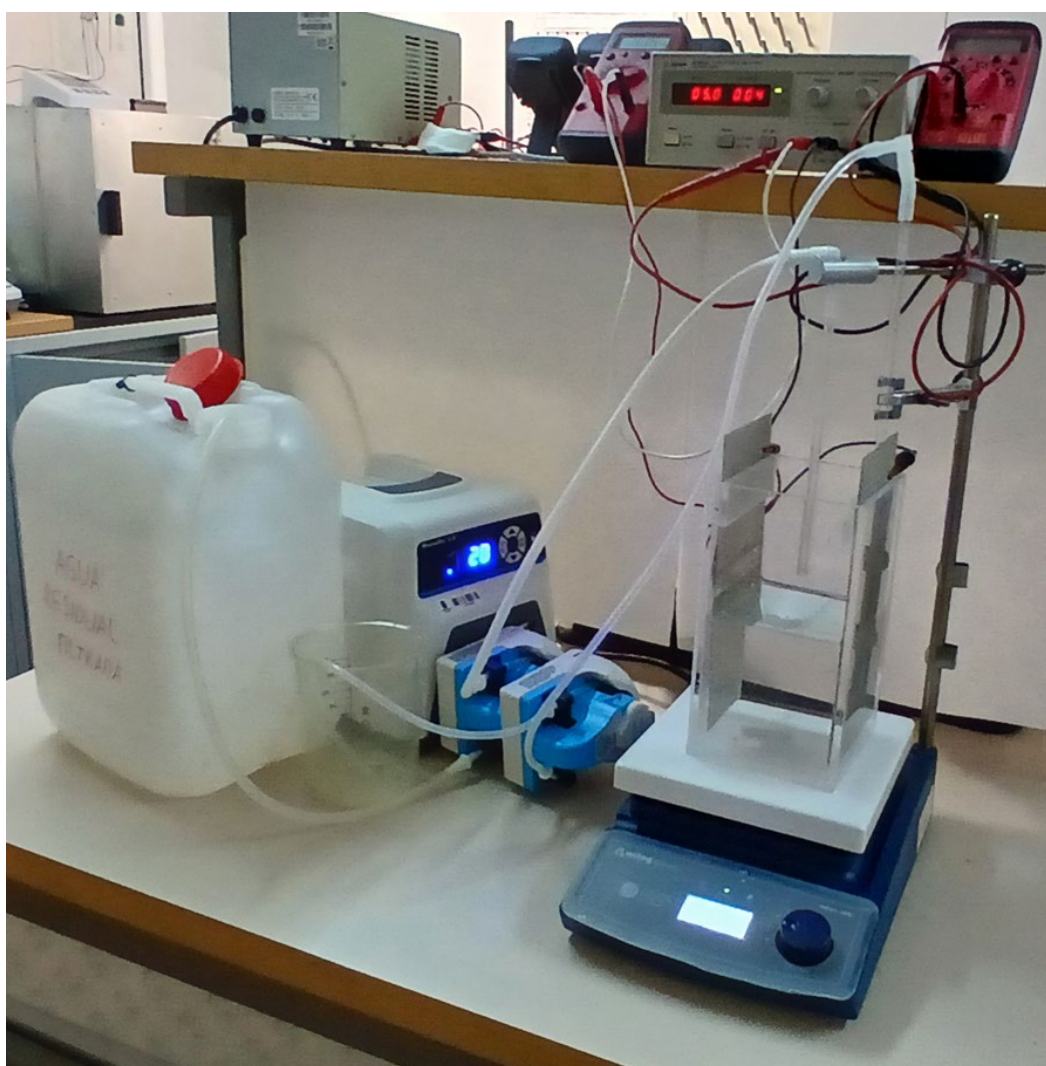


Figura 4.2. Montaje experimental de la celda electroquímica.

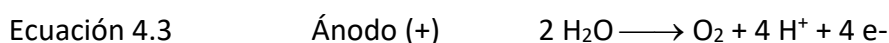
4.4. Reacciones electroquímicas

El proceso de precipitación electroquímica de fosfato se basa en el uso de ánodos de hierro o aluminio que, debido a la aplicación de una corriente eléctrica, liberan iones Fe^{3+} o Al^{3+} a la disolución. Estos iones, a su vez, reaccionan con el fosfato para dar lugar al precipitado correspondiente: fosfato de hierro o fosfato de aluminio (Govindan et al., 2021).

Las reacciones que tienen lugar en el ánodo (electrodo +) implican un consumo de 3 mol de electrones por cada mol de Fe^{3+} o Al^{3+} liberado al medio (Ecuación 4.1 y Ecuación 4.2).



Además de estas reacciones, pueden tener lugar otras reacciones que impliquen componentes presentes en el agua residual, sin olvidar que la principal reacción electroquímica en un sistema acuoso es la electrolisis del agua. Esta reacción va a dar lugar a la descomposición del agua en sus elementos: O_2 y H_2 , además de la formación de iones H^+ en el ánodo y OH^- en el cátodo (Ecuación 4.3 y Ecuación 4.4). La diferente extensión de las semirreacciones de electrolisis del agua en ánodo y cátodo va a dar lugar a cambios de pH en la disolución de la celda electroquímica. Es habitual que haya una mayor extensión de la semirreacción de reducción del agua en el cátodo frente a la semirreacción de oxidación del agua en el ánodo, dando lugar a un aumento del pH por la mayor producción de OH^- frente a H^+ . La menor extensión de la semirreacción de oxidación del agua en el ánodo es debido a la competencia de la reacción de oxidación del electrodo liberando iones de Fe^{3+} o Al^{3+} .



4.5. Conductividad eléctrica del agua y agua residual.

En el tratamiento electroquímico se aplica una corriente eléctrica que atraviesa una disolución o muestra de agua, en este caso, induciendo una serie de reacciones químicas que comienzan con el intercambio de electrones entre las especies químicas solubles (que pueden ser iónicas o no iónicas) y los electrodos: ánodo y cátodo. El resultado global es un transporte de carga entre los electrodos a través de la disolución o muestra de agua. Este transporte de carga, que se identifica con la intensidad de corriente eléctrica, será más o menos intenso en función de la diferencia de potencial aplicado y la conductividad eléctrica de la disolución. Hay que señalar, además, que las reacciones electroquímicas deseadas (y las no deseadas) van a tener lugar si se supera un valor

mínimo de diferencia de potencial, y que la velocidad y extensión de esas reacciones va a depender de la intensidad de corriente eléctrica. En el caso de la precipitación electroquímica del fosfato, la conductividad eléctrica de la muestra de agua en la celda electroquímica va a tener una influencia decisiva en cuanto a la eficacia de eliminación y el coste eléctrico asociado. Por ello, se considera fundamental determinar la conductividad eléctrica de las muestras de agua, además de los valores esperados de intensidad de corriente eléctrica para la diferencia de potencial aplicada.

En este contexto, se han preparado dos disoluciones puras de fosfato de potasio (KH_2PO_4) con concentración de 1 mg/L y 5 mg/L de P-PO_4^{3-} y se ha determinado su conductividad eléctrica y la intensidad de corriente eléctrica al aplicar una diferencia de potencial entre 0.5 y 10 V. Estos experimentos se llevan a cabo en la celda electroquímica con ánodo de aluminio. Para medir cada valor de intensidad de corriente eléctrica, se ajusta la diferencia de potencial y se espera 30 s a que se estabilice la lectura, pasando entonces al siguiente valor de diferencia de potencial.

Los resultados para las disoluciones de 1 y 5 mg/L se muestran en la Tabla 4.1 y Tabla 4.2. Se observa una dependencia lineal entre la diferencia de potencial y la intensidad de corriente eléctrica (Figura 4.3), lo que pone de manifiesto que se cumple la ley de Ohm para este sistema. En cualquier caso, los valores de intensidad de corriente medidos son muy bajos debido a la baja conductividad eléctrica de las dos disoluciones de fosfato de potasio empleadas, tal y como se indica a continuación:

- 18 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en la disolución de 1 mg/L de P-PO_4^{3-} .
- 28 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en la disolución de 5 mg/L de P-PO_4^{3-} .

Tabla 4.1. Relación entre la diferencia de potencial y la intensidad de corriente eléctrica (1 mg/L P-PO_4^{3-} , pH=6,27, 18 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ánodo de Al).

Tiempo (s)	Diferencia de potencial (V)	Intensidad de corriente (mA)
30	0,51	0,036
60	0,76	0,047
90	1,05	0,061
120	1,55	0,085
150	2,07	0,111
180	2,57	0,136
210	3,17	0,166
240	4,10	0,213
270	5,05	0,261
300	6,17	0,321
330	7,07	0,366
360	8,03	0,417
390	8,99	0,467
420	10,00	0,520

Durante estos experimentos se ha observado que la conductividad eléctrica disminuye ligeramente debido a la precipitación de una fracción de fosfato, mientras que el pH se mantiene entorno a pH = 6,0 – 6,5.

Tabla 4.2. Relación entre la diferencia de potencial y la intensidad de corriente eléctrica (5 mg/L P-PO₄³⁻, pH=6,02, 28 μS/cm, ánodo de Al).

Tiempo (s)	Diferencia de potencial (V)	Intensidad de corriente (mA)
30	0,54	0,050
60	1,00	0,102
90	1,49	0,167
120	1,95	0,231
150	2,59	0,323
180	3,13	0,400
210	3,67	0,477
240	4,02	0,525
270	5,07	0,681
300	6,01	0,818
330	7,01	0,961
360	8,01	1,106
390	9,10	1,263
420	10,07	1,384

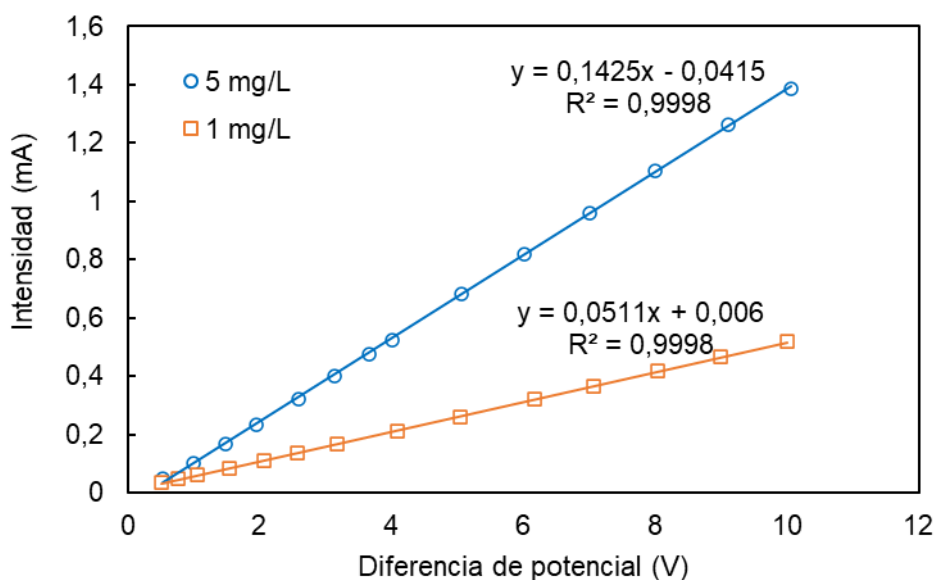


Figura 4.3. Relación entre la diferencia de potencial y la intensidad de corriente eléctrica para disoluciones de 1 y 5 mg/L de P-PO₄³⁻ (ánodo de Al).

Con el objetivo de aumentar la intensidad de corriente eléctrica, se ha añadido una sal, 200 mg/L de NaCl, a la disolución de 5 mg/L de P-PO_4^{3-} para aumentar su conductividad desde 28 a 402 $\mu\text{S/cm}$. El resultado es que la intensidad de corriente eléctrica aumenta considerablemente con la conductividad, hasta 30 mA a 10 V (Tabla 4.3 y Figura 4.4) manteniéndose la dependencia lineal entre diferencia de potencial e intensidad.

Tabla 4.3. Relación entre la diferencia de potencial y la intensidad de corriente eléctrica (5 mg/L P-PO_4^{3-} , 200 mg/L de NaCl, pH=5,4, 402 $\mu\text{S/cm}$, ánodo de Al).

Tiempo (s)	Diferencia de potencial (V)	Intensidad de corriente (mA)
30	1,06	2,00
60	2,07	4,48
90	2,57	6,05
120	3,04	7,54
150	3,51	8,92
180	4,14	10,90
210	4,43	11,90
240	5,07	14,02
270	5,96	16,98
300	6,90	20,15
330	7,93	23,71
360	9,03	27,69
390	9,95	31,26

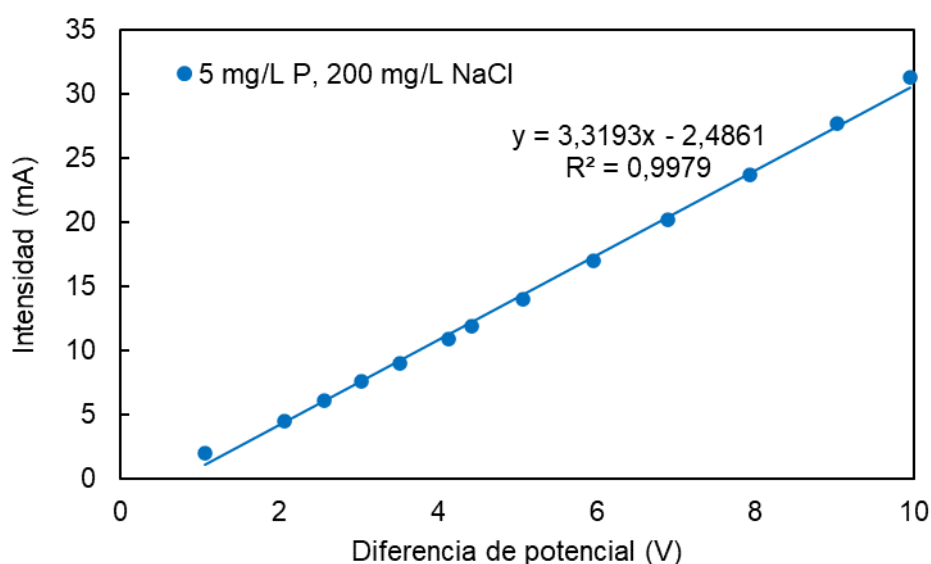


Figura 4.4. Relación entre la diferencia de potencial y la intensidad de corriente eléctrica (5 mg/L P-PO_4^{3-} , 200 mg/L de NaCl, pH=5,4, 402 $\mu\text{S/cm}$, ánodo de Al).

Este estudio se ha repetido empleando un ánodo de hierro y una muestra de agua residual tomada a la entrada de la EDAR de Nigrán. El agua se ha suplementado con fosfato de potasio hasta una concentración final de 10 mg/L de P-PO_4^{3-} . Los resultados en la Tabla 4.4 y en la Figura 4.5 demuestran que cualquier muestra de agua tiene un comportamiento similar que depende básicamente de su conductividad eléctrica, aunque la naturaleza química de las especies iónicas en el agua tiene también su influencia decisiva en las reacciones electroquímicas.

Tabla 4.4. Relación entre la diferencia de potencial y la intensidad de corriente eléctrica (Agua residual a la entrada de la EDAR, 10 mg/L P-PO_4^{3-} , pH=6,92, 335 $\mu\text{S/cm}$, ánodo de Fe).

Tiempo (s)	Diferencia de potencial (V)	Intensidad de corriente (mA)
30	0,49	2,70
60	1,00	3,75
90	1,60	5,55
120	1,96	6,72
150	2,51	8,61
180	3,16	10,89
210	4,11	14,30
240	5,01	17,65
270	5,98	21,30
300	6,92	24,82
330	7,95	28,65
360	9,01	32,63
390	10,03	36,45

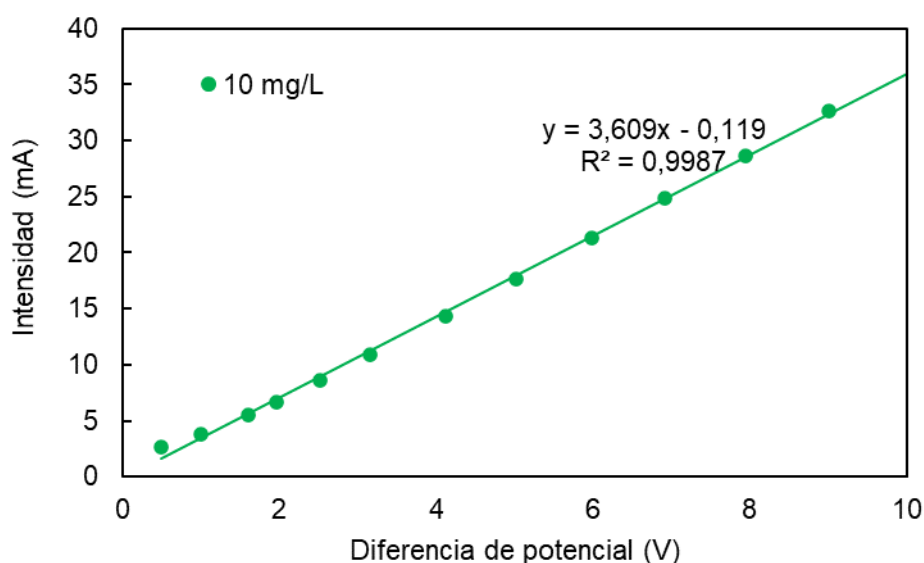


Figura 4.5. Relación entre la diferencia de potencial y la intensidad de corriente eléctrica en una muestra de agua residual (10 mg/L P-PO_4^{3-} , pH=6,92, 335 $\mu\text{S/cm}$, ánodo de Fe).

En conclusión, queda probado que existe una dependencia lineal entre el voltaje aplicado a la disolución de fosfato y la intensidad de corriente registrada, lo que indica un aumento proporcional del consumo eléctrico cuando se aumenta la diferencia de potencial de operación.

4.6. Eliminación de fosfato en agua

Se ha estudiado la eliminación de fosfato por precipitación electroquímica en disoluciones puras de fosfato de potasio a concentraciones de 1 y 5 mg/L de P-PO_4^{3-} . Se ha empleado cloruro de sodio, en concentraciones de 100 y 200 mg/L, para aumentar la conductividad eléctrica de las disoluciones y determinar si tiene un efecto significativo en la eliminación del fósforo. Se van a realizar experimentos de precipitación electroquímica con las siguientes disoluciones:

- 1 mg/L de P-PO_4^{3-} .
- 5 mg/L de P-PO_4^{3-} .
- 1 mg/L de P-PO_4^{3-} y 100 mg/L de NaCl.
- 5 mg/L de P-PO_4^{3-} y 100 mg/L de NaCl.
- 1 mg/L de P-PO_4^{3-} y 200 mg/L de NaCl.
- 5 mg/L de P-PO_4^{3-} y 200 mg/L de NaCl.

Los experimentos se llevan a cabo en una celda electroquímica con un volumen de 1 L, usando un cátodo de acero inoxidable 316 y un ánodo de aluminio. Los experimentos tienen una duración de 2,5 h, a excepción del experimento con la disolución de 5 mg/L, que se llevó hasta las 18 h. En la Tabla 4.5 se muestran las condiciones de operación de los siete experimentos realizados y los resultados de eliminación de fósforo. Además, se incluye el consumo eléctrico registrado y la velocidad de eliminación de fósforo en las condiciones iniciales de cada experimento. Debe notarse que la duración de los experimentos y el consumo eléctrico indicado en la Tabla 4.5 corresponden con una eliminación de fósforo de aproximadamente el 90% si este valor se alcanza en menos de 2,5 horas.

La intensidad de corriente eléctrica registrada en cada experimento depende de la conductividad de la disolución. Así, en la Figura 4.6 se observan tres niveles de intensidad de corriente que corresponden con los tres niveles de conductividad eléctrica de los experimentos sin NaCl, con 100 mg/L y con 200 mg/L de NaCl. Esto se traduce en una eliminación más rápida y un mayor consumo eléctrico. En los experimentos sin NaCl, solo se observa una eliminación menor en 2,5 h (Figura 4.7), y es necesario extender el experimento hasta las 18 h para alcanzar una eliminación de fósforo del 90%, llegando a un consumo de 0,3 Wh, que es incluso superior a los otros experimentos. Esto indica que la precipitación electroquímica del fósforo es posible en cualquiera de las condiciones ensayadas, pero es necesario una conductividad eléctrica apreciable para

que el proceso discurra a una velocidad que se pueda aplicar en casos reales, en la eliminación de fósforo en una EDAR.

Tabla 4.5. Eliminación de fósforo en disoluciones de fosfato de potasio.

Exp.	Ánodo	P-PO ₄ ³⁻ (mg/L)	NaCl (mg/L)	pH inicial	pH final	CE inicial (μS/cm)	CE final (μS/cm)
1	Aluminio	1	0	6,3	6,6	17,9	12,9
2	Aluminio	5	0	6,0	6,2	28,1	11,5
3	Aluminio	5	0	6,0	7,8	28,1	42,4
4	Aluminio	1	100	5,9	7,8	218	222
5	Aluminio	5	100	5,7	8,4	210	209
6	Aluminio	1	200	5,4	7,8	384	388
7	Aluminio	5	200	5,4	8,5	402	413

Exp.	Tiempo (h)	P eliminado (%)	Velocidad inicial de eliminación de P (mg/Lh)	Consumo de energía (Wh)
1	2,5	20,31	0,001	0,012
2	2,5	5,28	0,059	0,022
3	18	90,48	0,059	0,300
4	2,5	82,22	1,406	0,495
5	1,5	94,49	4,205	0,304
6	0,5	90,91	1,758	0,196
7	1	98,96	7,633	0,412

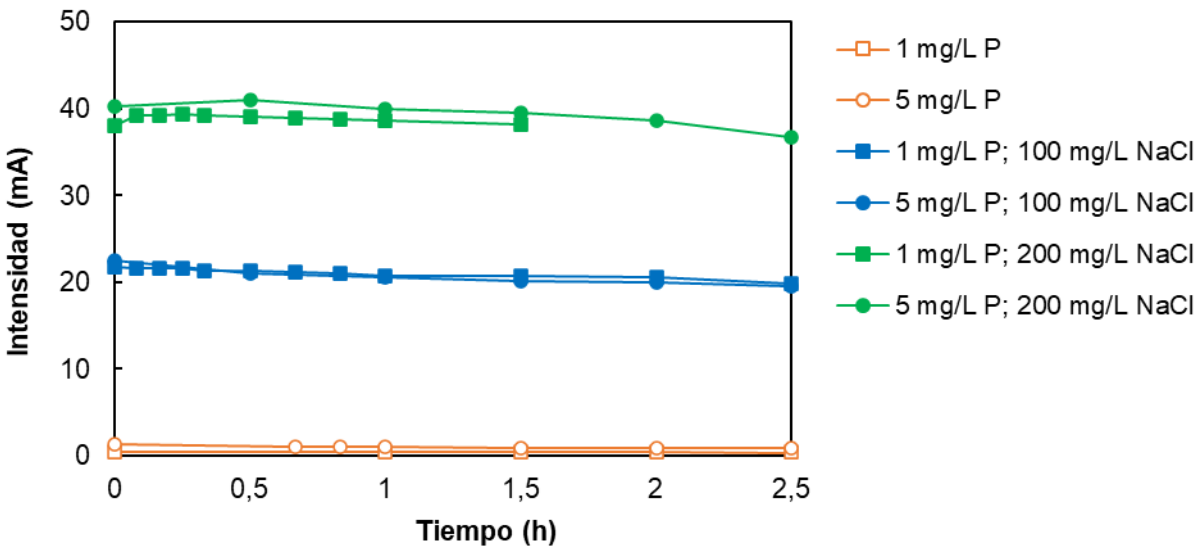


Figura 4.6. Relación tiempo vs intensidad diversas disoluciones.

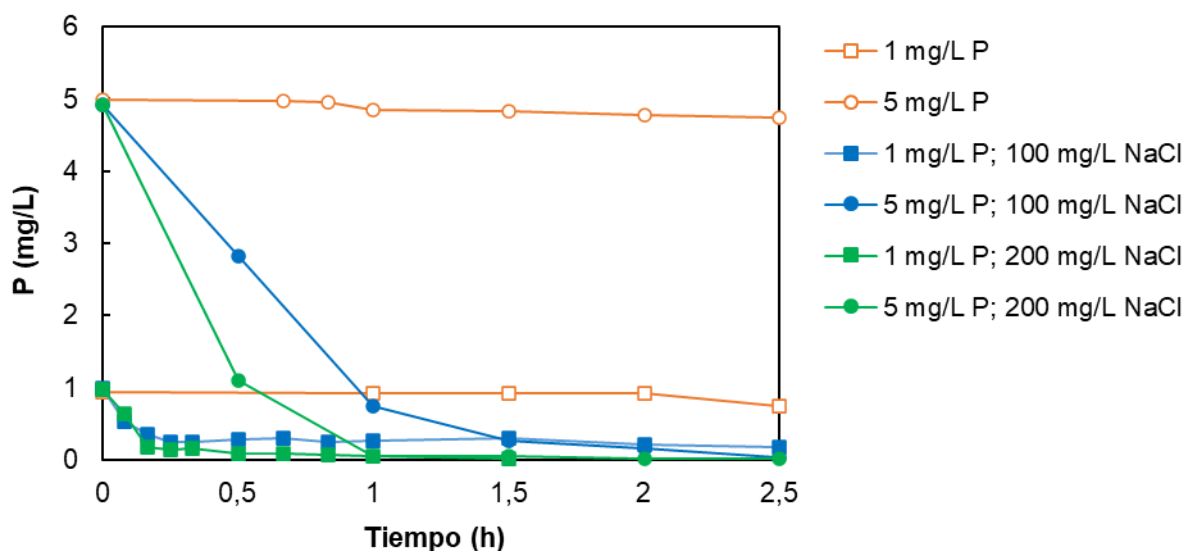


Figura 4.7. Perfil de eliminación de fósforo con varias disoluciones de fosfato de potasio.

Los resultados de estos experimentos muestran que cuanto mayor sea la concentración de fósforo y la concentración de cloruro de sodio, la precipitación electroquímica es más rápida y eficaz, aunque a costa de un aumento del consumo eléctrico. La solución óptima parece ser una solución de compromiso entre el tiempo de tratamiento, el grado de eliminación deseado y el consumo eléctrico. La Figura 4.8 muestra la relación entre la conductividad eléctrica y la velocidad inicial de eliminación, donde se observa una tendencia lineal de la eliminación con el aumento de la conductividad.

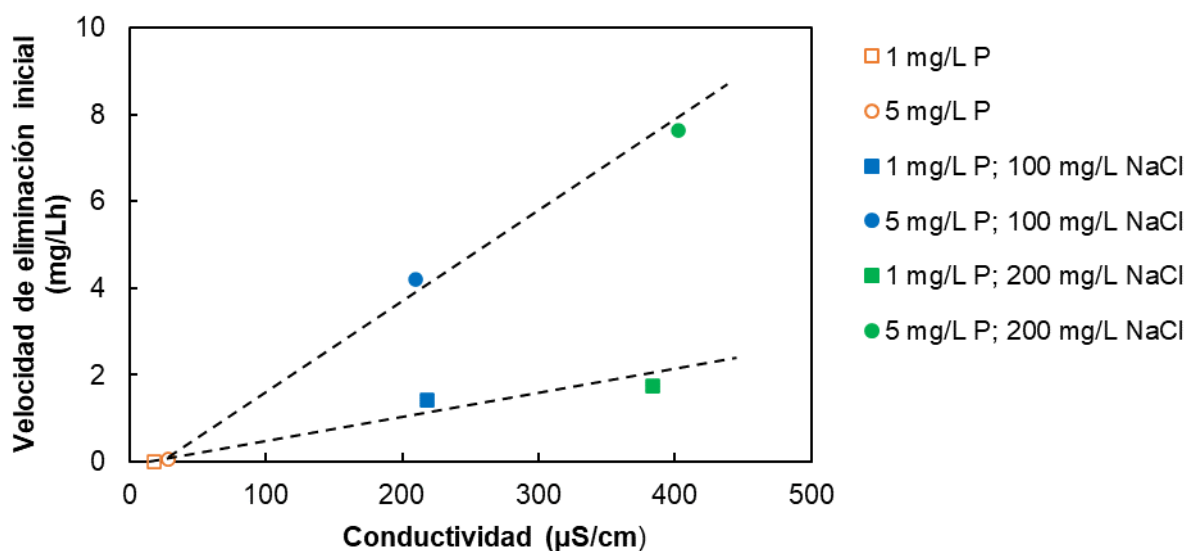


Figura 4.8. Relación de la velocidad de eliminación respecto a la conductividad.

4.7. Elección de punto de muestreo de agua residuales

El método de precipitación electroquímico se ha aplicado a la eliminación de fósforo en muestras de aguas residuales tomadas en la EDAR de Nigrán. La muestra de entrada se ha filtrado (con un filtro de 0,45 μm) para eliminar la materia particulada en suspensión que pueda interferir en el proceso electroquímico o en la determinación analítica del fósforo. La muestra de agua a la salida de la EDAR tiene una calidad suficiente para poder ser empleada directamente sin necesidad de filtración previa. Los experimentos de precipitación electroquímica se han realizado en una celda de 1 L con un ánodo de aluminio y un cátodo de acero inoxidable 316. Se ha empleado una diferencia de potencial constante de 10 V y se ha registrado la intensidad de corriente eléctrica y la concentración de fosfato en el agua dentro de la celda. Los experimentos han durado 1 h para el agua de salida y 2 h para el agua de entrada, debido a la diferencia en concentración de fosfato: 2.2 mg/L de P-PO_4^{3-} a la entrada y 0.6 mg/l de P-PO_4^{3-} a la salida. La Tabla 4.6 muestra las condiciones del agua en la celda electroquímica al inicio y final de los experimentos. Los resultados del tratamiento electroquímico se muestran en la Tabla 4.7 para el agua de entrada y en la Tabla 4.8 para el agua de salida.

La Figura 4.9 muestra la intensidad de corriente durante el experimento. El agua de entrada, debido a su mayor conductividad eléctrica, muestra una intensidad que es el doble de la registrada para el agua de salida. Durante el experimento, la intensidad de corriente cae ligeramente debido a la eliminación de iones de la disolución por precipitación y a la deposición de precipitado sobre el electrodo, lo que aumenta la resistencia total del sistema.

En la Figura 4.10 se muestra que todo el fósforo en el agua de salida es eliminado en 30 min, mientras que la muestra del agua de entrada requiere 2 h para alcanzar una eliminación entorno al 90%. Estos resultados permiten concluir que el método electroquímico es muy eficaz en la eliminación de fósforo en cualquier tipo de muestra del agua residual en la EDAR.

Tabla 4.6. Condiciones de los experimentos con agua de la entrada y salida de la EDAR.

Agua a la entrada		Inicial	Final, 2 h
pH		7,44	7,93
Cond	($\mu\text{S/cm}$)	598	587
P- PO_4^{3-}	(mg/L)	2,20	0,12
Agua a la salida		Inicial	Final, 1 h
pH		7,38	7,67
Cond	($\mu\text{S/cm}$)	331	327
P- PO_4^{3-}	(mg/L)	0,60	0,02

Tabla 4.7. Eliminación de fósforo en una muestra de agua a la entrada de la EDAR.

Tiempo (h)	Diferencia de potencial (V)	Intensidad de corriente (mA)	P-PO₄³⁻ (mg/L)	Consumo eléctrico (Wh)
0	9,99	57,4	2,183	0
0,04	9,98	57,0	2,168	0,024
0,08	9,98	56,9	2,154	0,048
0,17	9,98	56,8	1,626	0,095
0,25	9,98	56,6	0,908	0,142
0,33	9,98	56,2	0,396	0,189
0,50	9,98	55,9	0,249	0,282
0,67	9,98	55,5	0,239	0,375
0,83	9,98	55,1	0,220	0,467
1,00	9,98	54,5	0,220	0,558
1,50	9,98	54,1	0,190	0,829
2,00	9,98	52,0	0,117	1,090

Tabla 4.8. Eliminación de fósforo en una muestra de agua a la salida de la EDAR.

Tiempo (h)	Diferencia de potencial (V)	Intensidad de corriente (mA)	P-PO₄³⁻ (mg/L)	Consumo eléctrico (Wh)
0	10,09	29,2	0,615	0
0,08	10,09	29,2	0,483	0,024
0,17	10,09	29,2	0,396	0,050
0,25	10,09	29,0	0,190	0,073
0,33	10,09	28,9	0,073	0,096
0,50	10,09	28,7	0,029	0,145
0,67	10,09	28,2	0,029	0,191
0,83	10,09	27,9	0,029	0,234
1,00	10,09	27,8	0,015	0,281

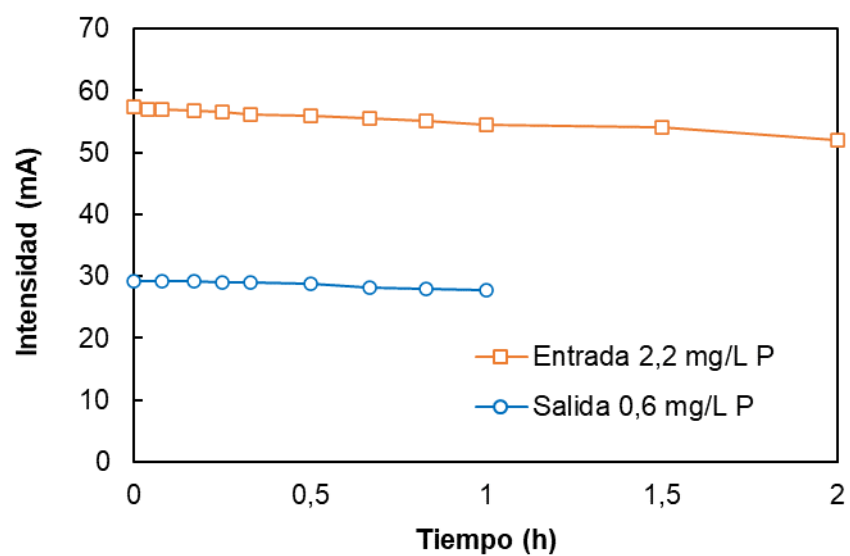


Figura 4.9. Intensidad de corriente eléctrica con muestras de agua a la entrada y salida de la EDAR.

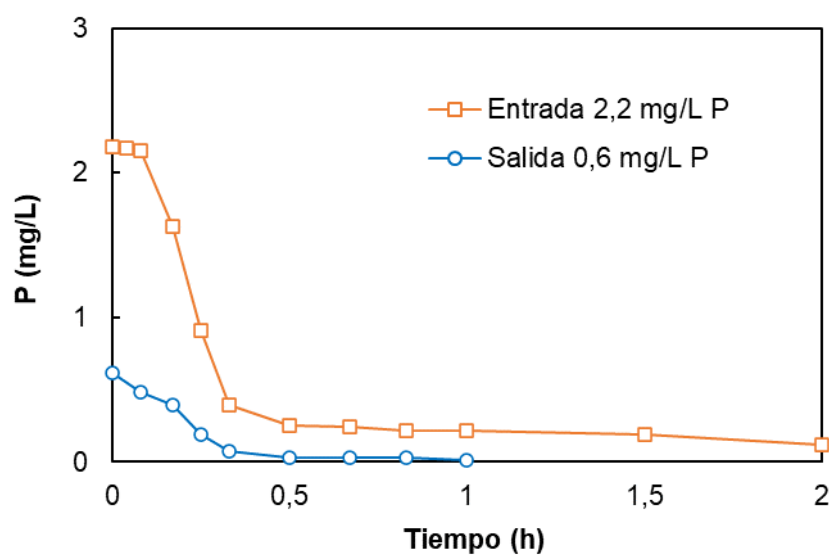


Figura 4.10. Eliminación de fósforo con muestras de agua a la entrada y salida de la EDAR.

4.8. Caracterización del agua residual

El estudio detallado de la precipitación de fosforo por vía electroquímica se ha llevado a cabo con muestras de agua tomadas a la entrada de la EDAR de Nigrán en febrero y marzo de 2020. El agua residual bruta tomada a la entrada de la EDAR se filtró (con un filtro de 0,45 μm) para eliminar la materia particulada en suspensión que pueda interferir en el proceso electroquímico o en la determinación analítica del fósforo. La concentración de fosfato en el agua se aumentó hasta 10 mg/L de P-PO_4^{3-} para tener una concentración fácilmente determinable que permita apreciar el comportamiento del proceso de precipitación electroquímica. Cualquier otro experimento con una concentración superior de fosfato se hizo suplementando el agua con la cantidad de fosfato de potasio necesaria para alcanzar la concentración deseada.

Las muestras de agua se analizaron para tener una idea exacta de los componentes del agua residual y por determinar la influencia de los componentes del agua en el proceso electroquímico. Se ha determinado TOC (siglas en ingles de carbono orgánico total), nitrógeno total (TN) y se ha hecho una determinación de la mayor parte de los elementos químicos por ICP-AES. Los resultados de los análisis se muestran en la Tabla 4.9.

El agua de entrada a la depuradora, en los momentos del muestreo, presenta una concentración de TOC y TN relativamente baja, pero debe tenerse en cuenta que solo se ha determinado la fracción soluble de los contaminantes del agua residual, al haber sido previamente filtrada. El TOC representa la cantidad de carbono unido a un compuesto orgánico y se usa frecuentemente como un indicador no específico de la calidad del agua. Examinando los resultados, se puede concluir que estas muestras de agua contienen cantidades significativas de sodio, potasio, calcio, fósforo, magnesio, y silicio; y cantidades menores de estroncio y zinc. La diferencia que se observa en la concentración de fósforo en la muestra identificada como EDAR 1, suplementada hasta 10 mg/L de P-PO_4^{3-} , es debido a que el análisis por ICP-AES determina el fósforo total (TP), y por tanto el resultado es ligeramente superior: 12,8 mg/L TP.

Tabla 4.9. Análisis de agua de entrada a la EDAR.

Parámetro	Unidades	Límite de cuantificación	EDAR 1*	EDAR 2
TOC	mg/L	-	3,47	11,53
TN	mg/L	-	44,75	17,87
Ag	mg/L	0,1	< 0,1	< 0,1
Al	mg/L	1	< 1	< 1
As	mg/L	0,5	< 0,5	< 0,5
B	mg/L	0,2	< 0,2	< 0,2
Ba	mg/L	0,05	< 0,05	< 0,05
Be	mg/L	0,2	< 0,2	< 0,2
Bi	mg/L	0,5	< 0,5	< 0,5
Ca	mg/L	0,1	22,0	20,6
Cd	mg/L	0,1	< 0,1	< 0,1
Co	mg/L	0,1	< 0,1	< 0,1
Cr	mg/L	0,1	< 0,1	< 0,1
Cu	mg/L	0,1	< 0,1	< 0,1
Fe	mg/L	0,1	< 0,1	< 0,1
Hg	µg/L	< 0,4	< 0,4	< 0,4
K	mg/L	0,1	24,1	7,03
Li	mg/L	0,01	< 0,01	< 0,01
Mg	mg/L	0,05	10,8	4,46
Mn	mg/L	0,01	0,03	< 0,01
Mo	mg/L	0,1	< 0,1	< 0,1
Na	mg/L	1	79,7	33,6
Ni	mg/L	0,1	< 0,1	< 0,1
P	mg/L	1	12,8	1,08
Pb	mg/L	0,2	< 0,2	< 0,2
Rb	mg/L	1	< 1	< 1
Se	mg/L	1	< 1	< 1
Si	mg/L	0,5	5,78	3,57
Sn	mg/L	1,5	< 1,5	< 1,5
Sr	mg/L	0,01	0,25	0,19
Te	mg/L	1	< 1	< 1
Tl	mg/L	1	< 1	< 1
V	mg/L	0,1	< 0,1	< 0,1
Zn	mg/L	0,05	0,13	0,07

*Suplementada con fosfato: 10 mg/L P-PO₄³⁻.

4.9. Comportamiento relativo de los ánodos de hierro y aluminio

Se va a determinar la capacidad del proceso de precipitación electroquímica para eliminar fosfato del agua residual tomada a la entrada de la EDAR de Nigrán. El agua residual bruta se filtra y se ajusta su concentración con fosfato de potasio a: 10, 50 y 100 mg/L de $P-PO_4^{3-}$. Los experimentos se han realizado en una celda electroquímica de 1 L usando acero inoxidable 316 como cátodo. En el ánodo, se ha empleado hierro o aluminio con el objetivo de determinar la eficacia relativa de estos materiales como electrodo. La fuente de alimentación suministra una diferencia de potencial constante de 10 V. Durante los experimentos, se sigue la evolución de la intensidad de corriente eléctrica y la concentración de fosfato en el agua. Se establece que los experimentos deben de ser conducidos hasta alcanzar un mínimo de un 90% de eliminación de fosfato.

La Tabla 4.10 y Tabla 4.11. Eliminación de fosfato con ánodos de hierro. muestran los resultados de eliminación de fosfato para tres muestras de agua con 10, 50 y 100 mg/L de $P-PO_4^{3-}$ empleando ánodos de hierro y aluminio. Como se puede ver en Figura 4.11, la intensidad de corriente eléctrica es mayor en los experimentos con mayor concentración de fosfato, que corresponden con aquellas muestras de agua que presentan una conductividad eléctrica mayor. La intensidad de corriente disminuye monótonamente a lo largo del experimento debido a la disminución de la concentración de iones por la precipitación de fosfato, además del aumento de pH inducido por la electrolisis del agua. Es de destacar que el uso de electrodos de aluminio resulta en un perfil de intensidad de corriente muy similar al obtenido con electrodos de hierro, pero los valores registrados con Al son siempre ligeramente más bajos. Esta diferencia en la intensidad de corriente eléctrica tiene un efecto en el consumo eléctrico, pero también en la eliminación de fosfato.

Como se puede observar en la Figura 4.12, la eliminación de fosfato es siempre más rápida y eficaz con el electrodo de hierro que con el electrodo de aluminio, para las tres concentraciones ensayadas: 10, 50 y 100 mg/L de $P-PO_4^{3-}$. Esto pone de manifiesto que el electrodo de hierro libera iones Fe^{3+} a la disolución con mayor eficacia, reaccionando con el fosfato y formando el precipitado correspondiente, además de un posible menor consumo del hierro en otras reacciones paralelas con otros componentes del agua residual. Los resultados de la Figura 4.12 muestran que la eliminación de fosfato es prácticamente completa en 1 h para la muestra a 10 mg/L de $P-PO_4^{3-}$, 2 h para 50 mg/L y 4 h para 100 mg/L. En las mismas condiciones, los resultados para el ánodo de aluminio solo alcanzan un 80-90% de eliminación.

Tabla 4.10. Eliminación de fosfato con ánodos aluminio.

Aluminio 10 mg/L P		pH		CE (μS/cm)
		Inicial	7,22	719
		Final	8,52	678
Time (h)	Intensidad (mA)	P-PO ₄ ³⁻ (mg/L)	P eliminado (%)	Consumo (Wh)
0	68,0	10,32	0	0
0,25	67,3	6,16	40,3	0,170
0,5	66,5	2,93	71,6	0,339
0,75	65,5	1,56	84,8	0,505
1	64,2	0,60	94,2	0,668
1,5	61,4	0,31	97,0	0,984
2	60,3	0,23	97,8	1,291

Aluminio 50 mg/L P		pH		CE (μS/cm)
		Inicial	7,17	766
		Final	9,08	630
Time (h)	Intensidad (mA)	P-PO ₄ ³⁻ (mg/L)	P eliminado (%)	Consumo (Wh)
0	78,6	50,20	0	0
0,25	78,6	41,92	16,5	0,199
0,5	77,4	34,27	31,7	0,396
0,75	75,7	28,05	44,1	0,589
1	73,7	21,24	57,7	0,778
1,5	70,4	10,67	78,7	1,142
2	67,6	5,32	89,4	1,491
2,5	63,5	2,84	94,4	1,822
3	62,0	1,66	96,7	2,140
3,5	60,8	1,03	98,0	2,450
4	59,7	0,86	98,3	2,755

Tabla 4.10. Eliminación de fosfato con ánodos de aluminio (continuación).

Aluminio 100 mg/L P		pH		CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
		Inicial	6,84	931
		Final	9,77	720
Time (h)	Intensidad (mA)	P- PO_4^{3-} (mg/L)	P eliminado (%)	Consumo (Wh)
0	93,0	100,09	0	0
0,25	92,4	89,36	10,7	0,233
0,5	90,6	81,12	19,0	0,463
0,75	88,8	73,70	26,4	0,689
1	87,3	61,37	38,7	0,910
1,5	84,2	43,50	56,5	1,342
2	80,0	31,51	68,5	1,755
2,5	77,1	24,97	75,1	2,150
3	74,9	20,85	79,2	2,532
3,5	71,2	18,52	81,5	2,899
4	70,0	16,55	83,5	3,255
4,5	66,2	14,47	85,5	3,597
5	65,1	11,89	88,1	3,927
5,5	64,0	10,06	90,0	4,252
6	62,5	8,61	91,4	4,570
6,5	61,5	7,25	92,8	4,882
7	60,0	6,13	93,9	5,188
7,5	58,7	5,70	94,3	5,486
8	57,8	4,98	95,0	5,779

Tabla 4.11. Eliminación de fosfato con ánodos de hierro.

Hierro 10 mg/L P		pH		CE (μS/cm)
		Inicial	7,22	719
		Final	8,52	644
Time (h)	Intensidad (mA)	P-PO ₄ ³⁻ (mg/L)	P eliminado (%)	Consumo (Wh)
0	73,5	10,32	0	0
0,25	72,6	2,97	71,2	0,184
0,5	71,2	0,55	94,7	0,365
0,75	70,4	0,21	97,9	0,543
1	69,4	0,09	99,1	0,719
1,5	65,8	0,06	99,4	1,059
2	63,7	0,03	99,7	1,386

Hierro 50 mg/L P		pH		CE (μS/cm)
		Inicial	7,17	766
		Final	10,01	623
Time (h)	Intensidad (mA)	P-PO ₄ ³⁻ (mg/L)	P eliminado (%)	Consumo (Wh)
0	83,3	50,20	0	0
0,25	82,9	39,78	20,8	0,210
0,5	80,8	30,10	40,0	0,417
0,75	78,8	20,97	58,2	0,619
1	76,5	11,99	76,1	0,816
1,5	72,3	1,85	96,3	1,192
2	70,8	0,40	99,2	1,554
2,5	67,4	0,23	99,5	1,904
3	66,5	0,08	99,8	2,243
3,5	64,8	0,06	99,9	2,575
4	63,1	0,05	99,9	2,898

Tabla 4.121. Eliminación de fosfato con ánodos de hierro (continuación).

Hierro 100 mg/L P		pH		CE (μS/cm)
		Inicial	6,84	931
		Final	11,1	729
Time (h)	Intensidad (mA)	P-PO ₄ ³⁻ (mg/L)	P eliminado (%)	Consumo (Wh)
0	96,0	100,09	0	0
0,25	95,2	80,63	19,4	0,240
0,5	93,6	69,80	30,3	0,477
0,75	91,7	58,86	41,2	0,710
1	90,0	45,39	54,7	0,938
1,5	85,7	29,71	70,3	1,380
2	79,2	20,23	79,8	1,794
2,5	76,5	10,27	89,7	2,185
3	74,2	5,21	94,8	2,564
3,5	70,6	2,91	97,1	2,928
4	69,9	1,59	98,4	3,281
4,5	66,2	0,89	99,1	3,623
5	65,4	0,77	99,2	3,953
5,5	64,5	0,55	99,4	4,280
6	64,2	0,46	99,5	4,603
6,5	63,7	0,40	99,6	4,925
7	63,3	0,29	99,7	5,244
7,5	63,0	0,23	99,8	5,561
8	62,8	0,17	99,8	5,877

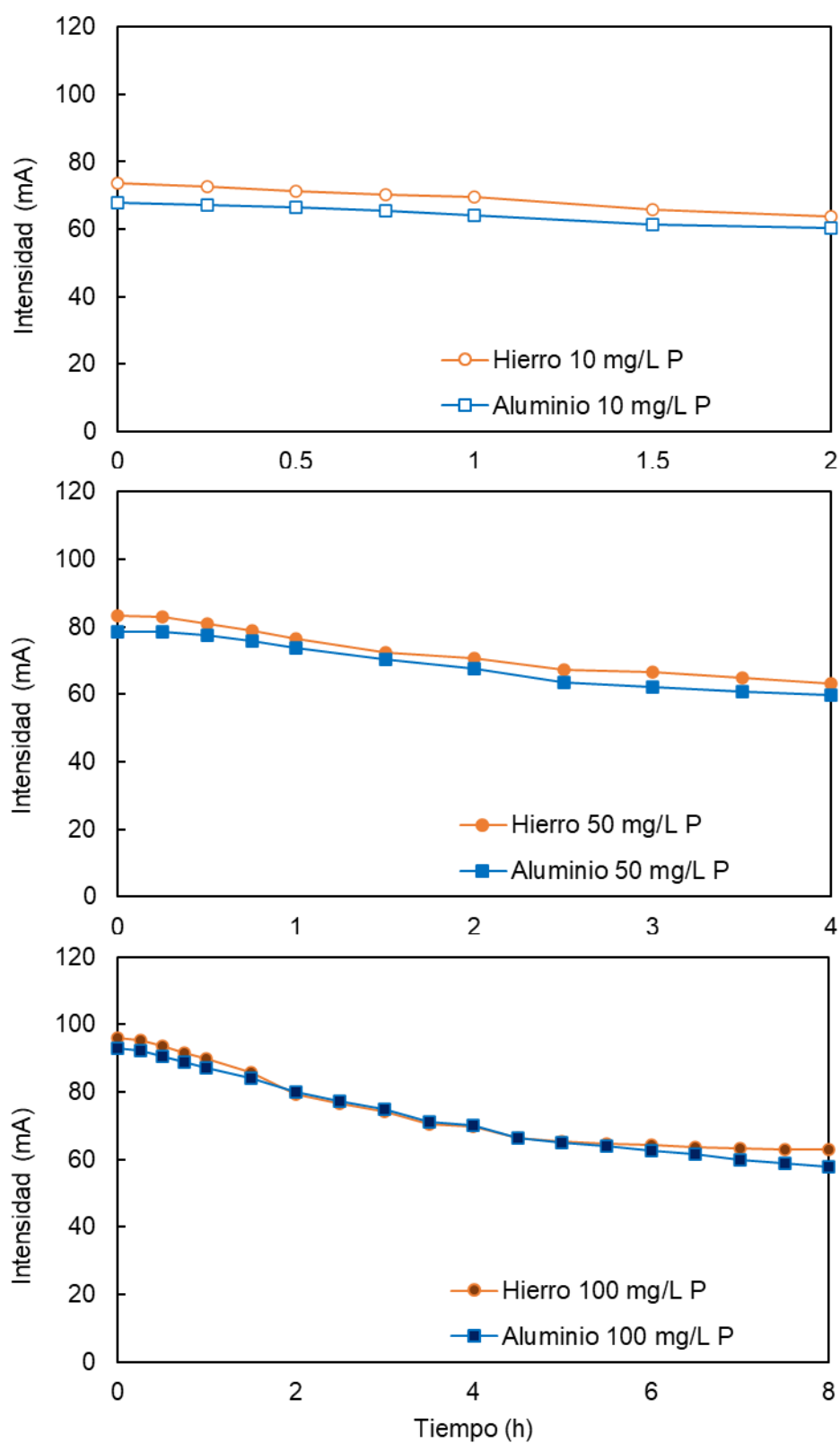


Figura 4.11. Intensidad de corriente eléctrica con ánodos de hierro y aluminio.

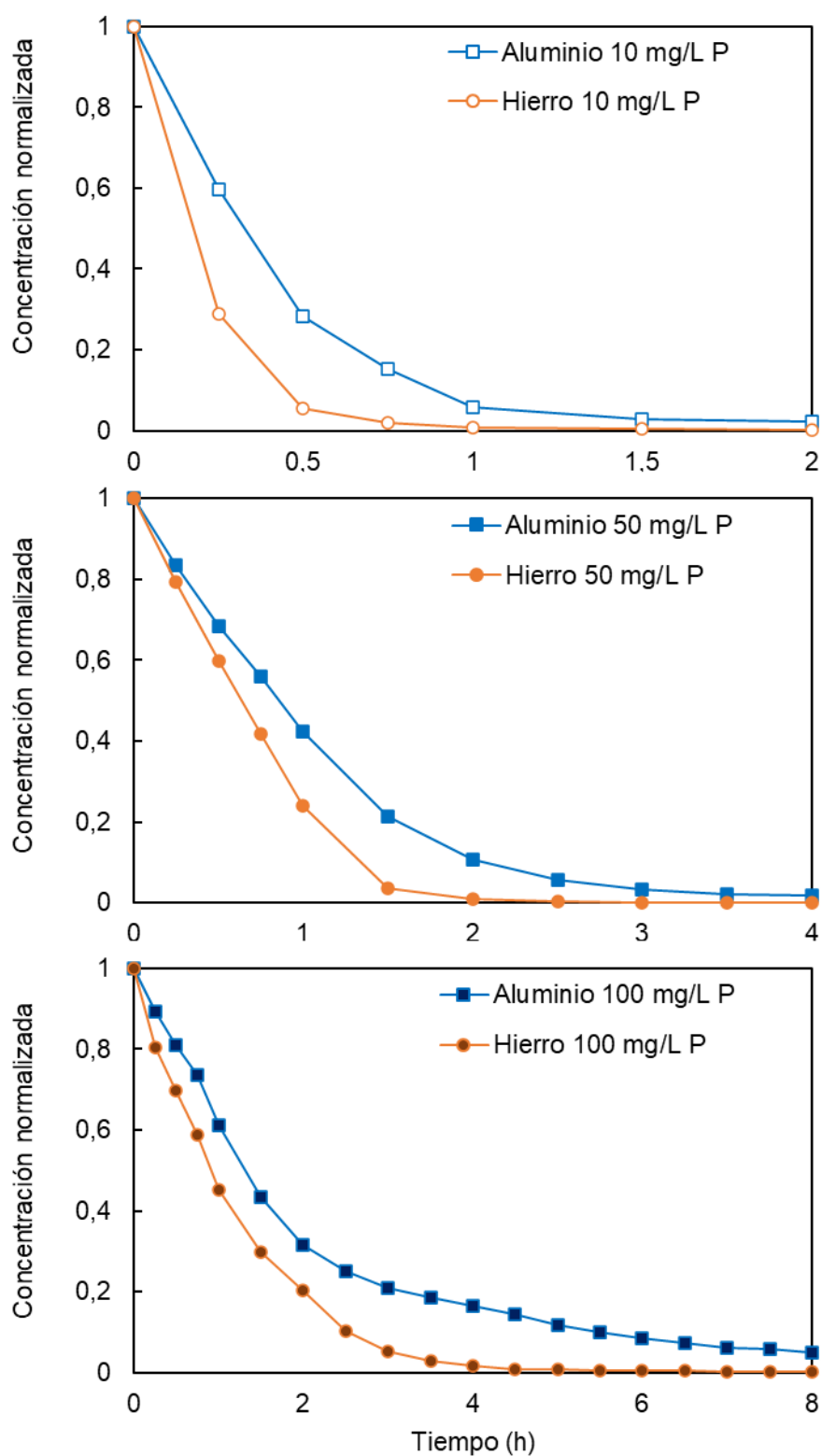


Figura 4.12. Eliminación de fósforo con ánodos de hierro y aluminio.

Los resultados de eliminación de fosfato en la Tabla 4.10 y Tabla 4.11. Eliminación de fosfato con ánodos de hierro. y la Figura 4.12 ponen de manifiesto que la velocidad de eliminación y la eficacia del proceso están muy relacionadas con la conductividad eléctrica de la muestra de agua. A mayor conductividad eléctrica, mayor es la intensidad de corriente y el intercambio de electrones sobre los electrodos, lo que da lugar a una mayor extensión de las reacciones redox: entre ellas se pueden citar la generación de iones Fe^{3+} o Al^{3+} , y la electrolisis del agua.

La Tabla 4.12 muestra el conjunto completo de experimentos realizados con ánodos de hierro o aluminio con diversas muestras de agua con diferente conductividad eléctrica. Los experimentos fueron conducidos hasta una eliminación mínima de fosfato del 90%, siempre y cuando esa eliminación se alcance en menos de 4 h para las muestras con 50 mg/L de P-PO_4^{3-} y 8 h para 100 mg/L de P-PO_4^{3-} . En esta tabla debe prestarse atención a la velocidad de eliminación inicial y al consumo eléctrico asociado al proceso electroquímico.

La Figura 4.13 muestra la velocidad inicial de eliminación de fosfato frente a la conductividad eléctrica de la disolución. La velocidad inicial de eliminación de fosfato se calcula como la pendiente a la curva a tiempo cero en la Figura 4.12. Los resultados de la Figura 4.13 muestran claramente que un aumento de conductividad eléctrica resulta en un aumento de la velocidad de eliminación de fosfato. Para cada valor de la conductividad eléctrica, el electrodo de hierro (circulo naranja) presenta mayor velocidad de eliminación que el electrodo de aluminio (cuadrado azul).

Tabla 4.12. Resumen experimentos ánodos de hierro y aluminio.

Ánodo	P-PO_4^{3-} (mg/L)	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Velocidad inicial de eliminación (mg/h)	Tiempo (h)	P eliminado (%)	Consumo eléctrico (Wh)	Consumo específico (Wh/mg)
Aluminio	10	719	14,78	1	94,21	0,67	0,071
Aluminio	10	716	13,97	0,83	90,51	0,48	0,053
Aluminio	10	324	10,45	1,5	92,62	0,41	0,045
Hierro	10	719	19,53	0,5	94,65	0,36	0,039
Hierro	10	324	16,48	0,75	95,15	0,24	0,025
Aluminio	50	766	31,85	2,5	94,35	1,82	0,039
Aluminio	50	418	19,25	4	86,90	1,30	0,030
Hierro	50	766	40,19	1,5	96,31	1,19	0,025
Hierro	50	400	18,94	3,5	92,31	1,29	0,028
Aluminio	100	931	37,95	6	91,39	4,57	0,050
Aluminio	100	802	34,37	7,5	91,16	4,63	0,051
Hierro	100	931	60,58	3	94,79	2,56	0,027
Hierro	100	533	36,02	8	84,93	3,32	0,039

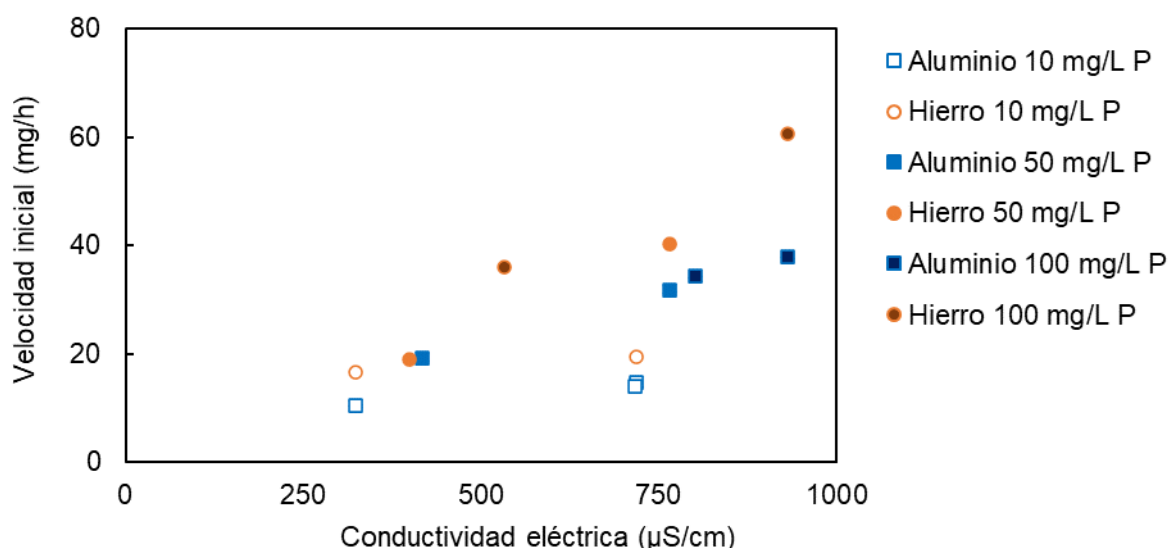


Figura 4.13. Velocidad inicial de eliminación de fosfato frente a la conductividad eléctrica de la muestra de agua tratada.

El consumo eléctrico es otro de los factores fundamentales a la hora de determinar cuáles son las condiciones óptimas para la precipitación electroquímica. Aunque un aumento de la conductividad eléctrica mejore la velocidad de eliminación de fosfato, también resulta en un aumento del consumo eléctrico durante el experimento. Así, se puede ver en la Tabla 4.12 que, a mayor concentración de fosfato y mayor conductividad eléctrica en la muestra de agua, se requiere un mayor tiempo de tratamiento para alcanzar el 90% de eliminación y se registra un consumo eléctrico mayor. Este consumo eléctrico mayor es debido a que se necesita generar más iones Fe^{3+} o Al^{3+} para eliminar cantidades crecientes de fosfato, pero también aumenta el consumo por la mayor extensión de otras reacciones electroquímicas paralelas, como es, por ejemplo, la electrolisis del agua.

En resumen, se puede afirmar que es necesario una conductividad eléctrica alta para conseguir una eliminación rápida de fosfato, pero a costa de obtener un consumo eléctrico mayor. La solución óptima debería determinarse para cada caso considerando la diferencia de potencial, intensidad de corriente y tiempo de tratamiento necesario para una eliminación completa de fosfato, de modo que el consumo eléctrico se mantenga en unos valores suficientemente bajos.

La Tabla 4.12 incluye el consumo eléctrico necesario para eliminar 1 mg de fósforo (en forma de fosfato) para cada uno de los experimentos. Este consumo específico permite determinar la eficacia de cada tratamiento, especialmente en lo que se refiere al material de electrodo. Tal y como se puede ver en la Figura 4.14, el comportamiento de los ánodos de hierro para cada muestra de agua residual, siempre dan lugar a un menor consumo específico cuando se comparan con los ánodos de aluminio.

Como conclusión, se puede afirmar, que los ánodos de hierro presentan un mejor comportamiento en la eliminación de fosfato en todas las muestras de agua ensayadas. Los ánodos de hierro resultan en una eliminación más rápida y eficaz, con un consumo eléctrico menor. Como ventaja adicional, se puede citar que el Fe^{3+} tiene un impacto en el medio ambiente menor que el Al^{3+} , especialmente para organismos acuáticos, por lo que los ánodos de hierro resultan ser la mejor alternativa en cuanto a eficacia, coste e impacto ambiental.

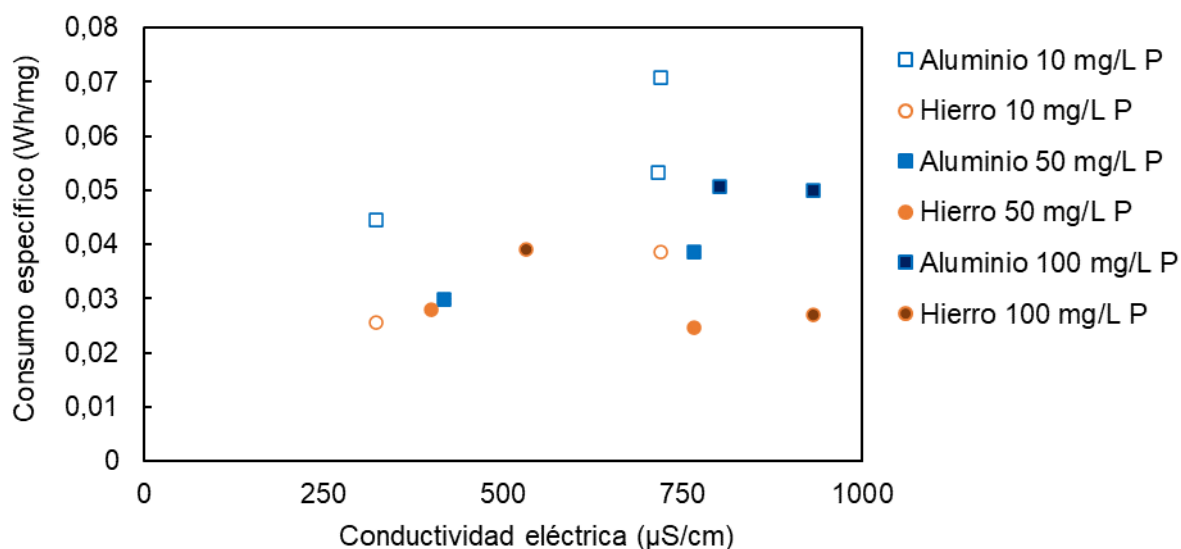


Figura 4.14. Consumo específico con respecto a la conductividad.

4.10. Eliminación de fosfato en flujo continuo

Se ha estudiado la eliminación en continuo de fosfato en la celda electroquímica de 1 L, aplicando una diferencia de potencial constante de 10 V con un ánodo de hierro y un cátodo de acero inoxidable 316. La concentración inicial de fosfato es de 50 mg/L de P-PO_4^{3-} y el experimento se conduce a caudal constante de 0,33 L/h. El experimento se conduce hasta alcanzar el estado estacionario cuando la concentración de fosfato dentro del reactor y en la corriente de salida alcanza un valor constante. En ese momento se aumenta el caudal de alimentación a la celda electroquímica y se espera a alcanzar la situación de estado estacionario antes de aumentar el caudal de nuevo. El experimento duró 12 h y se llegó a un caudal de 1.33 L/h. Los caudales empleados corresponden con un intervalo de tiempo medio de residencia de $3 - 0.75 \text{ h}^{-1}$.

La Tabla 4.13 muestra la evolución del caudal, intensidad de corriente eléctrica y concentración de fosfato a la salida en el experimento con flujo continuo. Sabiendo que la diferencia de potencial es constante, 10 V, se calcula el consumo eléctrico acumulado a lo largo de todo el experimento.

Tabla 4.13. Precipitación electroquímica de fosfato con ánodo de hierro en flujo continuo.

Tiempo (h)	Caudal (L/h)	Intensidad (mA)	P a la salida (mg/L)	Consumo eléctrico (Wh)
0	0,33	62,4	49,69	0
0,25	0,33	61,6	41,66	0,155
0,5	0,33	61,4	33,27	0,309
0,75	0,33	61,7	27,95	0,463
1	0,33	61,2	20,50	0,616
1,5	0,33	60,7	13,73	0,921
2	0,33	61,8	10,70	1,228
2,5	0,33	60,5	9,66	1,535
3	0,33	60,7	8,30	1,839
3,5	0,33	60,7	7,52	2,144
4	0,33	60,6	5,34	2,449
4,5	0,33	60,7	4,36	2,753
5	0,67	61,2	4,14	3,059
5,5	0,67	62,1	9,91	3,368
6	0,67	60,7	11,97	3,675
6,5	0,67	61,3	13,39	3,981
7	0,67	60,7	13,76	4,287
7,5	1,00	60,9	14,03	4,591
8	1,00	61,7	19,26	4,897
8,5	1,00	62,4	22,01	5,208
9	1,00	62,2	22,75	5,520
9,5	1,00	62,1	23,24	5,831
10	1,33	61,8	23,85	6,141
10,5	1,33	62,8	28,51	6,453
11	1,33	62,7	30,19	6,767
11,5	1,33	62,5	30,35	7,081
12	1,33	62,7	30,65	7,394

La intensidad de corriente eléctrica se ha mantenido casi constante a lo largo de todo el experimento indicando que la conductividad eléctrica de la disolución dentro de la celda electroquímica se mantiene constante (Figura 4.15). El consumo eléctrico acumulado crece monótonamente a lo largo de todo el experimento al registrarse una intensidad de corriente constante.

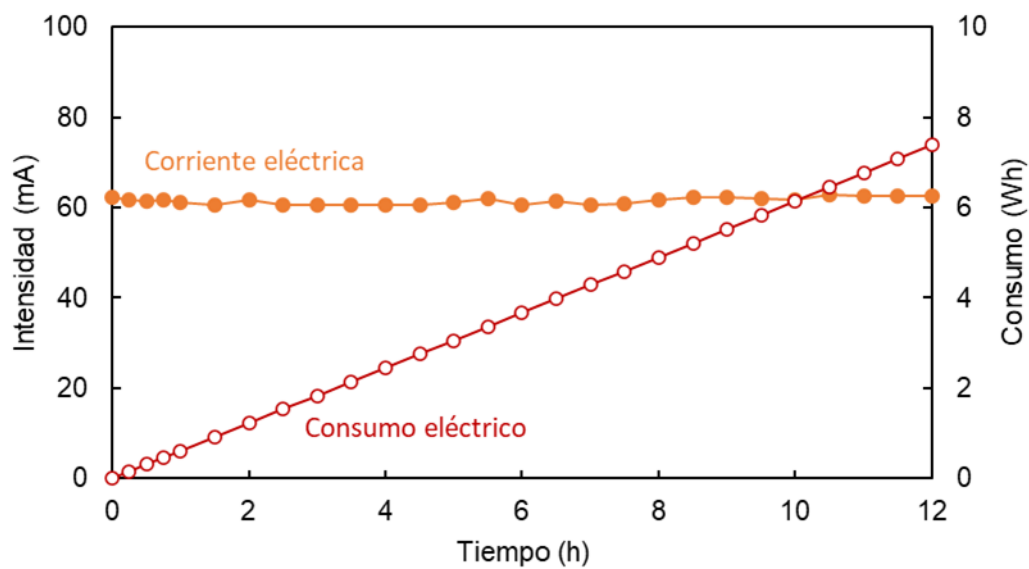


Figura 4.15. Intensidad de corriente y consumo eléctricos en la precipitación electroquímica de fosfato con flujo continuo.

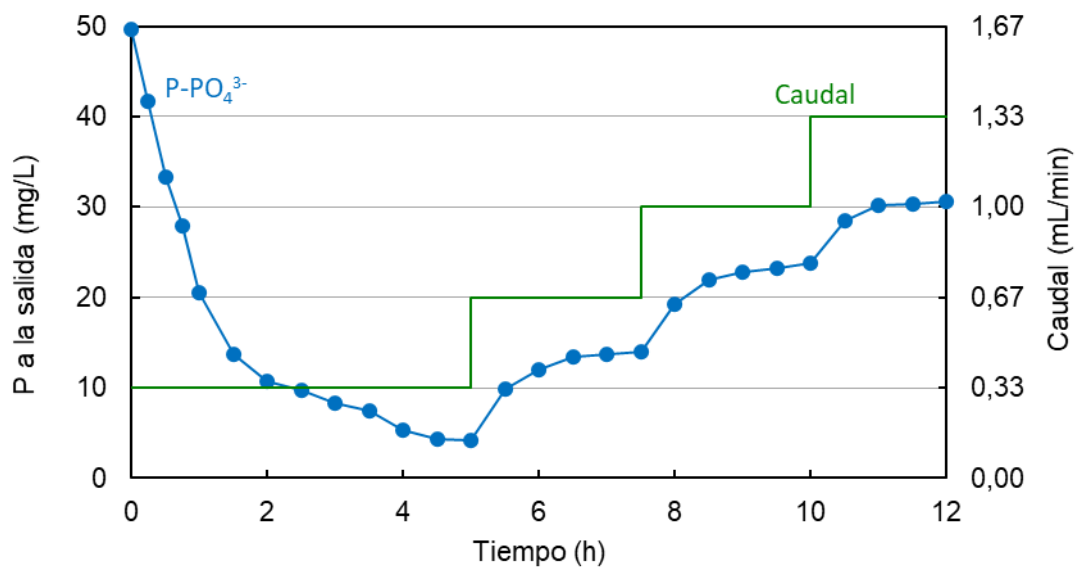


Figura 4.16. Caudal y concentración de fosfato en la corriente de salida en la precipitación electroquímica de fosfato con flujo continuo.

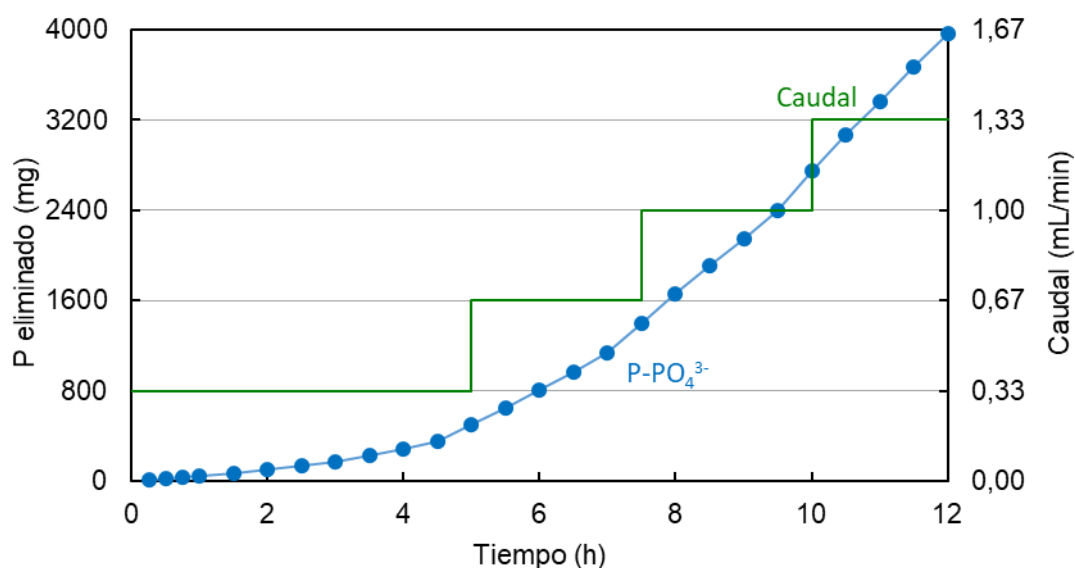


Figura 4.17. Fósforo eliminado en la precipitación electroquímica de fosfato con flujo continuo.

La Figura 4.16 muestra el perfil de la concentración de fosfato que disminuye de forma constante desde el valor inicial, 49.7 mg/L de P-PO_4^{3-} , hasta 4 mg/L en 5 horas de proceso. Esto corresponde con una disminución de la concentración entre la entrada y la salida del 90%. En ese momento se aumenta el flujo de alimentación a la celda a 0.67 L/h, observándose un aumento de la concentración de fosfato a la salida hasta alcanzar el nuevo estado estacionario: ~13,5 mg/L. Este proceso se repitió a las 7 horas aumentando el caudal hasta 1 L/h, y a las 10 h, subiendo el caudal a 1,33 L/h. La concentración final de fosfato a la salida fue de ~30 mg/L de P-PO_4^{3-} . Los resultados mostrados en la Figura 4.16 demuestran que el sistema de precipitación electroquímica ensayado tiene capacidad para tratar el efluente y eliminar el fosfato. Un aumento del caudal se traduce también en un aumento de la eliminación de fosfato (Figura 4.17) a pesar de que la concentración de fosfato a la salida aumente.

Si se desea una eliminación completa de fosfato se debe emplear un tiempo de residencia bajo para permitir que se complete la eliminación. En el escalado de este sistema se podría considerar el aumentar la superficie de los electrodos de modo que se pueda aumentar el aporte de iones Fe^{3+} a la disolución permitiendo disminuir el tiempo medio de residencia en el reactor.

El consumo eléctrico asociado a este proceso se muestra en la Figura 4.18. El consumo específico (consumo por unidad de masa de fósforo eliminado) disminuye a lo largo del experimento, y un aumento del caudal resulta en una ligera disminución de este consumo específico hasta un valor en torno a 1 Wh/g de fósforo eliminado. Si se considera el consumo específico acumulado, se puede observar en la Figura 4.18 que este disminuye monótonamente confirmando que el sistema ha sido más eficaz a caudales altos (1-1,33 L/h), probablemente debido a la mayor disponibilidad de fosfato en la celda al registrarse concentraciones mayores, entre 20-30 mg/L de P-PO_4^{3-} .

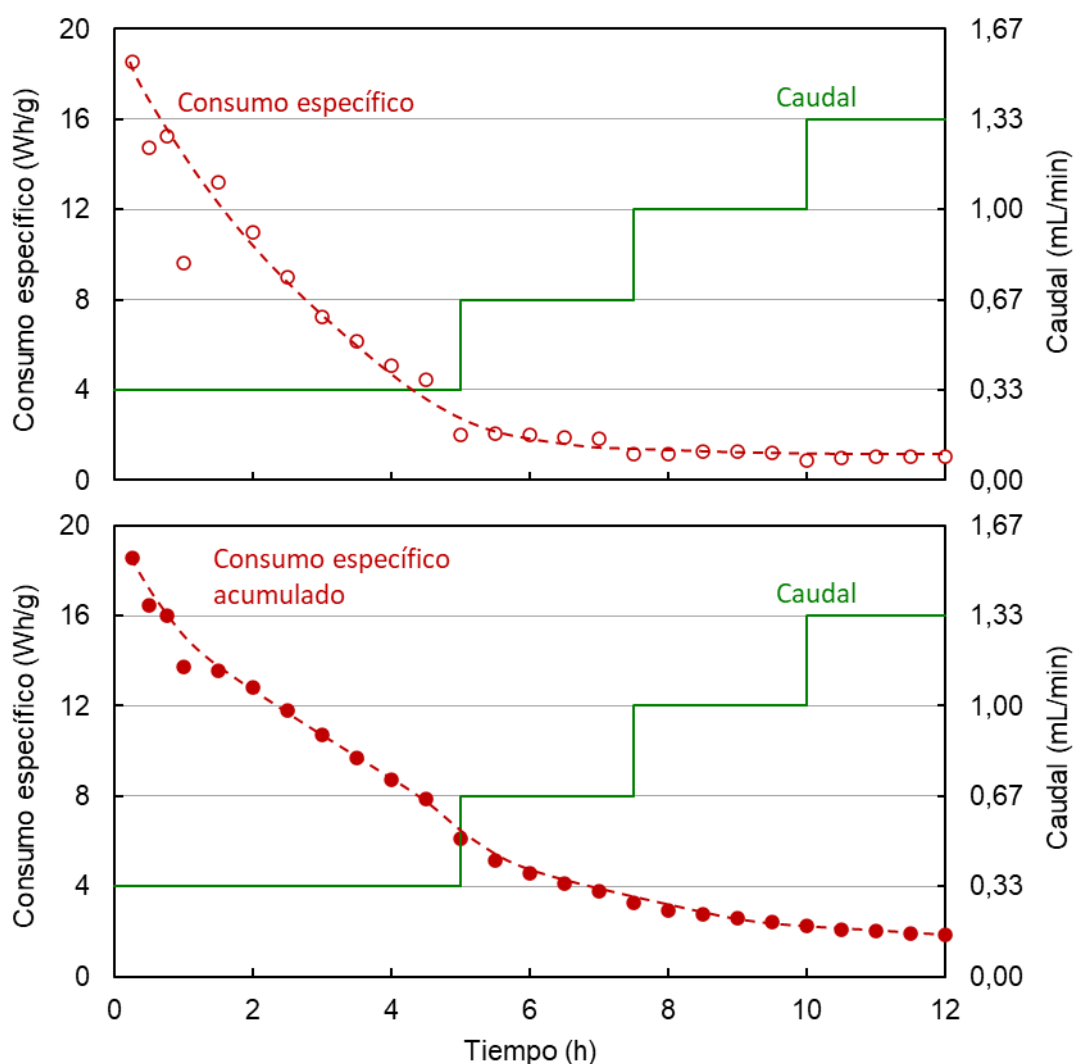


Figura 4.18. Consumo eléctrico por unidad de masa de fósforo eliminado (valores puntuales y acumulados) en la precipitación electroquímica de fosfato con flujo continuo.

4.11. Resumen y conclusiones

El tratamiento electroquímico para la eliminación de fosfato en aguas y aguas residuales es técnicamente viable pudiendo alcanzarse eliminaciones superiores al 90% en tiempos de tratamiento y con consumos adecuados para una aplicación a gran escala. Los resultados de este estudio han demostrado que la eliminación de fosfato depende de la conductividad eléctrica del agua a tratar, el uso de ánodos de hierro da lugar a una eliminación más rápida y eficaz que con ánodos de aluminio, y la calidad del agua no se ve alterada significativamente tras el tratamiento en términos de pH, conductividad eléctrica y contenido en metales.

4.12. Bibliografía

- Chen, H., Zhao, L., & Yu, F. (2019). Electrochemical removal of phosphorus from water: Technology and strategies. *Analyst*, 144(24), 7245-7258.
- Gorni-Pinkesfeld, O., Shemer, H., Hasson, D., & Semiat, R. (2013). Electrochemical removal of phosphate ions from treated wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(38), 13795-13800.
- Govindan, K., Bakshi, S., & Li, R. (2021). Electrochemical precipitation for phosphorus removal from wastewater: Mechanisms and optimization. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 105678.
- Kumar, A., & Sharma, R. (2021). Electrochemical methods for phosphorus removal from wastewater: A comprehensive review. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 56(4), 345-356.
- Ren, Y., Zheng, W., Duan, X., Goswami, N., & Liu, Y. (2022). Recent advances in electrochemical removal and recovery of phosphorus from water: A review. *Environmental Functional Materials*, 1(1), 10-20.
- Sultana, R., Kékedy-Nagy, L., Daneshpour, R., & Greenlee, L. F. (2022). Electrochemical recovery of phosphate from synthetic wastewater with enhanced salinity. *Electrochimica Acta*, 426, 140848.
- Vasudevan, S., & Oturan, M. A. (2018). Electrochemical methods for phosphorus removal from water: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 16(1), 1-19.
- Zhang, Y., Wang, X., & Li, J. (2019). Advances in electrochemical technologies for phosphorus removal from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 365, 637-648.

5. PRECIPITACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FOSFATO EN EDAR CON ELECTRODO DE HIERRO

5.1. Características de la EDAR

Se ha realizado un estudio de la precipitación electroquímica de fosfato en un sistema en continuo, empleando agua residual muestreada a la entrada de una EDAR.

La EDAR fue diseñada para 70 000 hab-eq (habitantes equivalentes) y permite tratar un caudal medio de 20 000 m³/día (Figura 5.1). La planta consta de un pretratamiento con una cuchara bivalva para retirar sólidos grandes, seguido de un tamiz y un desarenador-desengrasador. A continuación, se emplean dos decantadores primarios donde se separan sólidos por sedimentación sin adición de reactivos. En el tratamiento secundario se emplean dos biorreactores de lodos activos que operan en paralelo. Los biorreactores secundarios tienen una zona anóxica, seguida de una zona aireada aerobia, para favorecer la eliminación de nitrógeno por nitrificación-desnitrificación, además de eliminar la carga orgánica biodegradable. El agua del tratamiento secundario se decanta y clarifica en dos sedimentadores y antes de ser vertida al mar se desinfecta con lámparas ultravioleta. Los lodos separados en los decantadores secundarios se recirculan a los biorreactores y el exceso de lodos se concentra con un tambor de espesado y se almacena hasta gestión externa. El fósforo se elimina por precipitación química añadiendo una sal de Fe³⁺ a la corriente de recirculación al biorreactor, eliminándose el precipitado de fosfato en los decantadores secundarios junto con el lodo.

En este estudio se pretende determinar la capacidad de la precipitación electroquímica para la eliminación de fosfato, empleando agua de la EDAR, de modo que los resultados permitan determinar si el sistema electroquímico puede ser implementado directamente en una EDAR (Barhoumi et al., 2016).

Con este objetivo se ha hecho una caracterización de las corrientes de agua en la EDAR para conocer su carga contaminante y su contenido en fósforo y fosfato.

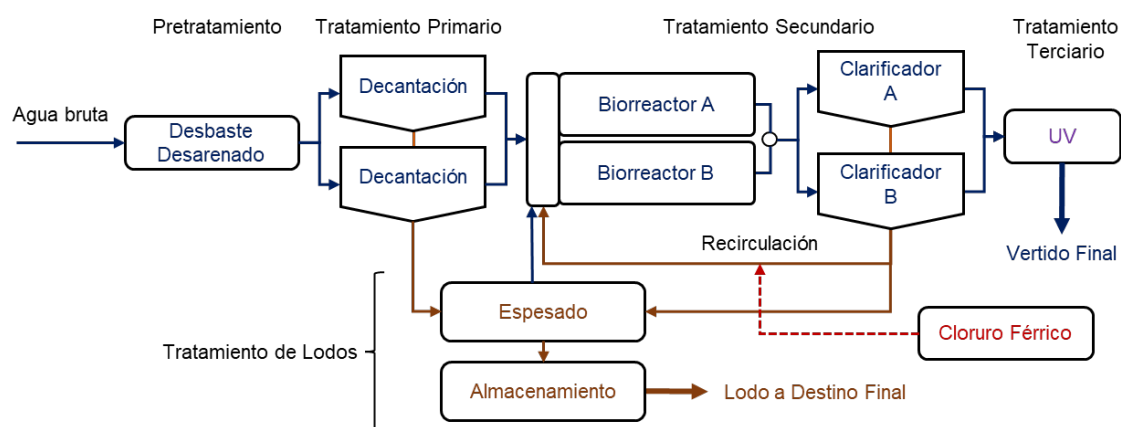


Figura 5.1. Esquema de proceso de la EDAR y vista aérea de la EDAR de este estudio.

5.2. Condiciones experimentales

Los experimentos fueron realizados en una celda electroquímica con un volumen de 1 L, usando un ánodo de hierro y un cátodo de acero inoxidable 316. La superficie útil de cada electrodo es de $9,8 \times 10 = 98 \text{ cm}^2$. La separación entre el ánodo y el cátodo es de 9.8 cm. Una fuente de alimentación suministra una diferencia de potencial constante de 10 V a los electrodos. Se emplean dos multímetros digitales para medir la diferencia de potencial aplicada en los electrodos y la intensidad de corriente que circula por la celda electroquímica (Figura 5.2) (Chen 2017).

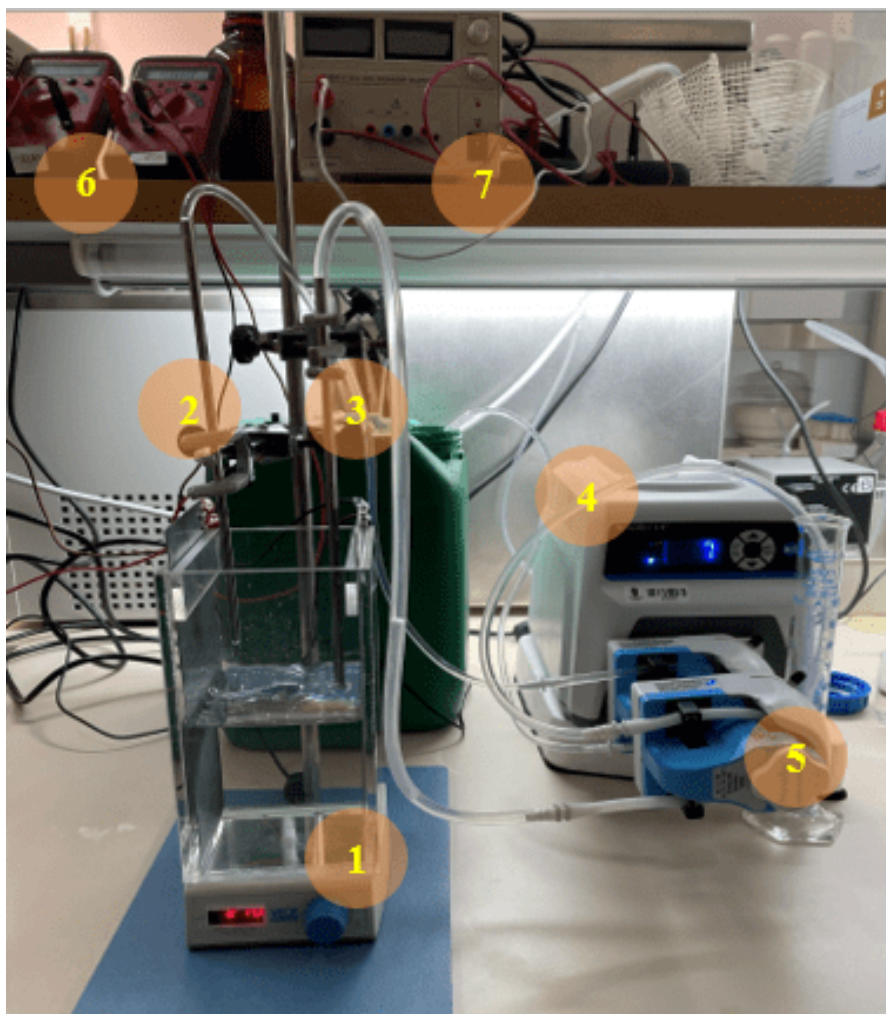


Figura 5.2. Montaje experimental para la precipitación electroquímica. 1) celda electroquímica sobre un agitador magnético, 2) entrada de agua residual, 3) salida de efluente tratado, 4) bomba peristáltica de dos canales, 5) tubos de entrada y salida en los dos cabezales de la bomba, 6) multímetros para la media de diferencia de potencial e intensidad de corriente eléctrica, 7) fuente de alimentación eléctrica.

Para la eliminación de fosfato por precipitación en el proceso electroquímico se emplea agua residual bruta muestreada a la entrada de la EDAR. El agua se filtra a través de un filtro de fibra de vidrio de 1 μm para eliminar partículas en suspensión que puedan interferir en el proceso electroquímico o en la determinación analítica de fosfato. La muestra de agua se suplementa con fosfato de potasio de modo que la concentración inicial de fosfato en todos los experimentos sea de aproximadamente 50 mg/L P-PO_4^{3-} . Para determinar la influencia de la conductividad eléctrica en el proceso electroquímico se ha añadido sulfato de sodio al agua hasta obtener muestras de agua de conductividad eléctrica entre 306 y 1780 $\mu\text{S/cm}$. La celda electroquímica se alimenta con un caudal de 5,5 mL/min y los experimentos se prolongaron durante 2,5 – 3,5 h aproximadamente, hasta alcanzar el estado estacionario en la concentración de fosfato dentro del reactor y en la corriente de salida. La Tabla 5.1 muestra las características del agua residual empleada en los experimentos de precipitación electroquímica.

Tabla 5.1. Características del agua residual empleada en los experimentos.

	pH	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	
EXP1	6,34	306	Agua residual original
EXP2	6,41	1342	Suplementada con Na_2SO_4
EXP3	6,53	1780	Suplementada con Na_2SO_4

Durante los experimentos se registra la diferencia de potencial entre los electrodos ánodo y cátodo, y se mide el caudal que circula por la celda electroquímica recogiendo el efluente a la salida. Se toman muestras periódicas del efluente a la salida para determinar la concentración de fosfato. Esta concentración también corresponde con la concentración dentro de la celda ya que se mantiene completamente mezclada y se comporta como un reactor continuo de mezcla completa.

5.3. Precipitación electroquímica en un sistema con flujo continuo

Se ha estudiado la precipitación electroquímica de fosfato en un sistema de flujo continuo (Lakshmanan et al., 2018). La celda electroquímica se ha alimentado con una corriente de agua residual con diferente conductividad eléctrica para determinar la influencia de este parámetro en el proceso electroquímico. La Tabla 5.2 muestra los resultados de intensidad de corriente eléctrica y concentración de fosfato en el efluente de salida para los tres experimentos realizados, así como la conductividad eléctrica del agua empleada en cada experimento y el caudal que pasa por la celda electroquímica medido a la salida. El experimento 1 se ha llevado a cabo con el agua residual bruta muestreada a la entrada de la EDAR, suplementada con fosfato de potasio para tener una concentración en el efluente de entrada cercano a los 50 mg/L de P-PO_4^{3-} . El agua residual de entrada en los experimentos 2 y 3 se ha suplementado además con sulfato de sodio para aumentar su conductividad eléctrica (Zuo et al., 2019).

Como se puede ver en la Figura 5.3, la intensidad de corriente eléctrica registrada en cada experimento permanece mayormente constante en un intervalo estrecho durante todo el experimento confirmando que la intensidad registrada depende casi exclusivamente de la conductividad eléctrica del agua residual empleada. El experimento 1 con una conductividad eléctrica de 306 $\mu\text{S}/\text{cm}$ presenta la intensidad de corriente más baja, en el intervalo 30-32 mA, mientras que en el experimento 3 se alcanzan los 239-266 con una conductividad eléctrica de 1780 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tabla 5.2. Eliminación de fosfato en agua residual con diferente conductividad eléctrica, en experimentos con flujo continuo.

Tiempo (min)	Exp 1: 306 $\mu\text{S/cm}$ 5,47 mL/min		Exp 2: 1342 $\mu\text{S/cm}$ 5,41 mL/min		Exp 3: 1780 $\mu\text{S/cm}$ 5,48 mL/min	
	I (mA)	P (mg/L)	I (mA)	P (mg/L)	I (mA)	P (mg/L)
0	31,56	46,52	133,3	42,48	239,4	40,54
10	30,87	44,13	132,5	40,24	241,4	34,26
20	30,96	43,61	131,2	36,87	244,5	30,07
30	30,98	40,76	129,9	33,66	247,8	27,52
40	30,88	40,31	130,5	31,86	252,3	25,06
50	30,92	39,12	131,5	31,34	257,3	21,62
60	31,39	38,37	133,6	31,64	259,2	18,40
70	31,58	37,40	134,3	29,10	261,6	15,11
80	31,51	37,55	137,2	27,37	263,5	12,34
90	31,62	37,32	139,1	26,48	264,8	10,62
100	31,69	37,47	142,4	25,88	265,5	9,57
110	31,74	37,02	143,2	24,38	265,9	8,83
120	31,79	36,80	144,6	21,84	266	8,38
130	31,86	36,65	145,1	19,97	266,3	7,63
140	31,99	36,87	145,2	19,37	266,1	7,70
150	32,01	36,50	145,4	18,32	266,2	7,55
160			145,8	18,77		
170			146,1	19,00		
180			146,4	18,70		
190			146,3	18,25		
200			146,1	18,47		
210			146,5	18,47		

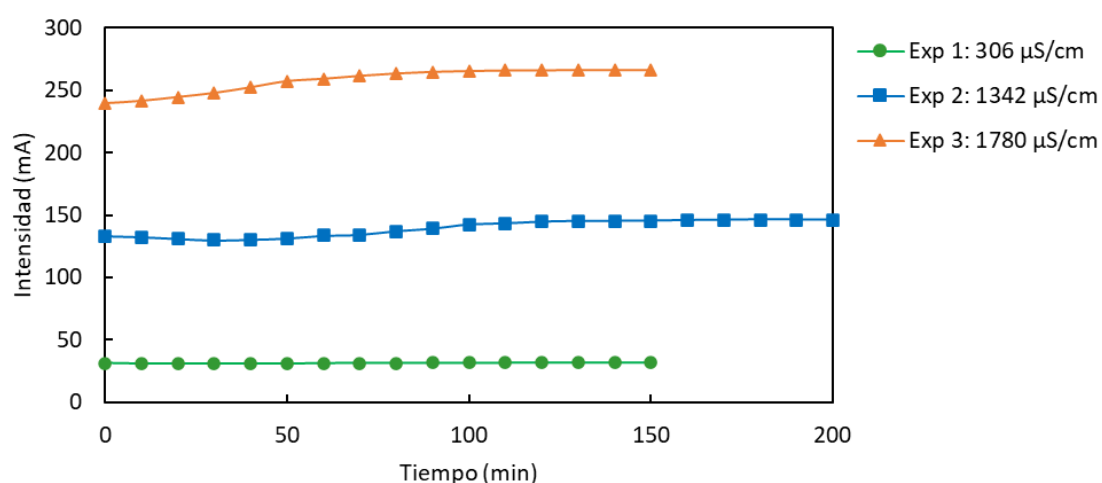


Figura 5.3. Intensidad de corriente eléctrica en la precipitación electroquímica de fosfato.

La concentración de fosfato (P-PO_4^{3-}) cae monótonamente en todos los experimentos a lo largo del tiempo, tendiendo a un perfil horizontal en la Figura 5.4, indicando que se ha alcanzado el estado estacionario. La caída de concentración y el valor de concentración de fosfato en el estado estacionario depende claramente de la conductividad eléctrica del agua residual tratada. Una mayor conductividad eléctrica induce una mayor intensidad de corriente en la celda electroquímica y por tanto una mayor producción de iones Fe^{3+} en el ánodo, lo que explica los perfiles de concentraciones en la Figura 5.4. Además de la disolución del ánodo de hierro, la principal reacción electroquímica que tiene lugar es la electrolisis del agua. En el ánodo se producen iones H^+ y O_2 y en el cátodo iones OH^- y H_2 . Sin embargo, la extensión de las semirreacciones de oxidación y reducción es diferente en ánodo y cátodo. La carga eléctrica que circula por la celda tiene que repartirse en el ánodo entre dos reacciones: la disolución del ánodo de hierro y la oxidación del agua, mientras que, en el cátodo, la principal reacción es la reducción del agua. Así, se va a producir más OH^- que H^+ y como resultado se espera que aumente el pH en el agua tratada en la celda electroquímica. Este efecto será tanto más marcado cuanto mayor sea la conductividad del agua residual y la intensidad de corriente eléctrica. La Figura 5.5 muestra el aumento de pH en el agua residual tratada en el experimento 3 que pasa de pH 6,4 a 11,6.

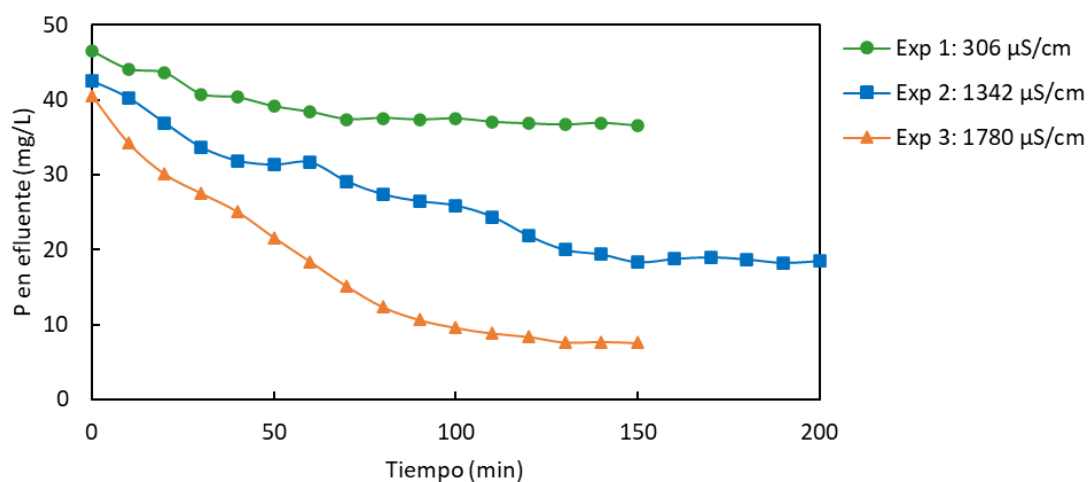


Figura 5.4. Perfil de concentración de fosfato en el efluente de salida.

El consumo eléctrico acumulado a lo largo de los 3 experimentos es prácticamente lineal debido a que se opera a diferencia de potencial constante de 10 V y la intensidad de corriente eléctrica es mayormente constante durante los experimentos. Considerando los valores de intensidad de corriente eléctrica de la Figura 5.3 se puede afirmar que el consumo eléctrico aumentará con la conductividad eléctrica del agua a tratar, como así se puede confirmar en la Figura 5.6. Este resultado era esperado, pero considerando que en el experimento 3 la eliminación de fosfato es mayor que en los otros experimentos,

resulta más interesante determinar el consumo de energía por unidad de masa de fósforo eliminado. Como se puede ver en la Figura 5.7, el consumo eléctrico por unidad de masa es más alto en el experimento 3, seguido del experimento 2 y el experimento 1. Esto indica que un aumento de la conductividad eléctrica da lugar a un aumento de la carga eléctrica invertida en eliminar fosfato, pero también aumenta la carga eléctrica que se invierte en otras reacciones paralelas no deseadas, pero inevitables, como es la electrolisis del agua.

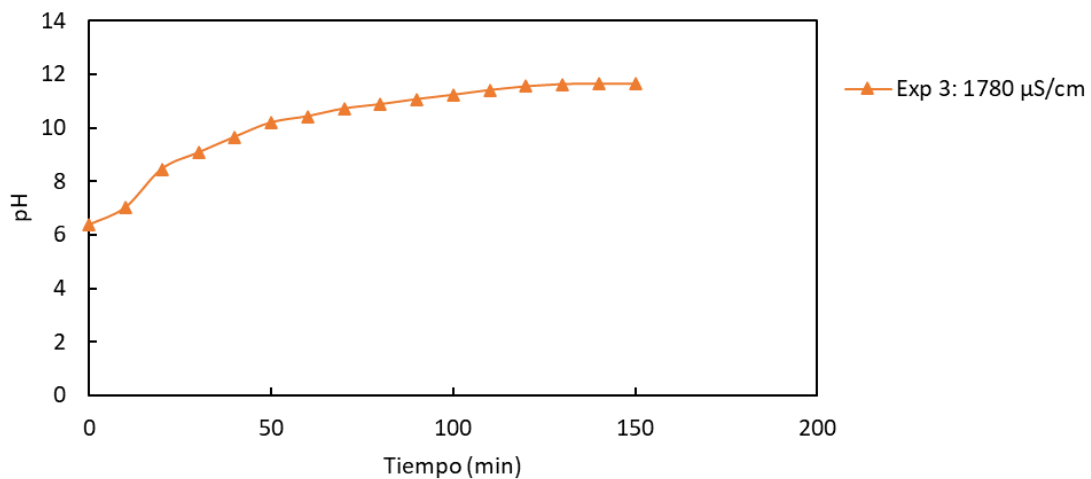


Figura 5.5. Evolución de pH en el agua tratada en el experimento 3.

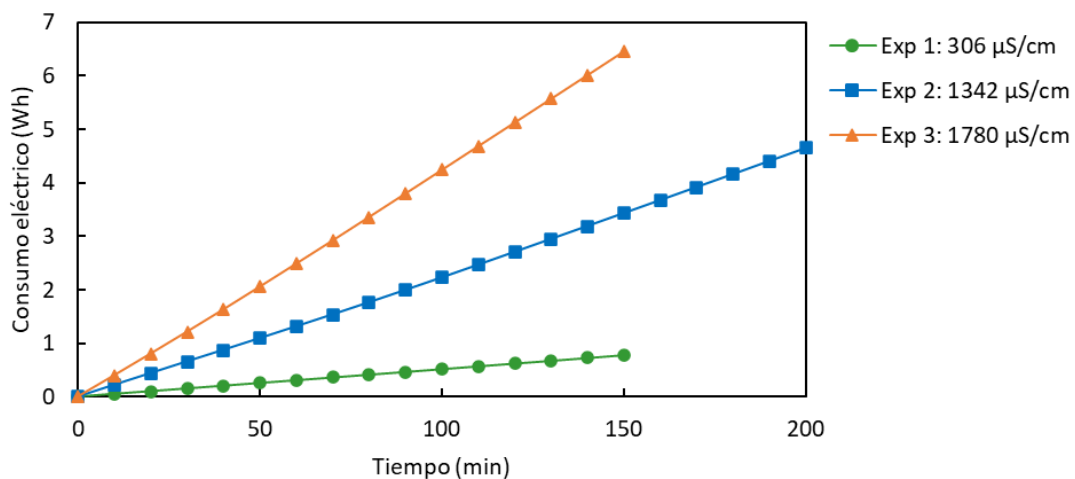


Figura 5.6. Consumo eléctrico acumulado en los experimentos 1-3.

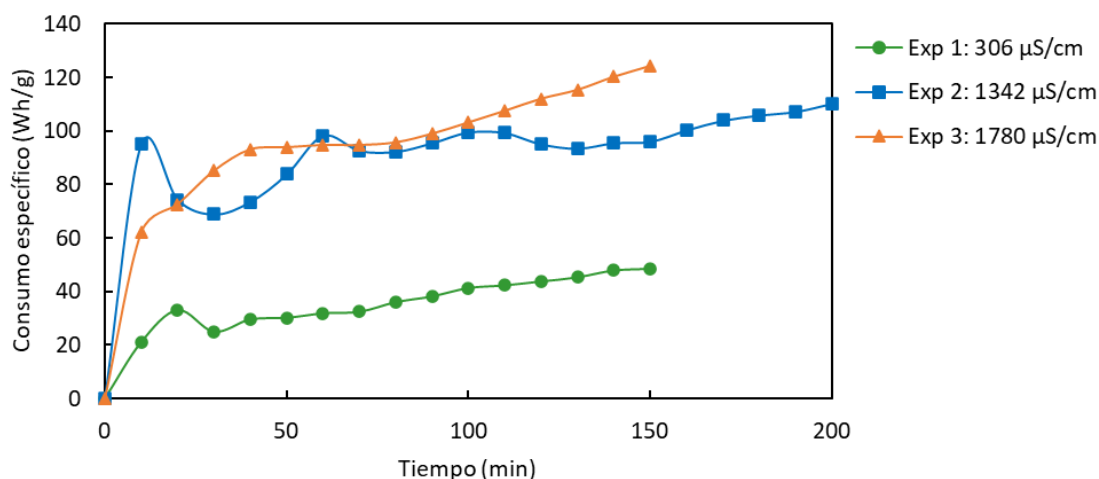


Figura 5.7. Consumo eléctrico específico acumulado referido a la unidad de masa de fosfato eliminado en los tres experimentos.

Para determinar con exactitud la eficacia de la corriente eléctrica en la eliminación electroquímica de fosfato se determina la carga eléctrica invertida en la eliminación de fosfato en el agua residual tratada y se compara con la carga eléctrica total que circula por el sistema. En la Figura 5.8 se representa la cantidad de electrones necesarios para producir los iones Fe^{3+} que eliminan el fosfato frente a la carga total (expresada en mmol de e^-) que circula por el sistema. Esta se determina a partir de la intensidad de corriente eléctrica. La diagonal en la Figura 5.8 indica una eficacia de la corriente eléctrica del 100%, es decir, toda la carga eléctrica que circula por el sistema se invierte en producir iones Fe^{3+} que precipitan el fosfato. Cuanto más se separen los puntos experimentales de la diagonal menor será la eficacia de la corriente eléctrica. Como se puede observar en la Figura 5.8, la separación de la diagonal es mayor en el experimento 3, seguido del experimento 2 y el experimento 1. Así, se puede concluir que una conductividad eléctrica baja en el agua residual resulta en una eliminación lenta y baja de fosfato, pero una eficacia de la corriente más alta. Si se desea aumentar la eliminación de fosfato manteniendo el caudal de agua y el tiempo de residencia en la celda, es necesario aumentar la intensidad de corriente eléctrica. Un modo de hacerlo es aumentando la conductividad eléctrica del agua añadiendo una sal (en este caso se usó sulfato de sodio). El resultado es un aumento de la eliminación de fosfato a costa de un consumo eléctrico mayor y una menor eficacia de la corriente eléctrica.

En los tres experimentos realizados, se puede determinar la eficacia de la corriente eléctrica en la eliminación de fosfato cuando se alcanza el estado estacionario. En la Tabla 5.3 se muestra para cada uno de los tres experimentos el intervalo de tiempo considerado para el cálculo de la eficacia de la corriente eléctrica en el estado

estacionario. Para el experimento 1, la eficacia de la corriente eléctrica es del 31% pero este valor baja al 14% para el experimento 2, y al 11% para el experimento 3.

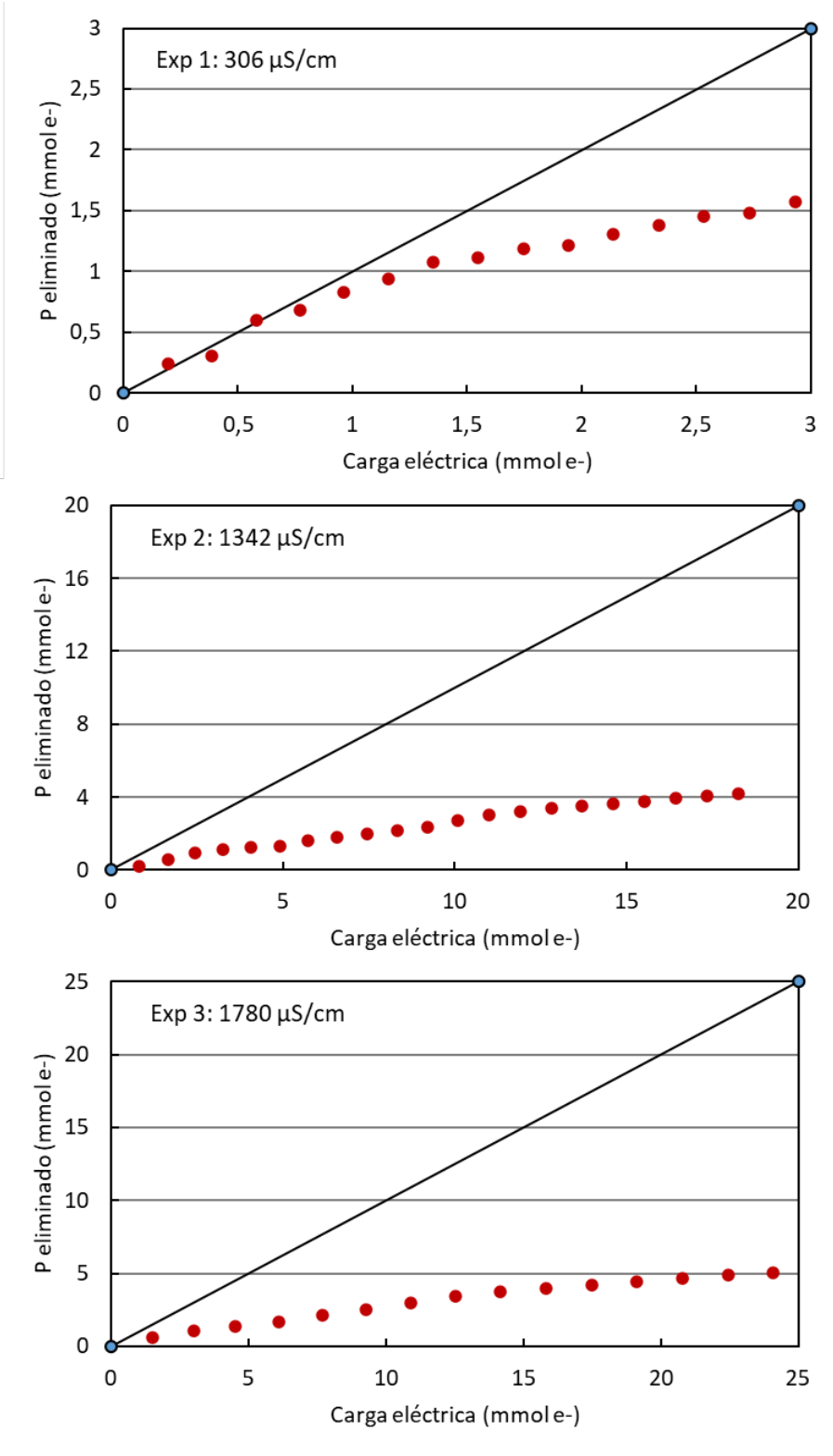


Figura 5.8. Eficacia de la corriente eléctrica en la eliminación de fosfato.

Como conclusión, se puede afirmar que la precipitación electroquímica del fosfato con ánodos de hierro es técnicamente posible, pero las condiciones óptimas de operación deben de ser una solución de compromiso entre el grado de eliminación (o lo que es lo mismo, el tiempo de residencia en la celda electroquímica) y el consumo eléctrico asociado (Vasudevan et al., 2018).

Tabla 5.3. Eficacia de la corriente eléctrica en la eliminación de fosfato en estado estacionario.

	Estadio estacionario	Eficacia de la corriente eléctrica
Exp 1	70 - 150 min	31%
Exp 2	150 - 210 min	14%
Exp 3	130 - 150 min	11%

5.4. Características del agua residual en la EDAR

La Tabla 5.4 muestra las características del agua residual en la EDAR en el agua bruta de entrada, a la salida de los dos biorreactores, a la salida de los decantadores secundarios, en la corriente de recirculación a los biorreactores y en el vertido final tras la desinfección. Además, se han analizado muestras de lodo espesado y el líquido de rechazo en el espesado del lodo (Figura 5.1). Los parámetros medidos son DQO total y soluble, amonio, nitratos, fosfato y fósforo total. En general, se puede afirmar que el agua de entrada a la EDAR es relativamente diluida, y se observan valores más altos de concentración para casi todos los parámetros en los biorreactores y en la corriente de recirculación. Tras el clarificado del agua en los decantadores secundarios, se observa una concentración mínima de todos los parámetros, especialmente en el agua de vertido final que entra en las especificaciones para su vertido en el mar según la normativa vigente. En lo que se refiere al fósforo, se observan concentraciones significativas en los biorreactores y en la corriente de recirculación. En la salida de los decantadores y en el vertido final, la concentración de fósforo está por debajo de los valores indicados en la normativa de vertido al mar (2 mg/L de P total). Debe tenerse en cuenta que esta EDAR dispone de un sistema de precipitación química del fosfato con sales de Fe^{3+} que se añaden en la corriente de recirculación al reactor. Esto permite una eliminación más efectiva del fosfato porque es en esa corriente donde se encuentra la mayor concentración de fósforo y el reciclado al reactor permite disponer de un grado de mezcla adecuado y un tiempo de reacción prolongado para conseguir la precipitación del fosfato.

Lo que resulta interesante para el sistema de precipitación electroquímica es la corriente de lodo espesado y la corriente de rechazo. En estas corrientes se obtienen valores de carga contaminante mayores que en ninguna otra corriente de la EDAR. En lo que se refiere a fósforo, los valores de concentración son similares a los empleados en este

estudio sobre la precipitación electroquímica. Esto sugiere que el sistema electroquímico de precipitación de fosfato se podría implementar en la corriente de rechazo del lodo espesado. Esta es una corriente con muy baja concentración de sólidos y alto contenido en fosfato por lo que se podría aplicar un sistema similar al desarrollado en este capítulo. La corriente de rechazo es un agua con alto contenido en contaminación que se retorna a la EDAR. Si se elimina el fósforo, se está eliminando un retorno importante de fósforo que aliviaría la carga al sistema de precipitación química de la EDAR. Además, se podría considerar la recuperación del fósforo a partir del precipitado del sistema electroquímico (Zodi et al., 2016).

Tabla 5.4. Muestras de agua tomadas en la EDAR el 29 de marzo de 2022 a las 9:00 horas.

	P-PO₄³⁻ (mg/L P)	Total P (mg/L P)	P-PO₄³⁻/TP (%)	N-NH₄⁺ (mg/L N)	N-NO₃⁻ (mg/L N)
Entrada EDAR	1,54 ±0,011	2,09 ±0,053	73,5	21,75	0,80
Biorreactor A	5,02 ±0,053	58,82 ±1,166	8,5	28,40	0,50
Biorreactor B	5,14 ±0,011	62,64 ±0,424	8,2	29,40	0,50
Recirculación	6,18 ±0,021	56,79 ±0,424	10,9	26,80	0,10
Decantador A	1,04 ±0,159	1,05 ±0,127	99,8	19,10	0,80
Decantador B	0,92 ±0,074	0,93 ±0,117	99,7	20,40	0,60
Vertido final	0,82 ±0,095	0,82 ±0,042	99,7	19,40	0,70
Rechazo fango	43,69 ±0,419	98,93 ±0,233	44,2	-	-
Fango espesado	62,92 ±0,885	304,37 ±0,698	20,7	-	-

	DQO (mg/L)	DQO soluble (mg/L)	DQO soluble/total
Entrada EDAR	104,0 ±18,4	-	-
Biorreactor A	2750,0 ±35,4	30,0 ±1,0	1,1%
Biorreactor B	3000,0 ±35,4	24,0 ±1,0	0,8%
Recirculación	2200,0 ±35,4	30,0 ±1,0	1,4%
Decantador A	53,5 ±3,5	-	-
Decantador B	63,5 ±10,6	-	-
Vertido final	48,0 ±1,4	-	-
Rechazo fango	1340	630	47,0%
Fango espesado	>6000	1380	<23%

5.5. Resumen y conclusiones

La eliminación de fosfato de una agua residual mediante un sistema electroquímico con ánodo de hierro ha dado lugar a resultados interesantes para su estudio y evaluación a mayor escala. La eliminación de fosfato depende de la liberación de iones Fe³⁺ al agua a tratar desde el electrodo. Esta liberación depende de la intensidad de corriente

eléctrica, y esta a su vez, de la conductividad eléctrica de la disolución. Por tanto, se puede aumentar la velocidad y el grado de eliminación de fosfato aumentando la conductividad eléctrica del agua a tratar con la adición de una sal. Sin embargo, este tiene como contrapartida el aumento del consumo eléctrico y una pérdida de eficacia de la corriente eléctrica, que en su mayor parte se va a invertir en reacciones paralelas como la electrolisis del agua. Para un sistema de tratamiento de un agua residual que opere en continuo, el grado de eliminación de fosfato se puede aumentar también regulando el tiempo de residencia del agua en el reactor electroquímico. Para cada agua a tratar habría que buscar una solución de compromiso entre la velocidad de eliminación de fosfato y la eficacia de la corriente eléctrica.

Del análisis de las corrientes de agua en la EDAR y su concentración de fósforo, parece adecuado seleccionar la corriente de rechazo del fango (agua que se elimina del fango secundario en la etapa de concentración y deshidratación) con una concentración de fosfato superior a 40 mg/L de P-PO_4^{3-} para implementar este sistema a mayor escala, debido a la alta concentración de fosfato similar a la empleada en este estudio.

5.6. Bibliografía

- Barhoumi, N., Olvera-Vargas, H., & Oturan, M. A. (2016). Electrochemical advanced oxidation processes for water treatment: Advances and trends. *Current Opinion in Electrochemistry*, 1(1), 1-8.
- Chen, G. (2017). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 189, 1-10.
- Lakshmanan, D., Clifford, D. A., & Samanta, G. (2018). Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation. *Environmental Science & Technology*, 43(10), 3853-3859.
- Vasudevan, S., & Oturan, M. A. (2018). Electrochemistry: As cause and cure in water pollution—An overview. *Environmental Chemistry Letters*, 16(1), 1-19.
- Zodi, S., Potier, O., Lapique, F., & Leclerc, J. P. (2016). Treatment of the industrial wastewaters by electrocoagulation: Optimization of coupled electrochemical and sedimentation processes. *Desalination*, 261(1-2), 186-190.
- Zuo, Q., Chen, X., & Li, W. (2019). Removal of phosphate by Fe-based electrocoagulation/flotation in a stirred tank reactor. *Separation and Purification Technology*, 60(1), 71-78.

6. PRECIPITACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FOSFATO EN EDAR CON ELECTRODO DE ALUMINIO

6.1. EDAR y muestreo de agua

En este capítulo se aborda el estudio de la precipitación electroquímica de fosfato con ánodo de aluminio. El agua residual empleada en este estudio se ha muestreado en una EDAR con una capacidad de 24 000 hab-eq con capacidad para tratar unos 7 000 m³/año.

La planta consta de un sistema de pretratamiento que incluye una reja y un rototamiz para eliminar sólidos macroscópicos arrastrados por el agua. Un desarenador/desengrasador aireado elimina las grasas por flotación y las arenas por gravedad. Esta planta no incluye tratamiento primario y el agua que sale del pretratamiento se introduce directamente en un biorreactor de lodos activos. El biorreactor se divide en dos zonas, una aireada y una zona anóxica a la entrada, de modo que se consiga la eliminación de nitrógeno por nitrificación-desnitrificación de forma simultánea a la eliminación de la carga orgánica. A la salida del biorreactor, el efluente se clarifica en un decantador secundario. El agua clarificada se somete a un proceso de desinfección por luz ultravioleta y se vierte al cauce receptor. Por la parte inferior del decantador se recoge el lodo que se recircula a la entrada del biorreactor. El exceso de lodo se dirige al tratamiento de lodos donde se concentra y se deshidrata con un espesador y una centrífuga. El agua de rechazo se recircula a la línea del agua, a la entrada del reactor biológico. El lodo deshidratado se almacena hasta su disposición final por un gestor externo.

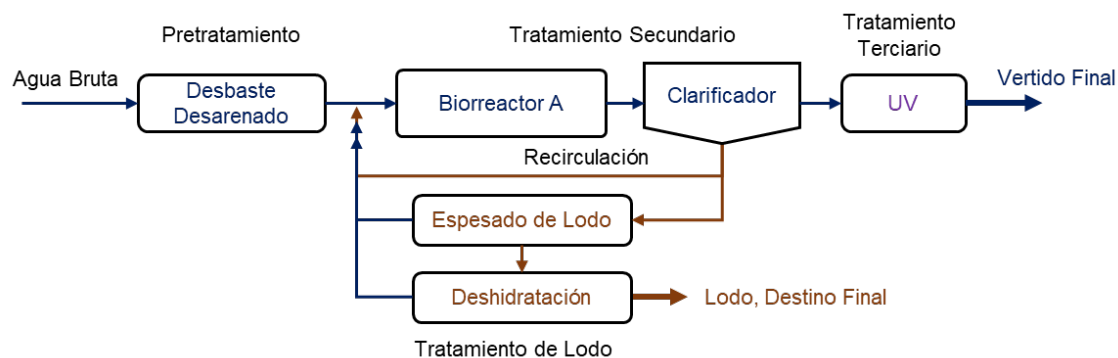


Figura 6.1. Vista aérea de una EDAR con tratamiento biológico por lodos activos.

En la Tabla 6.1 se muestra el contenido en fosfato soluble en las diversas corrientes en la EDAR. Para realizar este estudio se ha decidido usar el agua bruta de entrada que contiene una cantidad significativa de fósforo ($1,667 \text{ mg/L de P-PO}_4^{3-}$) y el contenido en sólidos en suspensión es suficientemente bajo como para poder hacer una eliminación de estos por filtración de forma fácil y eficaz. Los sólidos en suspensión son eliminados para que no interfieran en los experimentos de electro-precipitación, ni en la determinación analítica de fosfato. La corriente de recirculación de lodos al reactor contiene una concentración de fosfato algo mayor, como era esperado, considerando que toda la contaminación está más concentrada en esta corriente, pero el elevado contenido en sólidos en suspensión hace que el manejo de esta corriente sea más complejo para la experimentación de este estudio. La corriente de agua bruta de entrada se ha suplementado con fosfato de potasio hasta obtener una concentración de $50 \text{ mg/L de P-PO}_4^{3-}$. Esta agua residual filtrada y suplementada con fosfato es la que se ha empleado en todos los experimentos (Attour et al., 2014; Tibebe et al., 2019).

Tabla 6.1. Muestras de agua en la EDAR del 18 de mayo, 2023, a las 20:30.

	P-PO₄³⁻ (mg/L)	
Entrada	1,667	± 0,047
Reactor	0,985	± 0,064
Recirculación	2,626	± 0,154
Decantador	0,889	± 0,039
Salida	0,893	± 0,009

La Figura 6.2 y la Figura 6.3 muestran un esquema del montaje experimental con la celda electroquímica y una vista en el laboratorio. La celda electroquímica tiene un volumen operativo de 1 L. Se emplea un ánodo de aluminio y un cátodo de acero inoxidable 316. La superficie útil de cada electrodo es de $9,8 \times 10 = 98 \text{ cm}^2$. La separación entre el ánodo y el cátodo es de 9.8 cm. Una fuente de alimentación suministra una diferencia de potencial constante de 10 V a los electrodos. Se emplean dos multímetros digitales para medir la diferencia de potencial aplicada en los electrodos y la intensidad de corriente que circula por la celda electroquímica (Heffron y McDermid, 2016).

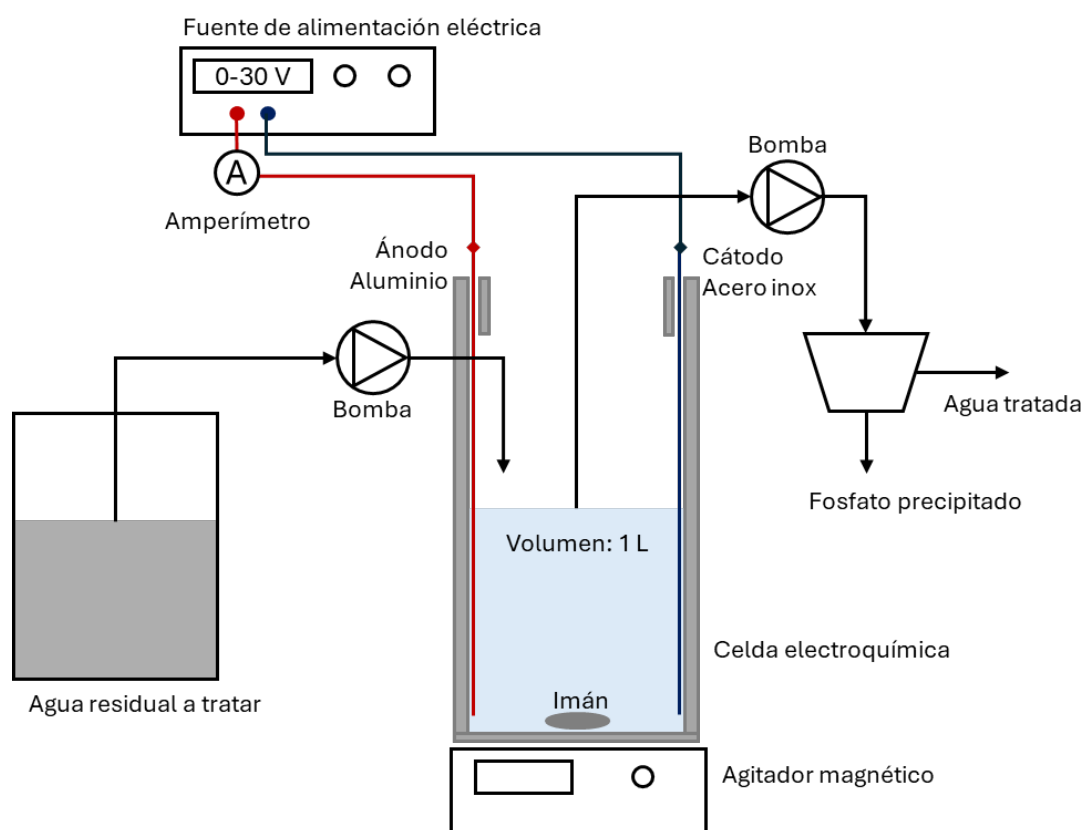


Figura 6.2. Esquema del montaje experimental con la celda electroquímica.

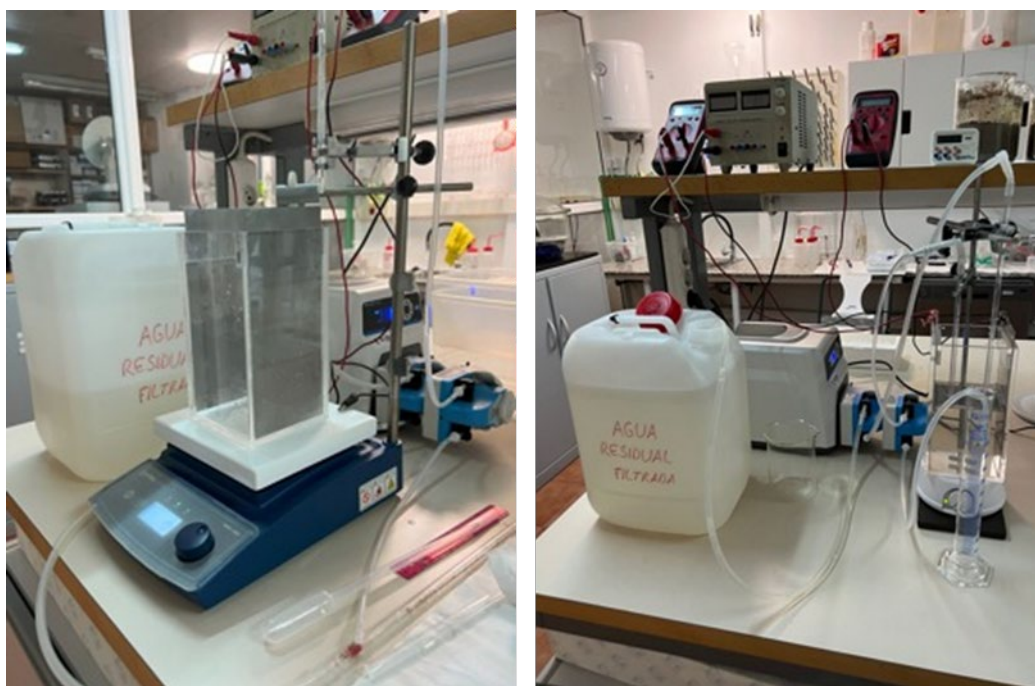


Figura 6.3. Vista en el laboratorio del montaje experimental.

6.2. Tratamiento electroquímico con flujo continuo.

Se ha realizado un primer experimento en continuo en el que se ha evaluado la capacidad del ánodo de aluminio para eliminar el fosfato del agua residual a la entrada de la EDAR, con una concentración inicial de 50 mg/L de $P-PO_4^{3-}$. El agua empleada tenía un pH = 6.81 y una conductividad eléctrica de 334 $\mu S/cm$. La celda se alimenta con un caudal constante de 5.43 mL/min. La Figura 6.4 muestra el perfil de concentración de fosfato en la corriente de salida, que corresponde con la concentración en la celda electroquímica, ya que el sistema se comporta como un reactor continuo de mezcla completa. La concentración cae de forma monótona tendiendo a alcanzar un estado estacionario. El consumo eléctrico acumulado (Figura 6.5) aumenta de forma lineal ya que se opera a una diferencia de potencial constante de 10 V y la intensidad de corriente eléctrica registrada es muy uniforme moviéndose en el rango entre 27 y 29 mA (Vasudevan y Oturan, 2018). Los resultados de este experimento indican que la eliminación de fosfato es lenta y el proceso es poco eficaz, además de registrarse un consumo relativamente alto para los resultados tan bajos que se han obtenido (Zhan et al., 2019). En la Figura 6.6 se muestra la precipitación de fosfato de aluminio sobre el electrodo y acumulado en la celda electroquímica al final del experimento.

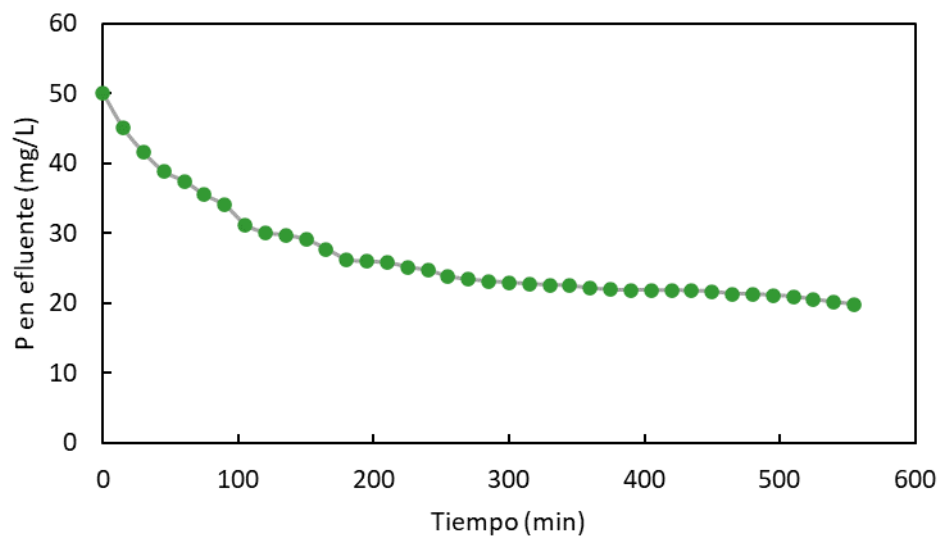


Figura 6.4. Perfil de fosfato en la corriente de salida.

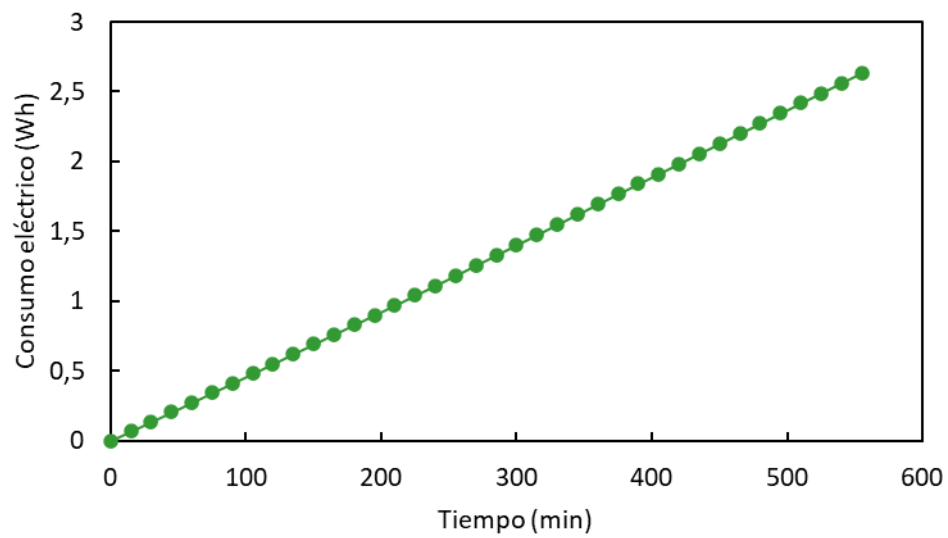


Figura 6.5. Consumo eléctrico acumulado.



Figura 6.6. Detalle de la precipitación de fosfato de aluminio sobre el electrodo y depositado en el fondo de la celda electroquímica al final del experimento.

6.3. Intensidad de corriente eléctrica y diferencia de potencial

Con el objetivo de mejorar la eliminación de fosfato en el sistema electroquímico con ánodo de aluminio, se ha realizado un estudio de la intensidad de corriente esperada en la celda electroquímica en función de la conductividad eléctrica del agua residual. Para aumentar la conductividad eléctrica del agua se añade sulfato de sodio. La Tabla 6.2 muestra los resultados de intensidad de corriente eléctrica medidos para cada diferencia de potencial en el rango de 0 a 15 V para tres muestras de agua de 5498 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 3141 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 342 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Esta última corresponde con el agua residual bruta muestreada en la EDAR y las otras dos muestras de agua se obtuvieron añadiendo sulfato de sodio para aumentar la conductividad eléctrica. La Figura 6.7 muestra que la dependencia entre diferencia de potencial e intensidad de corriente eléctrica es lineal, lo que confirma que se cumple la ley de Ohm. Tras el análisis de los valores obtenidos se decide usar una diferencia de potencial constante de 10 V en los experimentos de precipitación electroquímica para que los resultados de este estudio sean comparables a los estudios previos (Chen et al., 2019).

Tabla 6.2. Diferencia de potencial e intensidad de corriente eléctrica para tres muestras de agua con diferente conductividad.

Conductividad	5498 $\mu\text{S/cm}$	3141 $\mu\text{S/cm}$	342 $\mu\text{S/cm}$
Diferencia de Potencial (V)	Intensidad (mA)	Intensidad (mA)	Intensidad (mA)
0,5	10	2,7	1
1	27,4	6	2,3
2	50,5	13,8	5,5
3	86,6	27	7,9
4	111	38,9	12,1
5	145,4	46,3	15,5
6	187	59	18
7	210,1	75	21,5
8	247,3	93,1	24
9	270	108,4	26,1
10	295	128	28,1
12	331	151,2	31,4
15	440	215	55

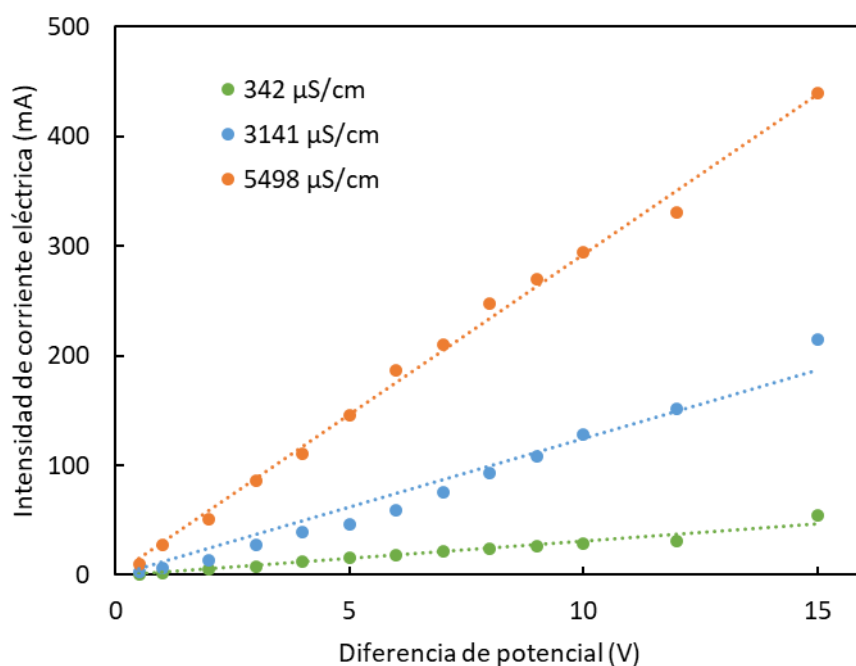


Figura 6.7. Diferencia de potencial e intensidad de corriente eléctrica para tres muestras de agua residual con diferente conductividad eléctrica.

6.4. Experimentos en batch con ánodo de aluminio

Se han realizado tres experimentos de precipitación electroquímica en batch con tres muestras de agua residual preparadas a partir del agua residual bruta muestreada a la entrada de la EDAR. La muestra de agua se suplementa con fosfato de potasio hasta una concentración de 50 mg/L de P-PO_4^{3-} y se añade sulfato de sodio para aumentar la conductividad eléctrica desde el valor original del agua residual (342 $\mu\text{S/cm}$) a los valores indicados en cada experimento.

La Figura 6.8 muestra el perfil de concentración de fosfato en la celda electroquímica a lo largo del tiempo. La concentración de fosfato en el agua disminuye con rapidez, especialmente en los experimentos con mayor conductividad eléctrica, alcanzando eliminaciones al final del experimento de 86% para 3141 $\mu\text{S/cm}$ y 97% para 5498 $\mu\text{S/cm}$ (Figura 6.9). En el experimento a 342 $\mu\text{S/cm}$ sólo se alcanzó el 34% de eliminación, lo que confirma que la conductividad eléctrica aumenta la intensidad de corriente eléctrica en la celda y el aporte de iones Al^{3+} al agua en tratamiento, lo que resulta en una mayor eliminación de fosfato y más rápida. El pH del agua tratada también se ve afectado por el proceso electroquímico. Debido a la mayor extensión de la semirreacción de reducción del agua en el cátodo frente a la oxidación del agua en el ánodo, el resultado es una producción neta de OH^- que aumenta el pH. Este efecto es tanto mayor cuanto mayor es la conductividad del agua y la intensidad de corriente registrada en el experimento (Figura 6.10).

El aumento de intensidad de corriente eléctrica en aquellas muestras de agua con mayor conductividad eléctrica también da lugar a un aumento del consumo eléctrico registrado en cada experimento (Figura 6.11). Tanto el consumo acumulado como el consumo específico por unidad de masa de fosfato eliminado aumentan con el aumento de la conductividad eléctrica (Bhoi et al., 2023). Esto significa que un aumento de la conductividad eléctrica mejora la eliminación del fosfato, pero se reduce la eficacia de la corriente eléctrica, es decir, una fracción mayor de carga eléctrica se invierte en otras reacciones paralelas, como la electrolisis del agua, diferentes de la electroprecipitación de fosfato. Además, debe de tenerse en cuenta, que el consumo eléctrico aumenta rápidamente cuando se pretende eliminar más del 90% del fosfato (Figura 6.12). Por encima del 90% de eliminación, la concentración de fosfato remanente es baja, (inferior a 5 mg/L de P-PO_4^{3-}), pero la intensidad de corriente eléctrica se mantiene en los mismos valores, lo que se traduce en un cociente entre el mismo consumo eléctrico y un valor decreciente de fosfato eliminado (porque queda poco), lo que da lugar a un crecimiento de la curva en la Figura 6.12.

De los resultados de estos experimentos se puede concluir que es necesario una conductividad eléctrica apreciable para conseguir una eliminación efectiva de fosfato en un tiempo razonablemente corto. Sin embargo, si se pretende reducir el tiempo de tratamiento aumentando la intensidad de corriente, eso da lugar a un mayor consumo eléctrico. Del mismo modo, tratar de lograr una eliminación completa por encima del 90% implica un crecimiento rápido del consumo eléctrico. La solución será un

compromiso entre el grado de eliminación, el tiempo de tratamiento deseado y el consumo eléctrico que se desee o se pueda asumir (Patel y Shing, 2019).

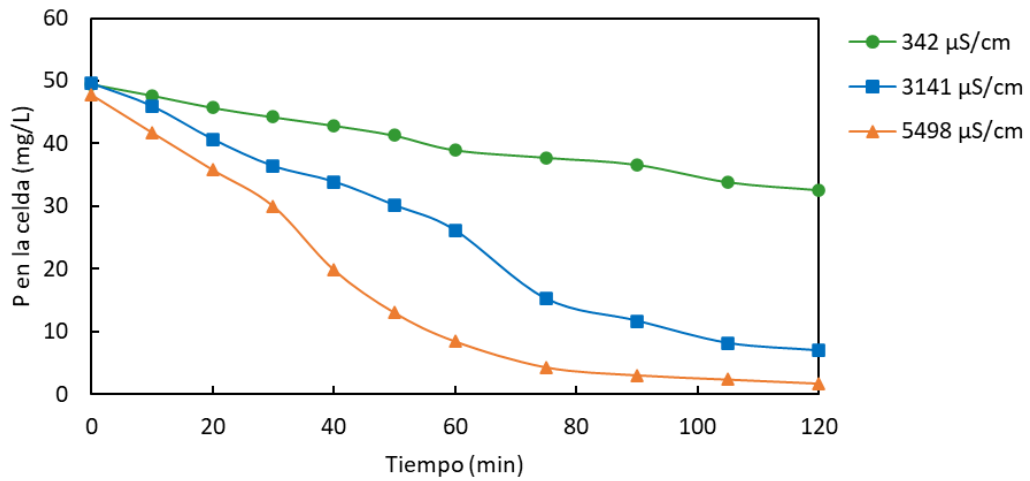


Figura 6.8. Concentración de fosfato en la celda electroquímica.

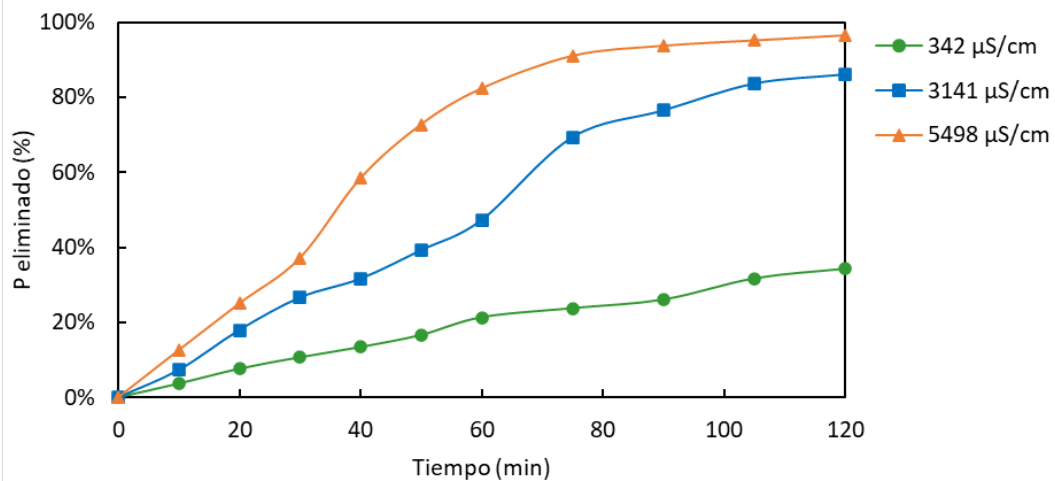


Figura 6.9. Eliminación de fosfato en la celda electroquímica

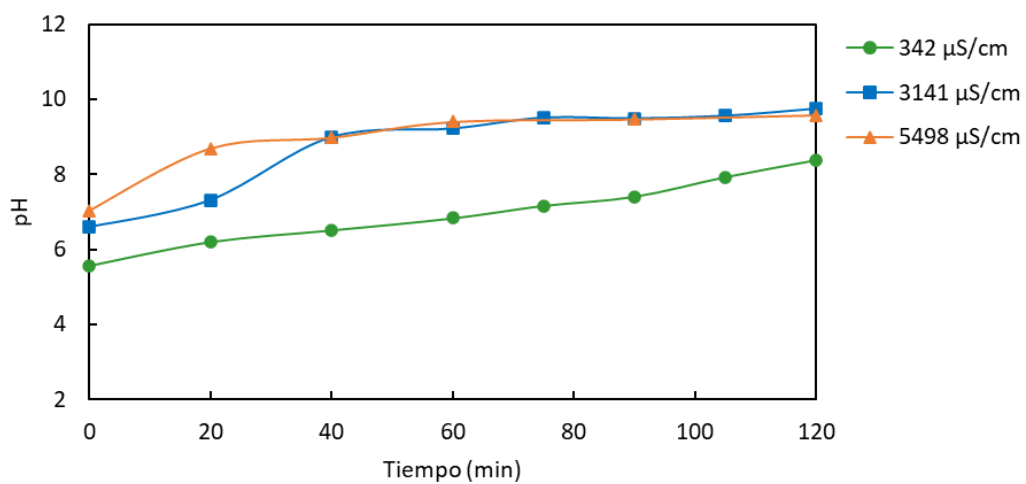


Figura 6.10. Evolución del pH en la celda electroquímica.

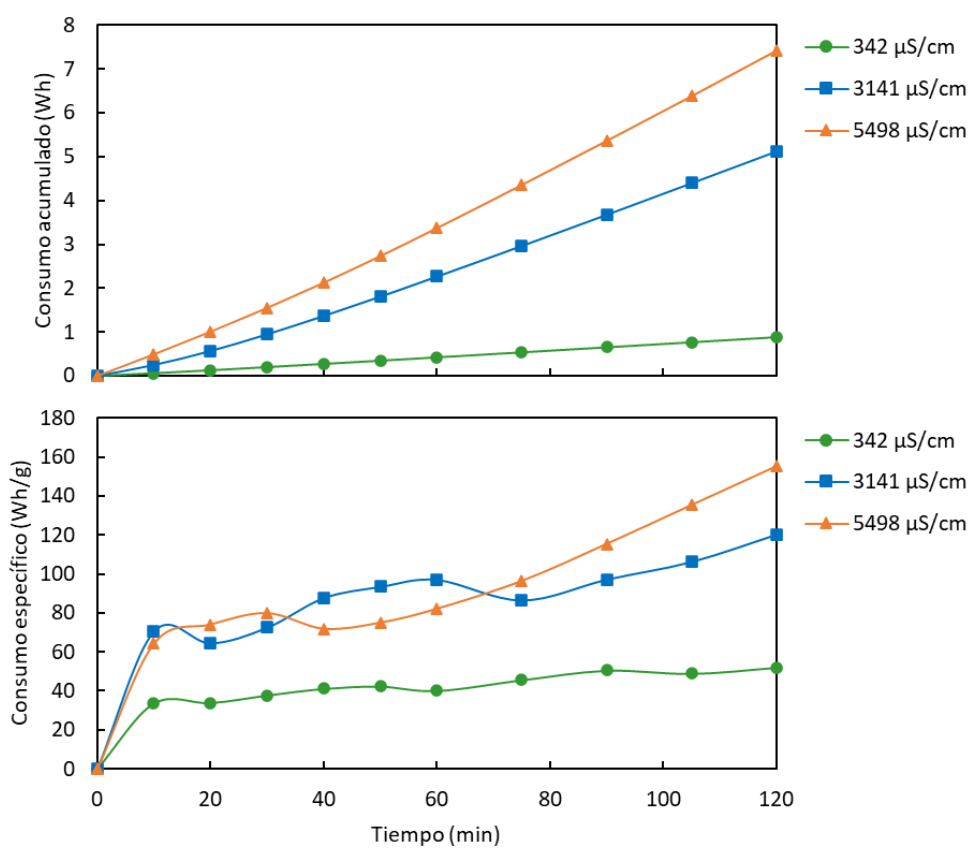


Figura 6.11. Consumo eléctrico acumulado y consumo eléctrico específico (por unidad de masa de fósforo eliminado).

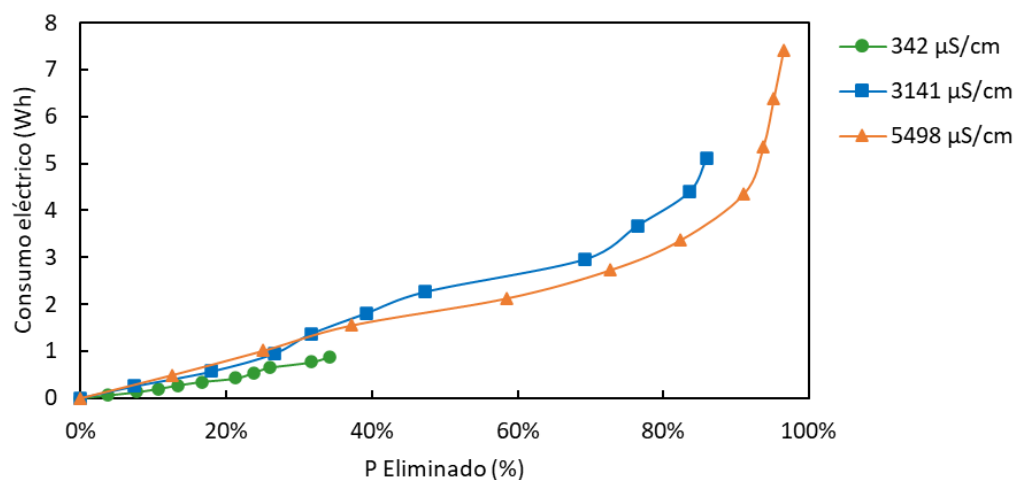


Figura 6.12. Consumo eléctrico frente al grado de eliminación de fosfato.

6.5. Tratamiento de agua residual en flujo continuo con ánodo de aluminio.

Considerando los resultados de los experimentos previos, se ha realizado un experimento de precipitación electroquímica con la muestra de agua con una conductividad de 3141 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Se ha realizado un experimento con flujo continuo donde el caudal se ha ido aumentando desde 5.5 mL/min hasta 23 mL/min según se indica en la Figura 6.13. El fosfato se elimina de forma rápida y efectiva disminuyendo la concentración de 50 a 4 mg/L de P-PO_4^{3-} en 2 horas (Figura 6.14). El aumento de caudal a 11 y 23 mL/min no se tradujo en un aumento de la concentración de fosfato en el efluente, lo que pone de manifiesto la capacidad de este sistema para su eliminación (Reza et al., 2024). Tanto el pH como la conductividad eléctrica se vieron afectados por el proceso electroquímico, pasando de pH = 7,2 a pH = 9,5, y de 3141 a 3400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para la conductividad eléctrica, en un intervalo de tiempo relativamente corto y manteniéndose en esos valores de forma estable hasta el fin del experimento.

El consumo eléctrico acumulado (Figura 6.15) aumenta monótonamente y presenta un perfil lineal debido a que la intensidad de corriente registrada es básicamente constante (Figura 6.16), sin embargo, debe hacerse notar que el consumo específico, determinado por unidad de masa de fósforo eliminado, no aumenta con el aumento de caudal, si no que se mantiene o incluso baja (Figura 6.17). Esto es debido a que el aumento de caudal proporciona más fosfato a la celda para ser eliminado, pero esto no se traduce en un aumento de la intensidad de corriente eléctrica; por tanto, el consumo específico llega a disminuir. Esto pone de manifiesto la capacidad de este sistema para eliminar el fosfato del agua residual. La eficacia de la corriente eléctrica (Figura 6.18) es similar a experimentos anteriores. En el intervalo de 120 a 180 min, donde la concentración de salida está siempre por debajo de 4 mg/L, la eficacia de la corriente eléctrica es de 23% (Kumar y Sharma, 2021).

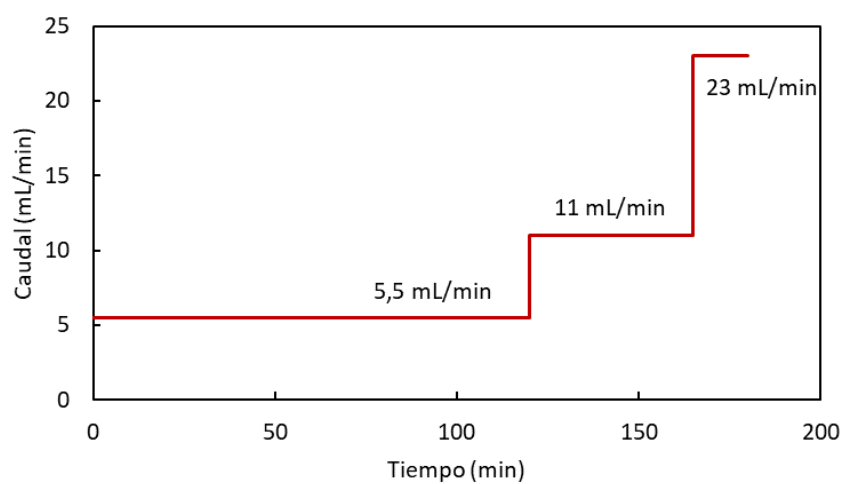


Figura 6.13. Caudal de alimentación a la celda electroquímica.

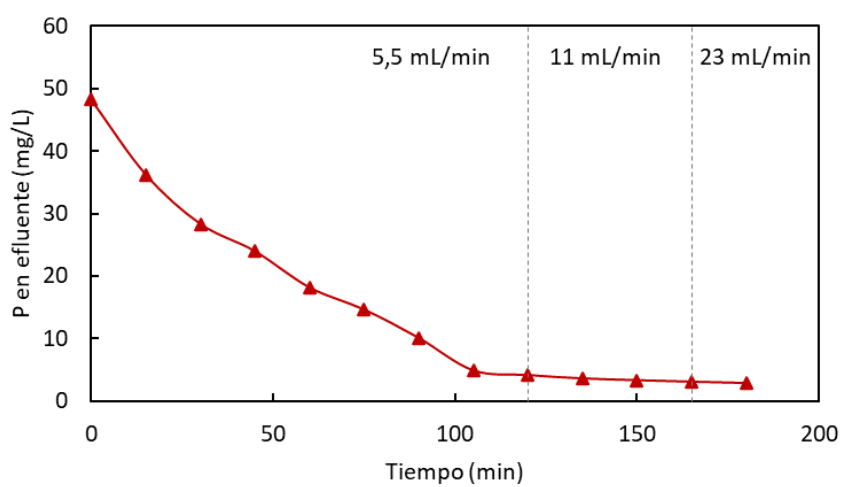


Figura 6.14. Concentración de fosfato en el efluente de salida.

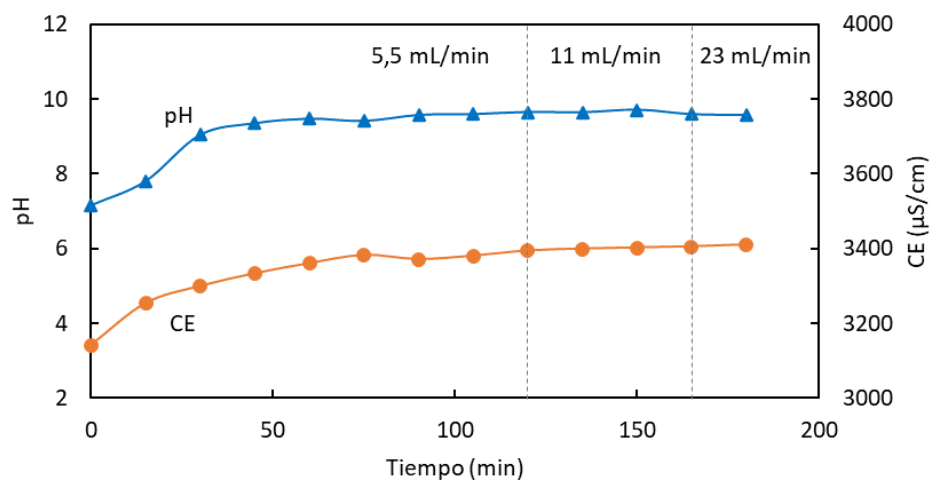


Figura 6.15. Evolución del pH y la conductividad eléctrica.

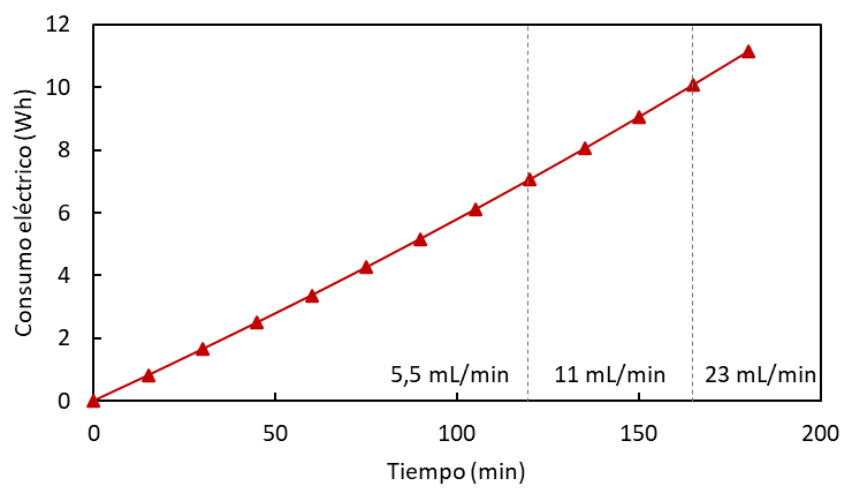


Figura 6.16. Consumo eléctrico acumulado.

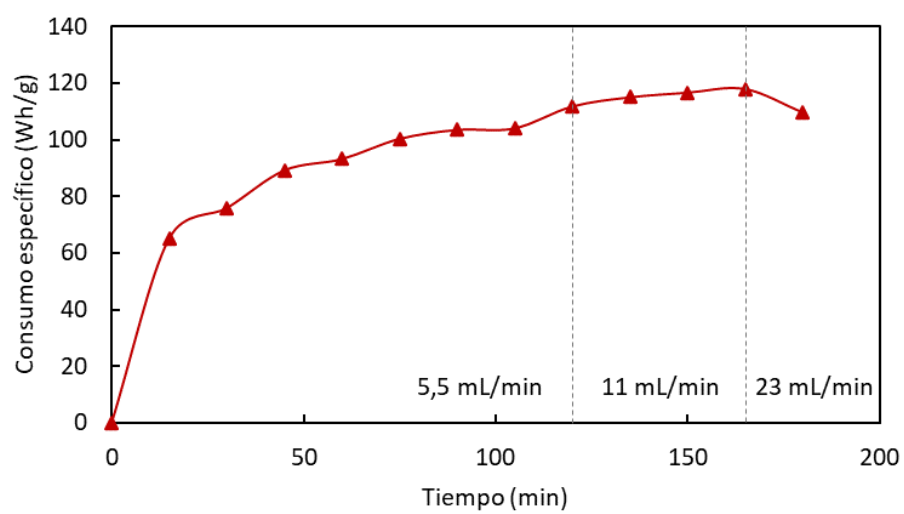


Figura 6.17. Consumo eléctrico específico (por unidad de masa de fosfato eliminado).

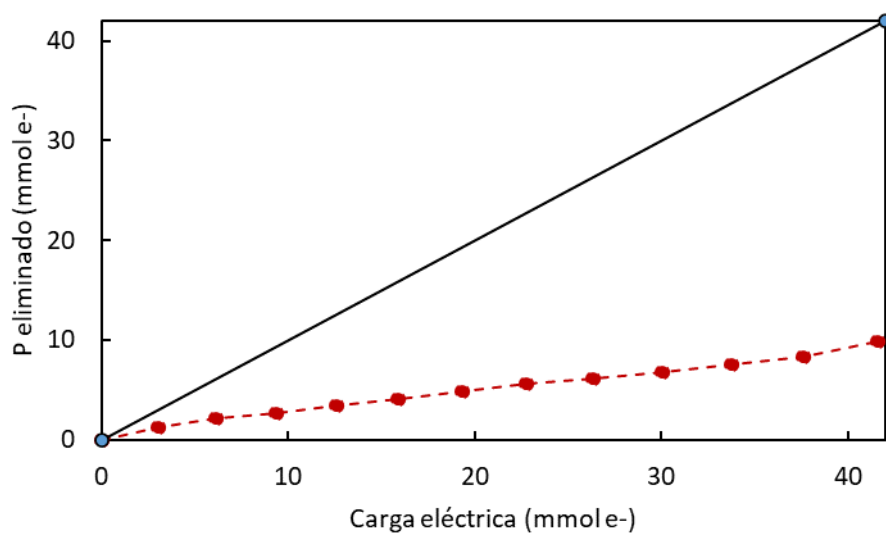


Figura 6.18. Eficacia de la corriente eléctrica.

6.6. Resumen y conclusiones

Los resultados de este estudio confirman que el proceso electroquímico de eliminación de fosfato con ánodo de aluminio presenta un comportamiento interesante para su estudio a mayor escala. Se consiguen alcanzar eliminaciones superiores al 90% tanto en procesos en batch como en continuo. La eliminación de fosfato depende del aporte de iones Al^{3+} desde el ánodo, es decir, de la intensidad de corriente eléctrica, que a su vez depende de la conductividad eléctrica del agua. Un aumento en la conductividad eléctrica acelera el proceso de eliminación de fosfato, pero tiene como contrapartida que aumenta el consumo eléctrico. Por tanto, se sugiere que debería hacerse un estudio para cada tipo de agua para encontrar una solución de compromiso entre el grado de eliminación de fosfato deseado, el tiempo de tratamiento y el consumo eléctrico.

6.7. Bibliografía

- Attour, A., Touati, M., Tlili, M., Ben Amor, M., Lapicque, F., & Leclerc, J. P. (2014). Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Separation and Purification Technology*, 123, 124-129.
- Bhoi, G. P., Singh, K. S., & Connor, D. A. (2023). Phosphorus removal and recovery from anaerobic bioreactor effluent using a batch electrocoagulation process. *Water Quality Research Journal*, 58(4), 247-263.
- Chen, H., Zhao, L., & Yu, F. (2019). Electrochemical removal of phosphorus from water: Technology and strategies. *Analyst*, 144(24), 7245-7258.
- Heffron, J., & McDermid, J. (2016). Electrochemical removal of phosphate from wastewater using aluminum electrodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 234-240.
- Kumar, A., & Sharma, R. (2021). Electrochemical methods for phosphorus removal from wastewater: A comprehensive review. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 56(4), 345-356.
- Patel, R. K., & Singh, S. P. (2019). Electrocoagulation for the removal of phosphorus from water: Optimization and application. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(6), 1-10.
- Reza, A., Haller, S., & Mao, X. (2024). Electrocoagulation as a remedial approach for phosphorus removal from onsite wastewater: A review. *Water*, 16(22), 3206.
- Tibebe, D., Kassa, Y., & Bhaskarwar, A. N. (2019). Treatment and characterization of phosphorus from synthetic wastewater using aluminum plate electrodes in the electrocoagulation process. *BMC Chemistry*, 13, 107.
- Vasudevan, S., & Oturan, M. A. (2018). Electrochemical methods for phosphorus removal from water: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 16(1), 1-19.
- Zhang, Y., Wang, X., & Li, J. (2019). Advances in electrochemical technologies for phosphorus removal from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 365, 637-648.

7. RECUPERACIÓN DE FÓSFORO CON MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO: DIÁLISIS Y ELECTRODIÁLISIS

7.1. Introducción: diálisis y electrodiálisis

La diálisis es un proceso por el cual un flujo pasa a través de membranas parcialmente permeables, de mayor a menor osmolaridad. Cuanto mayor sea la osmolaridad, mayor será la concentración de moléculas. Esto es lo que hace que el líquido fluya.

A través de la electrodiálisis, se consigue extraer de disoluciones acuosas, las diferentes sustancias ionizadas que se requieran. Para ello se usan unas membranas específicas, las cuales permiten el intercambio de iones, con la ayuda de un campo eléctrico.

Una de las ventajas del proceso de electrodiálisis es que no se necesita realizar ningún tratamiento previo, por lo que se consigue reducir los costos y el tiempo de operación. Sin embargo, una desventaja es que sólo se puede utilizar para eliminar componentes iónicos de pequeño tamaño (Nguyen y Tran, 2023).

7.2. Corrientes de alimentación y producto

En los procesos de separación con membranas: diálisis y electrodiálisis, se distinguen tres tipos de corrientes o efluentes: diluido, concentrado y electrolito.

7.2.1. *Diluido*

Se define como diluido al líquido que contiene el elemento que se desea eliminar o recuperar, en este caso será la disolución con una concentración conocida de fósforo que se desea separar o recuperar. La palabra diluido hace referencia a la corriente que

se va a diluir, aquella corriente en la que la concentración de la sustancia deseada disminuye durante el proceso.

7.2.2. Concentrado

Se define como concentrado al líquido que se emplea para recoger o recuperar el fósforo durante el proceso de diálisis o electrodiálisis. La palabra concentrado hace referencia a la corriente en la que la concentración de la sustancia deseada aumenta durante el proceso.

7.2.3. Electrolito

Se define como electrolito al líquido que contiene una sal disuelta que se emplea para contribuir en la conducción de la electricidad en los procesos de electrodiálisis. Este líquido es el que está en contacto con los electrodos y siempre está separada del diluido y el concentrado por membranas de intercambio iónico. El electrolito permite obtener una buena conducción eléctrica en electrodiálisis evitando reacciones indeseables del diluido y del concentrado sobre los electrodos ánodo y cátodo, ya que no entran en contacto con ellos.

7.3. Membranas de intercambio iónico

Las membranas de intercambio iónico empleadas en este estudio se clasifican en membranas aniónicas y catiónicas y se describen a continuación.

7.3.1. Membranas aniónicas

Permiten el paso de los iones cargados negativamente (aniones) a través de ella, pero no permiten el paso de los cargados positivamente (cationes).

a) Suez 2 ADR-ANION AR204E MK4

La membrana 2 ADR-ANION AR204E MK4 proporcionada por la empresa Suez (España) presenta las siguientes características:

- Baja resistencia eléctrica
- Elevada permeabilidad selectiva
- Estructura fuerte y alta resistencia al estallido
- Excelente estabilidad a largo plazo hasta 70°C
- Resistencia a largo plazo a soluciones acuosas ácidas
- Alta estabilidad dimensional
- Alta resistencia a la incrustación de materiales orgánicos
- Área de 28,27 cm²/g
- Espesor de membrana: 550 µm
- Capacidad de intercambio iónico: 2,34 meq/g de resina seca
- Resistencia en 0.1 N NaCl: 3,2 ohm/cm²

- Contenido de agua: 42 % referido a resina húmeda
- Presión de ruptura (burst): 120 psi
- Permeabilidad selectiva: 92 %
- Transferencia de agua: 130 mL/F
- Transporte sacarosa: 12 g/F
- Estable en el rango de pH: 1 - 10,5
- Aplicaciones típicas: agua salobre, desalinización, azúcares, glicol, glicerina

b) PC ACID 100 OT

La resina aniónica PC ACID 100 OT suministrada por PCCell (Alemania) presenta las siguientes características:

- Uso general: Eliminación de fosfato
- Área de 64 cm²/g
- Tipo de membrana: Fuertemente alcalina
- Número de transferencia: > 0,92
- Resistencia: $\approx 4 \Omega/\text{cm}^2$
- Presión de ruptura (burst): 4-5 kg/cm²
- Temperatura máxima: 40 °C
- Forma de enviar los iones: Cl⁻
- Espesor: 100-110 μm
- Estable en el rango de pH: 0 - 10
- Refuerzo: Poliester

7.3.2. Membranas catiónicas

Permiten el paso de los iones cargados positivamente (cationes) a su través, pero no permiten el paso de iones cargados negativamente (aniones).

a) Suez EDR-CATION.CR67E MK4

La membrana catiónica EDR-CATION.CR67E MK4 suministrada por la empresa Suez (España), presenta las siguientes características:

- Baja resistencia eléctrica
- Elevada permeabilidad selectiva
- Estructura fuerte y alta resistencia al estallido
- Excelente estabilidad a largo plazo hasta 70 °C
- Resistencia a largo plazo a soluciones acuosas ácidas
- Alta estabilidad dimensional
- Alta resistencia a la incrustación de materiales orgánicos
- Área de 28,27 cm²/g
- Espesor de membrana: 570 μm
- Capacidad de intercambio iónico: 2,33 meq/g
- Resistencia en 0.1 N NaCl: 5,5 ohm/cm²
- Contenido de agua: 49% referido a resina húmeda

- Presión de ruptura (burst): 120 psi
- Permeabilidad selectiva: 94 %
- Transferencia de agua: 185 mL/F
- Transporte sacarosa: 8 g/F
- Estable en el rango de pH: 1 - 14
- Aplicaciones típicas: agua salobre, desalinización, eliminación de sólidos totales disueltos, industria láctea, desmineralización de proteínas

b) Membrana Catiónica PCSK

La membrana catiónica PCSK suministrada por PCCell (Alemania) presenta las siguientes características:

- Uso general: Aplicaciones estándar
- Área de 64 cm²/g
- Tipo de membrana: Fuertemente ácida
- Número de transferencia: > 0,95
- Resistencia: $\approx 2,5 \Omega/\text{cm}^2$
- Presión de ruptura (burst): 9 kg/cm²
- Temperatura máxima: 50 °C
- Forma de enviar los iones: Na⁺
- Espesor: 100-120 μm
- Estable en el rango de pH: 0 - 11
- Refuerzo: Poliéster

c) Membrana MTE

La membrana catiónica MTE suministrada por PCCell (Alemania) presenta las siguientes características:

- Uso general: Final de membrana
- Área de 64 cm²/g
- Tipo de membrana: Fuertemente ácida
- Número de transferencia: > 0,94
- Resistencia: $\approx 4,5 \Omega/\text{cm}^2$
- Capacidad de intercambio de iones: 1,8
- Presión de ruptura (burst): 15 kg/cm²
- Temperatura máxima: 40 °C
- Forma de enviar los iones: Na⁺
- Espesor: 220 μm
- Estable en el rango de pH: 1 - 13
- Refuerzo: Poliéster

7.4. Prototipo de celda de 3 cámaras

7.4.1. *Materiales*

a) Recipientes con disoluciones

Este equipo está formado por tres botellas con una capacidad de 250 mL.

b) Celdas

Se han diseñado cámaras de polietileno que permiten instalar membranas en su interior con un área útil de 28,27 cm².

c) Electrodo

Se han diseñado unos electrodos de titanio platinizado que se utilizan como ánodo y como cátodo con un área útil igual a la de las membranas empleadas.

d) Membranas

Se emplean las membranas de tipo Suez:

- Membrana aniónica SUEZ 2 ADR-ANION AR204E MK4
- Membrana catiónica Suez EDR-CATION.CR67E MK4

e) Tubería

Se ha empleado tubería flexible de la marca ESPIROFLEX con color transparente que presenta un diámetro interior de 4 mm y un diámetro exterior de 6 mm. Es una tubería con buena resistencia química asociada a las propiedades habituales del PVC.

f) Fuente de alimentación

Permite aplicar una diferencia de potencial constante en cada experimento entre 0 y 30 V. Para comprobar estos valores se ha empleado un amperímetro y un voltímetro para registrar los valores de intensidad de corriente y diferencia de potencial a lo largo de cada experimento.

g) Bomba

Se emplean bombas peristálticas con una capacidad de flujo de 1 L/h.

En la Figura 7.1 se puede observar el prototipo de la celda de 3 cámaras que contiene las membranas y los electrodos, con un depósito para cada cámara y las correspondientes bombas peristálticas para recircular el fluido entre cada cámara y su depósito.

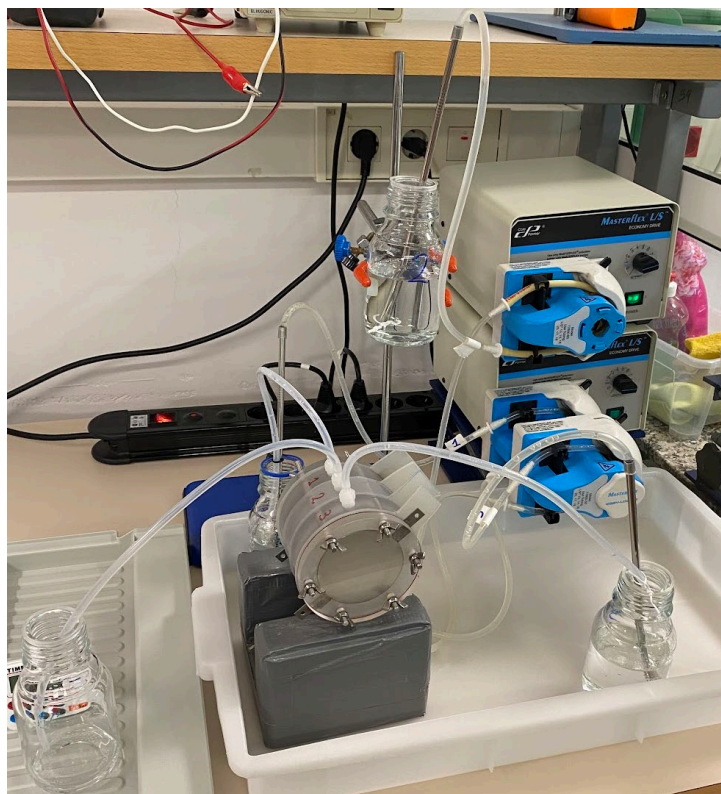


Figura 7.1. Prototipo de 3 cámaras

7.4.2. Diálisis

a) Diálisis con agua destilada en el concentrado

Se prepara una disolución con agua destilada a la que se le añade KH_2PO_4 para lograr una cantidad de fósforo inicial en nuestra disolución problema cercana a los 50 mg/L de P-PO_4^{3-} y tras la medición inicial empleando el método del ácido vanadomolibdofosfórico, se determina que la concentración inicial exacta es de 52,445 mg/L de P-PO_4^{3-} .

En este primer experimento se sitúa nuestra disolución problema en la botella 2 que está conectada con la cámara 2 y para las cámaras 1 y 3 se ponen disoluciones independientes de agua destilada. Entre la cámara 1 y 2 se instala una membrana aniónica representada como AM en la Figura 7.2 y entre la cámara 2 y 3 se instala una membrana catiónica representada como CM. Por lo tanto, el fósforo debería transportarse desde nuestra cámara 2 que contiene el diluido hasta la cámara 1 con el concentrado, para ello, se trabaja a un caudal de 60 mL/min y se toman muestras cada hora.

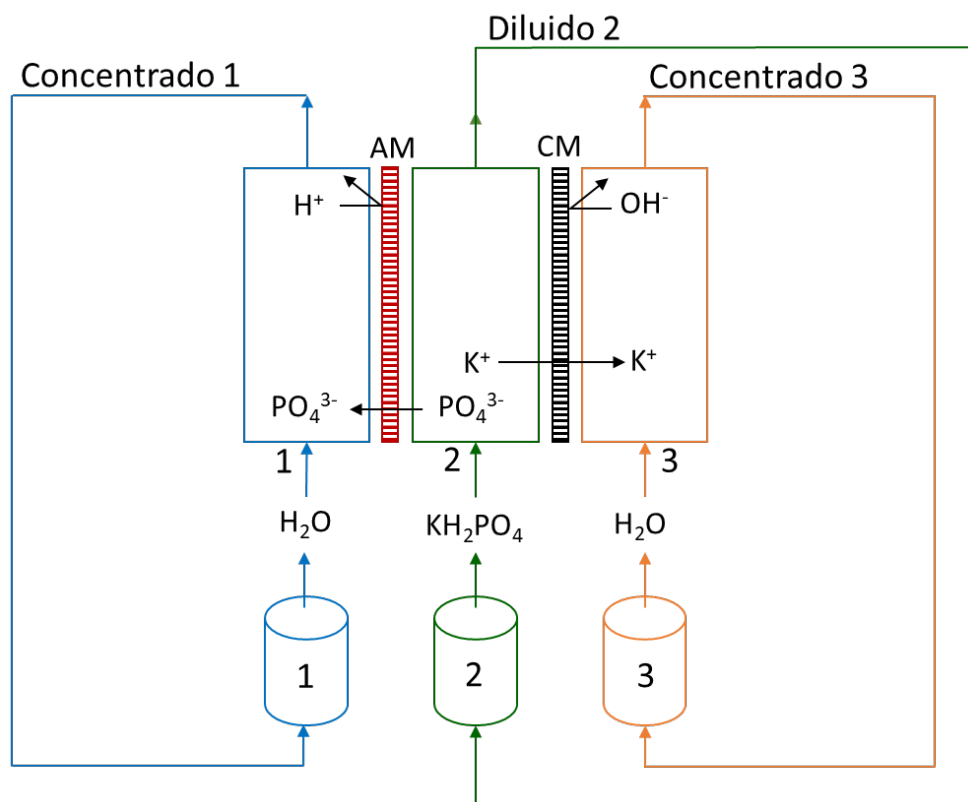


Figura 7.2. Esquema diálisis con agua destilada.

Este experimento se realiza durante 24 horas y tras este tiempo se observa que el fósforo se transporta parcialmente a la cámara 1, siendo mayormente retenido en la membrana. Para poder movilizarlo, se decide acidificar la muestra añadiendo 1 mL de H_2SO_4 1 M en cada una de las cámaras para alcanzar un pH 2, y se deja funcionando el experimento otras 24 horas.

En la Figura 7.3 se indica la adición del ácido a las 24 horas con una línea vertical, que da lugar a la movilización del fosfato adsorbido que se libera en las cámaras 1 y 2. Desde ese momento se observa claramente un flujo de fosfato desde la cámara 2 a la cámara 1, en la que se consigue recuperar un 40 % al final del experimento a las 48 h. Este resultado se considera de menor importancia para una recuperación efectiva del fosfato en aguas por lo que se explorarán otras condiciones de operación que aceleren el proceso.

En la Tabla 7.1 se muestran las condiciones de pH y conductividad eléctrica durante este experimento, que han estado condicionadas mayormente por la adición de 1 mL de H_2SO_4 1 M en cada cámara.

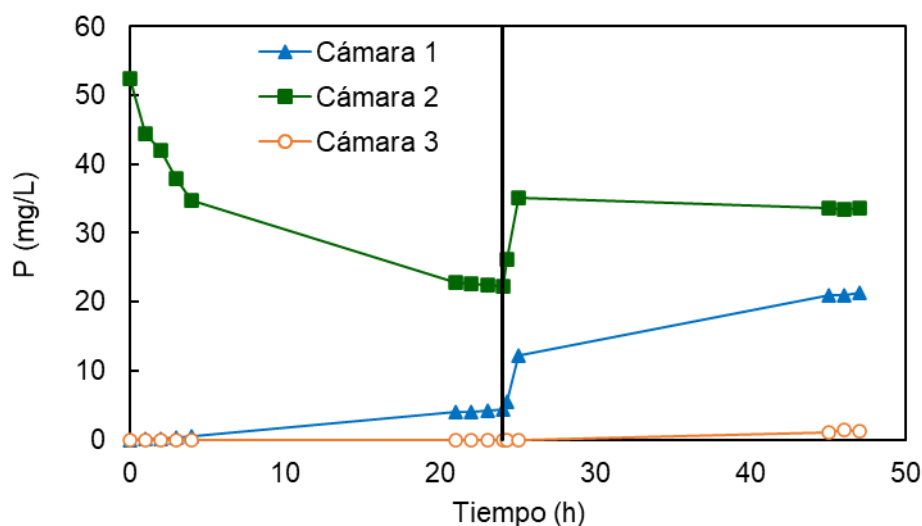


Figura 7.3. Concentración de fósforo en cada cámara del equipo de diálisis.

Tabla 7.1. Diferencia de pH y conductividad con respecto al tiempo en la diálisis con agua destilada.

Tiempo	pH			CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		
	Cámara			Cámara		
	1	2	3	1	2	3
0	5,55	4,65	5,55	1,36	179	1,36
24 h	3,51	4,08	5,25	163,8	196	11,96
Adición de 1 mL de H_2SO_4 1 M en cada cámara						
24,25 h	2,21	2,31	2,35	3890	3490	3310
47 h	2,15	2,34	2,34	3890	3500	3300

b) Diálisis con sulfato de sodio en el concentrado

Se prepara una disolución con agua destilada a la que se le añade KH_2PO_4 para lograr una cantidad de fósforo inicial en nuestra disolución problema cercana a los 50 mg/L y tras la medición inicial se determina que es de 52,395 mg/L de P-PO_4^{3-} .

En este experimento se sitúa nuestra disolución problema en la botella 2 que está conectada con la cámara 2. Para las cámaras 1 y 3 se ponen disoluciones independientes de sulfato de sodio, Na_2SO_4 , 0,3 M. Entre la cámara 1 y 2 se instala una membrana aniónica representada como AM en la Figura 7.4; y entre la cámara 2 y 3 se instala una membrana catiónica representada como CM. Por lo tanto, el fósforo debería transportarse desde la cámara 2 que contiene el diluido hasta la cámara 1 con el concentrado, para ello, se trabaja a un caudal de 60 mL/min y se toman muestras cada hora.

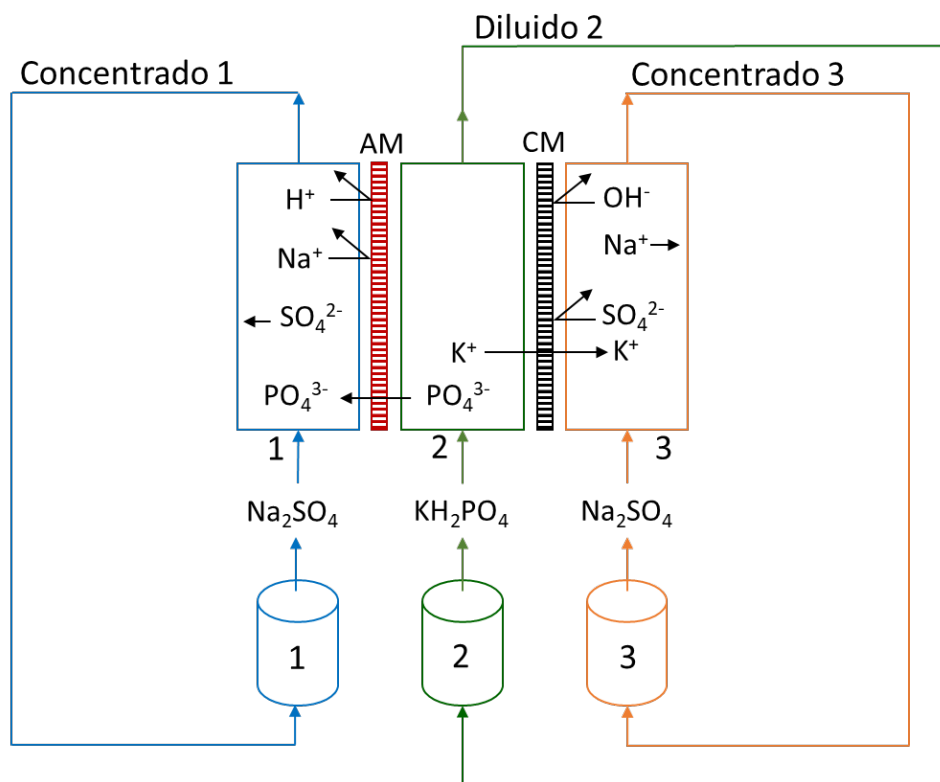


Figura 7.4. Esquema diálisis con sulfato de sodio.

Este experimento se realizó durante 24 horas y dado que los resultados de recuperación no han sido los esperados (26% de recuperación) a pesar del aumento en la conductividad de las disoluciones de concentrado, se puede concluir que el proceso de diálisis no responde correctamente debido a que el fosfato se queda absorbido y se limita la transferencia de iones, por lo tanto, se plantea la opción de emplear electrodiálisis para mejorar la velocidad de flujo de iones y la eficacia de recuperación de fosfato.

7.4.3. Electrodiálisis

a) Electrodiálisis con sulfato de sodio aplicando 20 V a un experimento con diálisis previa.

Se continua con el experimento anterior de diálisis con sulfato de sodio al que se le aplica una tensión de 20 V y en el que se tomaron muestras cada 15 minutos, durante 3 horas, de modo que el experimento tendrá una duración total de 27 horas, correspondiendo las primeras 24 horas a la diálisis y las 3 horas restantes a electrodiálisis. En la diálisis se alcanzó una recuperación del 26% en 24 h, mientras que al aplicar la electrodiálisis la recuperación de fosfato subió hasta el 74% en 3 horas. El consumo eléctrico fue de 6,25 Wh.

La aplicación de la corriente se indica en la Figura 7.5 con una línea vertical, donde se puede observar el cambio significativo de eliminación y recuperación de fosfato cuando se aplica la electrodiálisis. Debido a estos buenos resultados se decide repetir el experimento aplicando el voltaje desde el principio para determinar el comportamiento de la electrodiálisis de forma precisa.

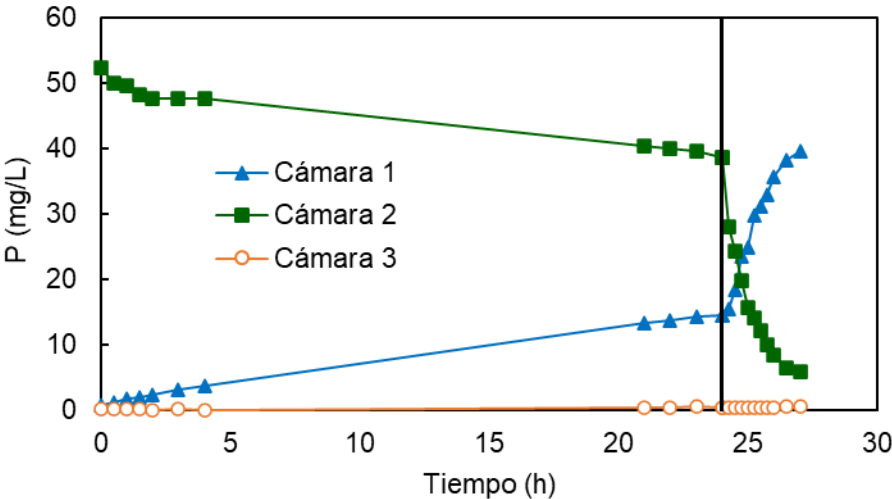


Figura 7.5. Diálisis y electrodiálisis con sulfato de sodio.

Se observa que durante la diálisis la conductividad aumenta en la cámara 2 que presenta la disolución problema y en el resto se mantiene (Tabla 7.2). Tras la electrodiálisis la conductividad aumenta en la cámara 1 y 3 y en la cámara 2 disminuye. El pH durante la diálisis se mantiene prácticamente igual, pero, tras aplicar la electrodiálisis sucede que en la cámara 1 se pasa a un pH ácido, en la cámara 2 el pH disminuye y en la cámara 3 se convierte a un pH alcalino. Estos resultados son consecuencia directa del flujo de iones entre las cámaras, y especialmente de la aplicación de la corriente eléctrica y de la electrolisis del agua que induce la acidificación en el ánodo y la alcalinización en el cátodo (Pérez y Martínez, 2018).

Tabla 7.2. Diferencia de pH y conductividad con respecto al tiempo en la diálisis con sulfato de sodio y electrodiálisis de 20 V a las 24 horas.

Tiempo	pH			CE (μS/cm)		
	Cámara			Cámara		
	1	2	3	1	2	3
Diálisis						
0	4,03	4,90	3,60	44100	683	44000
24 h	4,19	4,26	3,55	41800	2650	44000
Electrodiálisis						
24 h	4,19	4,26	3,55	41800	2650	44000
27 h	2,40	3,71	12,87	46000	693	49400

b) Electrodíálisis de agua destilada con KH_2PO_4 y sulfato de sodio aplicando 20 V

Se prepara una disolución con agua destilada a la que se le añade KH_2PO_4 para lograr una cantidad de fósforo inicial en nuestra disolución problema cercana a los 50 mg/L y tras el análisis inicial se determina que es de 44,412 mg/L de P.

En este experimento se sitúa nuestra disolución problema en la botella 2 que está conectada con la cámara 2 y para las cámaras 1 y 3 se ponen disoluciones independientes de sulfato de sodio, Na_2SO_4 , 0,3 M. Entre la cámara 1 y 2 se instala una membrana aniónica representada como AM en la Figura 7.6, y entre la cámara 2 y 3 se instala una membrana catiónica representada como CM. Se trabaja a un caudal de 60 mL/min y se toman muestras cada hora en cada una de las tres cámaras para ver su evolución.

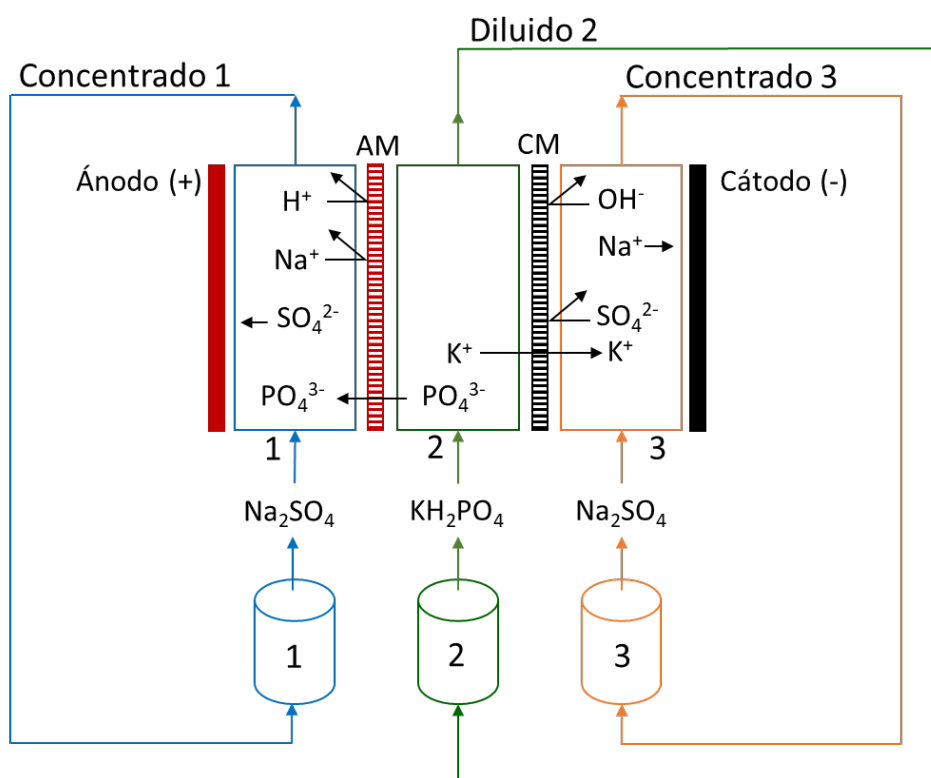


Figura 7.6. Esquema electrodíálisis con sulfato de sodio.

Durante el experimento se observa una disminución monótona de la concentración de fosfato en la cámara 2 que se transporta a la cámara 3, siendo cero la concentración de fosfato en todo momento en la cámara 1. Tras 4 h se observa una recuperación del 75% (Figura 7.7).

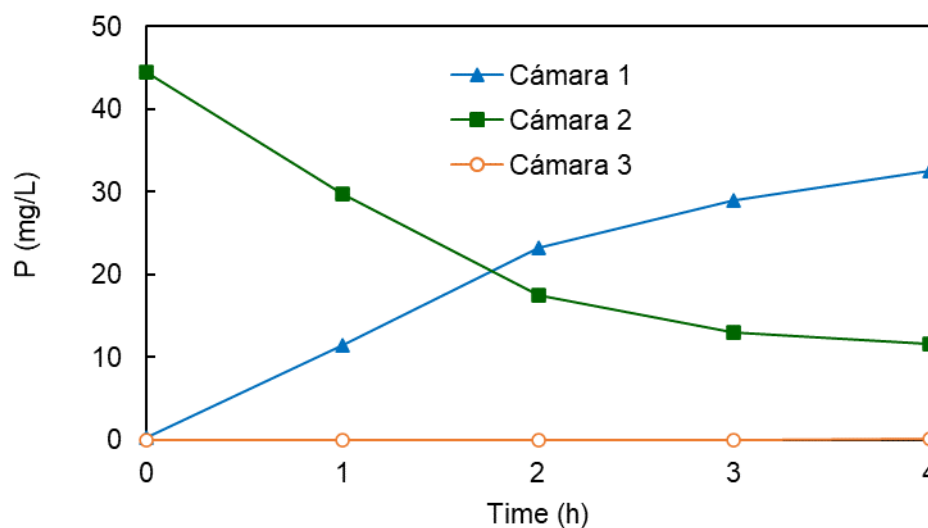


Figura 7.7. Concentración de fósforo en cada una de las cámaras de la electrodiálisis con sulfato de sodio.

La tensión se mantiene constante a lo largo del experimento a 20 V, en cambio, la intensidad va disminuyendo conforme se elimina el fósforo debido a la disminución de la concentración de iones que soporten el transporte de la corriente eléctrica (Figura 7.8).

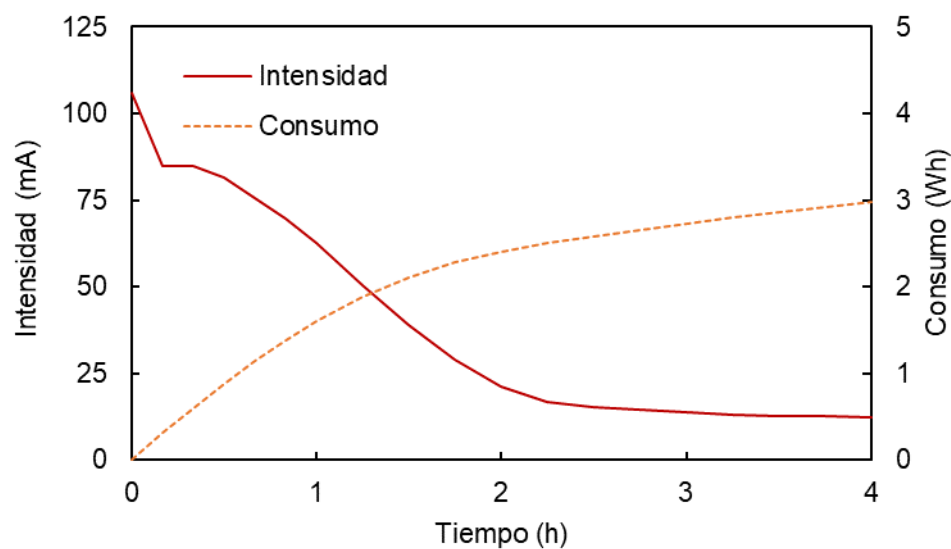


Figura 7.8. Evolución de la intensidad y consumo durante el experimento de electrodiálisis de agua destilada con KH_2PO_4 y sulfato de sodio aplicando 20 V.

Se observa que la conductividad solo varía significativamente en la cámara 2 que presenta la disolución problema que se quiere eliminar terminando el proceso con un valor bajo de conductividad. Con respecto a la variación de pH sucede que en la cámara 1 pasa a un pH ácido, en la cámara 2 el pH disminuye y en la cámara 3 se convierte a un pH alcalino, debido al efecto de la electrolisis del agua, tal y como se ha comentado anteriormente (Tabla 7.3).

Tabla 7.3. Diferencia de pH y conductividad durante el experimento de electrodiálisis de agua destilada con KH_2PO_4 y sulfato de sodio aplicando 20 V.

Tiempo	pH			CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		
	Cámara			Cámara		
	1	2	3	1	2	3
0	4,97	4,9	5,84	44800	733	44800
4 h	2,78	3,93	12,89	46000	286	47100

c) Electrodiálisis con agua residual y sulfato de sodio aplicando 10 V, 20 V y 30 V.

Se repite el mismo esquema que en la Figura 7.6 sustituyendo la disolución de fosfato de la botella 2, por una muestra de agua residual de entrada en una depuradora. En este experimento se va a recuperar el fosfato presente en una muestra de agua residual, con la presencia de otros iones y materia orgánica contaminante, típica de un agua residual urbana.

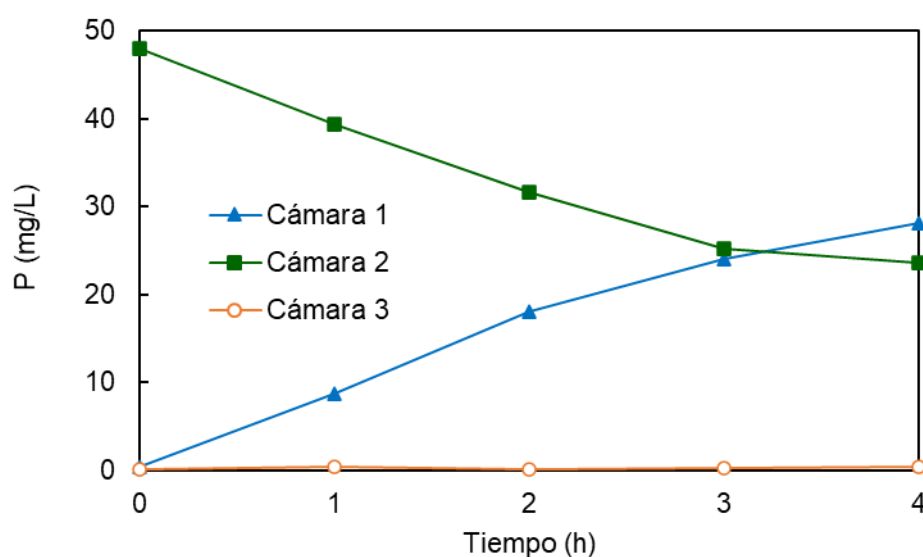


Figura 7.9. Evolución de la concentración de fósforo en cada cámara durante el experimento de electrodiálisis de agua residual y sulfato de sodio aplicando 10 V.

En la Figura 7.9, Figura 7.10 y Figura 7.11 se representa la variación de concentraciones de fósforo en cada una de las tres cámaras según se va desarrollando la electrodiálisis en un experimento de 4 h, para 10, 20 y 30 V, respectivamente.

Se observa que la recuperación en la cámara 1 es directamente proporcional a aumentar la tensión aplicada, es decir, a mayor tensión se consigue una mayor recuperación de fósforo en el mismo tiempo de tratamiento.

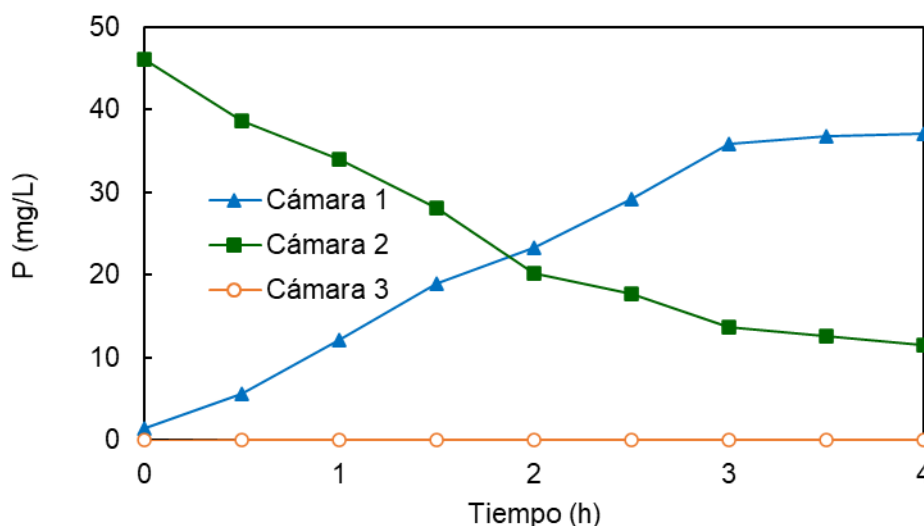


Figura 7.10. Evolución de la concentración de fósforo en cada cámara durante el experimento de electrodiálisis de agua residual y sulfato de sodio aplicando 20 V.

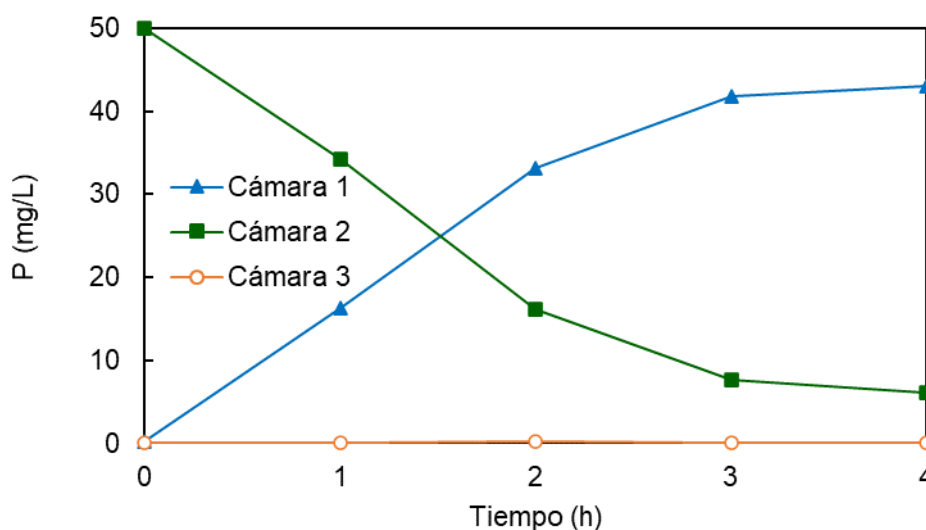


Figura 7.11. Evolución de la concentración de fósforo en cada cámara durante el experimento de electrodiálisis de agua residual y sulfato de sodio aplicando 30 V.

La intensidad se va reduciendo a lo largo del tiempo según se va reduciendo el nivel de fósforo, hecho que se observa de forma clara en los experimentos a los que se les aplica 20 y 30 V (Figura 7.12). El consumo aumenta con la diferencia de potencial aplicado, lo que pone de manifiesto que, al aumentar la diferencia de potencial, aumenta la extensión de reacciones paralelas sobre los electrodos, como la electrolisis del agua. De este modo, es interesante ajustar la diferencia de potencial para aumentar la velocidad de transferencia de fosfato sin aumentar demasiado el consumo eléctrico.

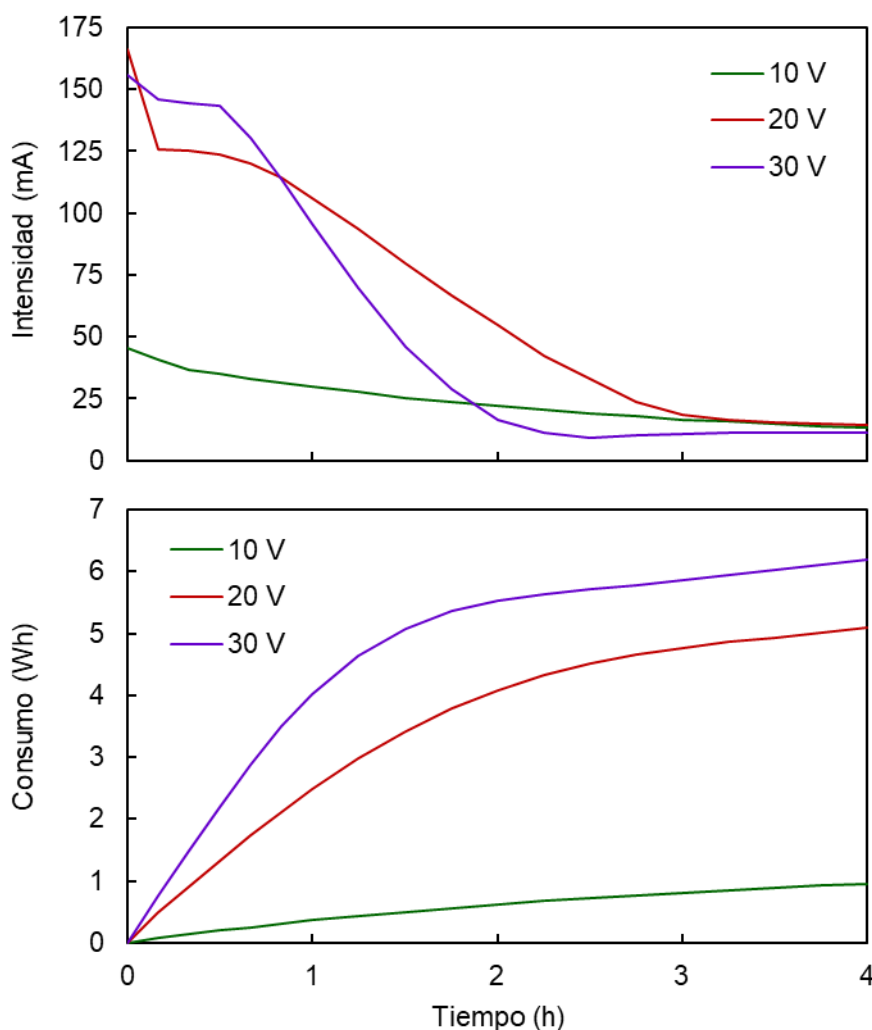


Figura 7.12. Evolución de la intensidad y consumo en cada cámara durante los experimentos de electrodiálisis de agua residual y sulfato de sodio.

Se observa que la conductividad (Tabla 7.4) solo varía significativamente en la cámara 2 que presenta la disolución problema que contiene el fosfato que se quiere recuperar, terminando el proceso con un valor bajo de conductividad. Con respecto a la variación de pH sucede que en la cámara 1 se pasa a un pH ácido, en la cámara 2 el pH disminuye y en la cámara 3 se convierte a un pH alcalino debido a la electrolisis del agua.

Tabla 7.4. Diferencia de pH y conductividad durante los experimentos de electrodiálisis de agua residual y sulfato de sodio.

Dif. de Potencial	Tiempo	pH			CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		
		Cámara			Cámara		
		1	2	3	1	2	3
10 V	0	5,77	6,53	5,86	44700	1390	44200
	4 h	2,78	6,52	12,50	45200	368	46700
20 V	0	7,80	6,61	8,28	44300	1129	44300
	4 h	2,71	3,71	12,90	46200	159	48200
30 V	0	5,77	6,58	6,06	44800	862	44400
	4 h	2,80	4,17	12,47	45800	80,7	46100

El experimento aplicando 10 V presenta un consumo eléctrico bajo de 0,958 Wh pero con respecto a los experimentos de 20 y 30 V presenta un consumo específico bajo. Evaluando los experimentos de 20 y 30 V tienen un consumo específico similar, pero se decide seleccionar el experimento de 30 V en el que se consigue una recuperación de fósforo del 85,9 % (Tabla 7.5).

Tabla 7.5. Resumen de los experimentos de electrodiálisis de agua residual y sulfato de sodio.

Dif. de Potencial	Tiempo	P recuperado	Consumo eléctrico (Wh)	Consumo específico (Wh/g)
		Cámara 1		
10 V	4 h	57,8%	0,96	145,4
20 V	4 h	77,5%	5,09	609,9
30 V	4 h	85,9%	6,20	601,7

d) Electrodiálisis con agua residual y ácido fosfórico aplicando 30 V.

En este experimento se decide cambiar la disposición de las membranas según se indica a continuación:

- La membrana catiónica se sitúa entre la cámara 1 y la cámara 2.
- La membrana aniónica se sitúa entre la cámara 2 y la cámara 3.

Con esta disposición de membranas el diluido (solución original con fosfato a recuperar) se sitúa en la cámara 3 y el fósforo se va a recuperar en la cámara 2 (Figura 7.13).

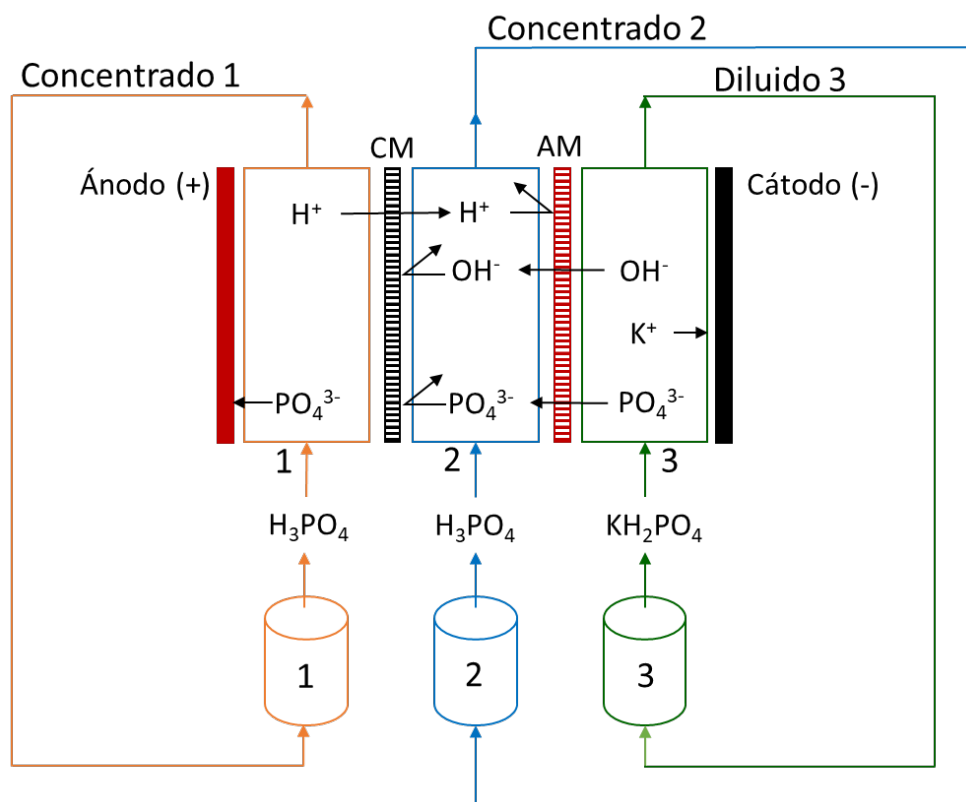


Figura 7.13. Esquema electrodiálisis con ácido fosfórico.

Se realizan dos experimentos en los que se emplea ácido fosfórico como disolución en las cámaras 1 y 2, estando la muestra de agua residual en la cámara 3. En el primer experimento la concentración de H_3PO_4 es de 0,1 M, mientras que en el segundo experimento se decide triplicar la concentración de fosfórico hasta 0,323 M para aumentar la conductividad eléctrica del sistema, lo que puede tener un efecto en el transporte de iones fosfato desde la cámara 3 con agua residual.

Como se observa en la Figura 7.14 y Figura 7.15, a partir del agua residual en la cámara 3 con una concentración de fosfato de aproximadamente 50 mg/L P-PO_4^{3-} se consigue una mayor eliminación y recuperación de fósforo en el experimento con 0,323 M de fosfórico en las cámaras 1 y 2 gracias a la mayor intensidad de corriente registrada que mejora el transporte de iones.

También se observa en estos experimentos que, aplicando una tensión constante, la intensidad de corriente presenta valores diferentes pero un perfil similar a lo largo del tiempo hasta las 4 h, sin embargo, debido a que la intensidad es mayor en el experimento con 0,323 M de fosfórico, el consumo es mayor con respecto al experimento con 0,1 M de fosfórico (Figura 7.16).

Se observa un aumento significativo de la conductividad eléctrica en la cámara 2, que es en la cámara en la que se recupera el fósforo, con un descenso en la cámara 3 (el diluido). Con respecto a la variación de pH sucede que en la cámara 1 y 2 se mantienen en medio ácido y en la cámara 3 se alcanza un pH alcalino debido a la electrolisis del agua (Tabla 7.6).

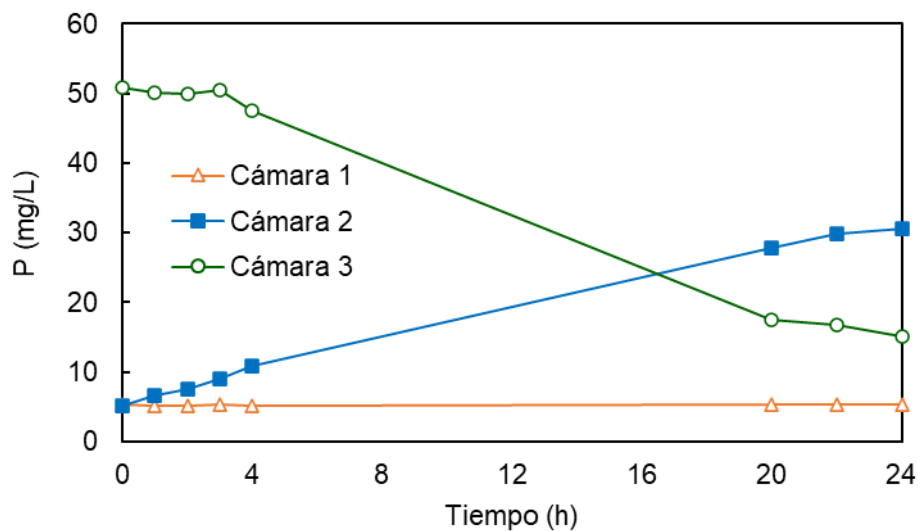


Figura 7.14. Evolución de la concentración de fósforo en cada cámara durante el experimento de electrodiálisis de agua residual y ácido fosfórico 0,1 M.

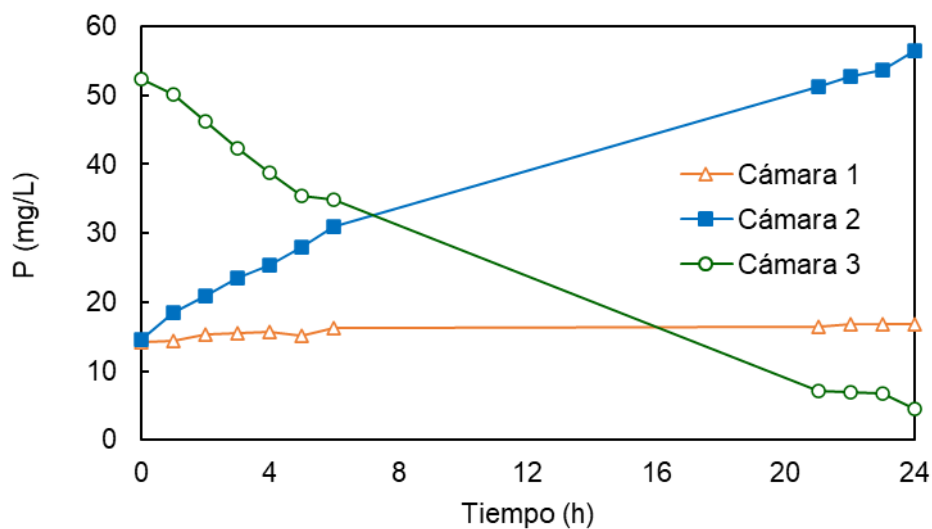


Figura 7.15. Evolución de la concentración de fósforo en cada cámara durante el experimento de electrodiálisis de agua residual y ácido fosfórico 0,3 M.

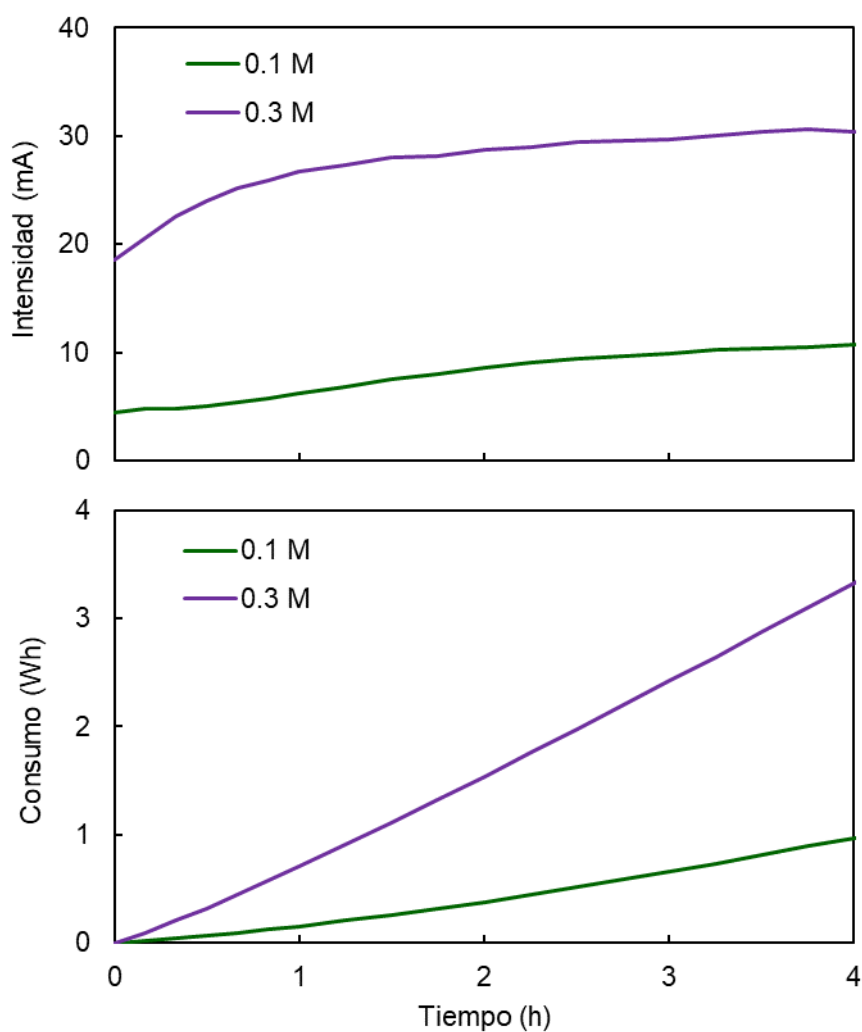


Figura 7.16. Evolución de la intensidad y consumo en cada cámara durante los experimentos de electrodiálisis de agua residual y ácido fosfórico.

Tabla 7.6. Diferencia de pH y conductividad durante los experimentos de electrodiálisis de agua residual y ácido fosfórico.

Exp.	Tiempo	pH			CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		
		Cámara			Cámara		
		1	2	3	1	2	3
0,1 M	0	3,86	3,87	6,46	66,8	66,6	1724
	4 h	4,26	3,1	9,1	67,5	472	1596
	24 h	3,9	2,31	12,31	76	1840	1270
0,3 M	0	3,41	3,41	6,52	185,5	192,7	1759
	6 h	1,71	3,18	12,62	236	1910	1605
	24 h	1,8	3,21	12,8	240	2234	1593

El experimento con una molaridad de 0,1 M presenta un consumo eléctrico que es casi cuatro veces menor que el correspondiente al experimento con 0,3 M, pero la recuperación de fósforo es del 49,9 % en 24 h. Para el experimento con 0,3 M, la recuperación a las 24 horas es de 80,1 %. Es decir, el aumento de concentración de fosfórico en las cámaras 1 y 2 permite duplicar la recuperación de fósforo del agua residual con un consumo que se multiplica por 4. Por tanto, el consumo específico asociado a la recuperación de fósforo se duplica al pasar de 0.1 a 0.323 M de fosfórico. Estos resultados indican que sí se puede mejorar la velocidad de recuperación de fosfato ajustando las condiciones de operación a costa de asumir un consumo eléctrico mayor (Tabla 7.7).

Tabla 7.7. Resumen de los experimentos de electrodiálisis de agua residual y ácido fosfórico.

Exp.	Tiempo	P recuperado	Consumo eléctrico (Wh)	Consumo específico (Wh/g)
		Cámara 2		
0,1 M	4 h	11,1%	0,97	365,6
	24 h	49,9%	8,18	692,2
0,3 M	6 h	31,3%	5,15	681,5
	24 h	80,1%	30,89	1649,2

7.5. Prototipo de celda de 5 cámaras

7.5.1. Materiales

a) Recipientes con disoluciones

Este equipo está formado por 5 botellas con una capacidad de 500 mL.

b) Celdas

Se han diseñado cámaras de polietileno que permiten instalar membranas en su interior con un área útil de 28,27 cm².

c) Electrodo

Se han diseñado unos electrodos de titanio platinizado que se emplean como ánodo y como cátodo, con un área útil igual al de las membranas empleadas en este equipo.

d) Membranas

Se emplean las membranas proporcionadas por Suez:

- Membrana aniónica SUEZ 2 ADR-ANION AR204E MK4
- Membrana catiónica Suez EDR-CATION.CR67E MK4

e) Tubería

Se ha empleado tubería flexible de la marca ESPIROFLEX con color transparente que presenta un diámetro interior de 4 mm y un diámetro exterior de 6 mm. Es una tubería con buena resistencia química asociada a las propiedades habituales del PVC.

f) Fuente de alimentación

Permite aplicar una diferencia de potencial constante en cada experimento entre 0 y 30 V y para comprobar estos valores se ha empleado un amperímetro y un voltímetro para registrar los valores de intensidad de corriente y diferencia de potencial a lo largo de cada experimento.

g) Bomba

Se emplean bombas peristálticas con una capacidad de flujo de 1 L/h.

En la Figura 7.17 se puede observar el prototipo que consta de cinco cámaras, dos electrodos que se sitúan en los extremos y una membrana entre cada una de las cámaras con una bomba independiente para alimentar cada disolución en cada cámara.

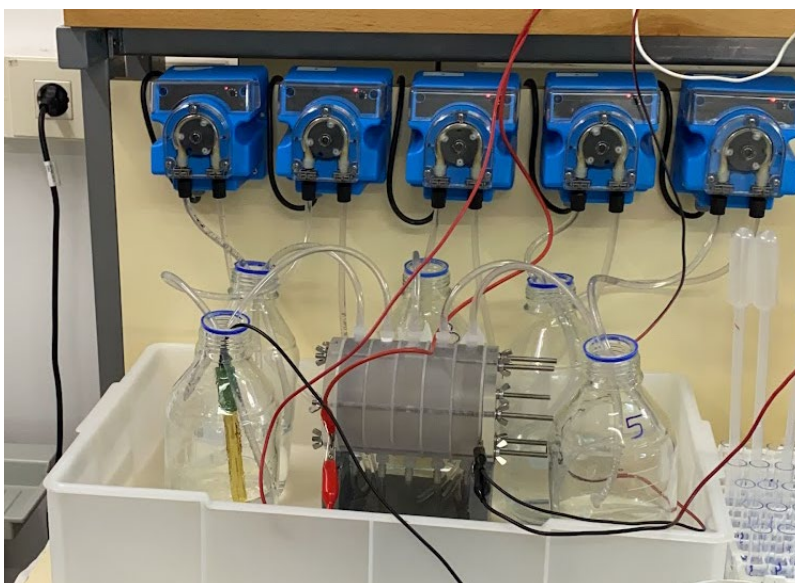


Figura 7.17. Prototipo de celda de electrodiálisis con 5 cámaras.

7.5.2. *Electrodiálisis con cámaras independientes.*

Se prepara una disolución con agua destilada a la que se le añade KH_2PO_4 para lograr una cantidad de fósforo inicial en la disolución problema cercana a los 50 mg/L de P-PO_4^{3-} y tras el análisis inicial se determina que la concentración exacta es de 40,98 mg/L de P-PO_4^{3-} , empleando el método del ácido vanadomolibdofosfórico.

En este experimento cada cámara es independiente y se sitúa la disolución problema en la botella 3 que está conectada con la cámara 3. En las cámaras contiguas, es decir, la cámara 2 y 4 circula el concentrado que consiste en agua destilada. Por las cámaras 1 y 5 circula el electrolito que es Na_2SO_4 0,3 M (Figura 7.18).

Entre las cámaras 2 y 4 y entre las cámaras 4 y 5 se instala una membrana aniónica representada como AM en la Figura 7.18 y entre las cámaras 1 y 2 y entre las cámaras 3 y 4 se instala una membrana catiónica representada como CM. Por lo tanto, el fósforo debería transportarse desde nuestra cámara 3 que contiene el diluido hasta la cámara 2 con el concentrado, para ello, se trabaja a un caudal de 60 mL/min y se toman muestras cada hora.

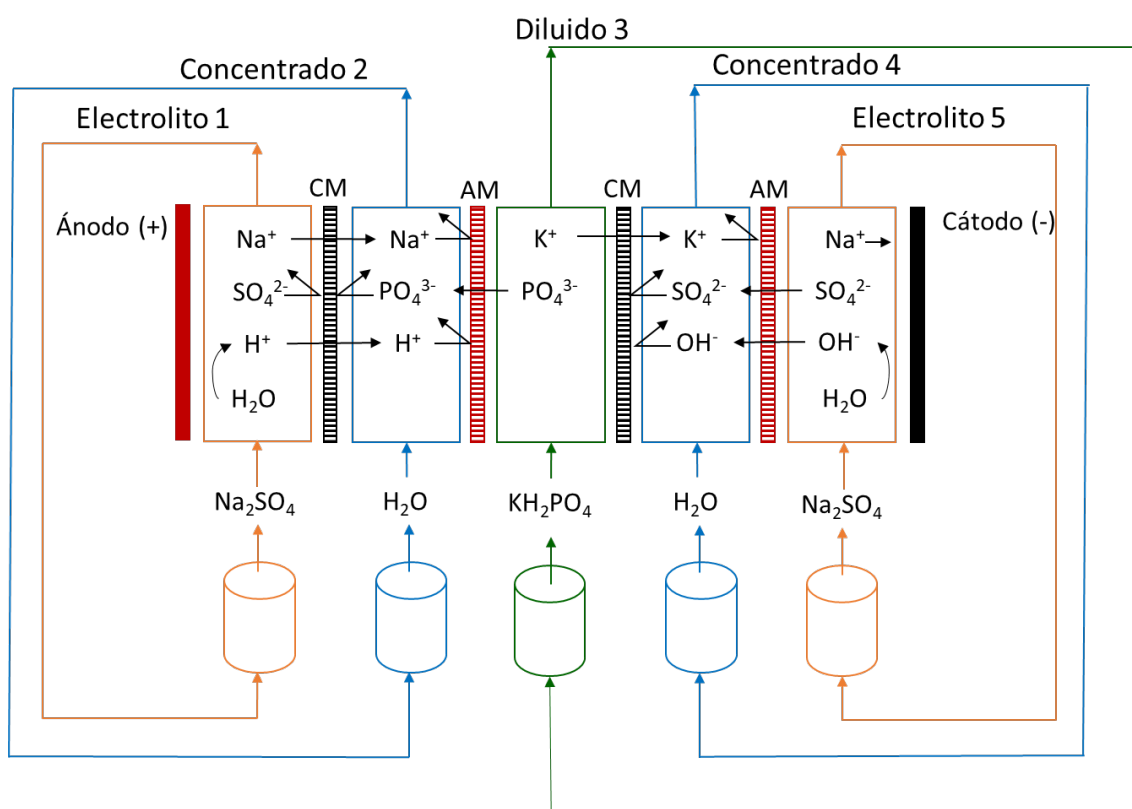


Figura 7.18. Esquema de electrodiálisis con 5 cámaras independientes.

Durante la realización del experimento se observa que, en las cámaras externas, 1 y 5, que contienen el electrolito, su concentración de fósforo se mantiene prácticamente constante a valor 0 durante el transcurso del experimento. En la cámara 3, la concentración de fósforo va disminuyendo y se va recuperando en la cámara 2, sin embargo, en la cámara 4, no se recupera porque la membrana catiónica que comunica la cámara 3 con la cámara 4 no permite el traspaso de fósforo de una cámara a otra (Figura 7.19). Este es el comportamiento esperado según el esquema de la Figura 7.18.

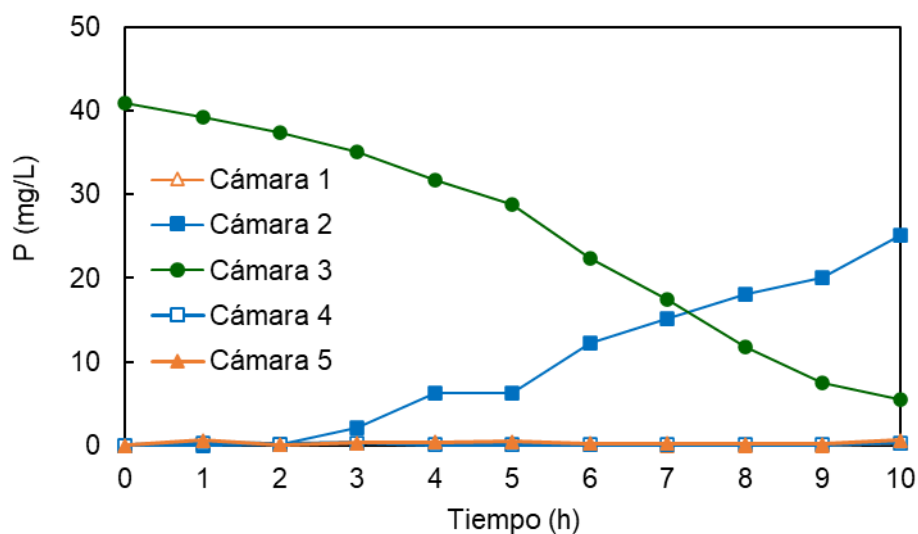


Figura 7.19. Concentración de fósforo en cada una de las cámaras de la electrodiálisis con cámaras independientes de sulfato de sodio.

La intensidad de corriente a lo largo del tiempo sufre una variación pasando por un máximo entre las 5 y 6 horas, descendiendo monótonamente desde este punto hasta el final del experimento a las 10 h, operando siempre a un voltaje constante de 30 V. Esta evolución de la intensidad de corriente es debido a las variaciones de conductividad eléctrica especialmente en la cámara 3 que es la que se va agotando en iones.

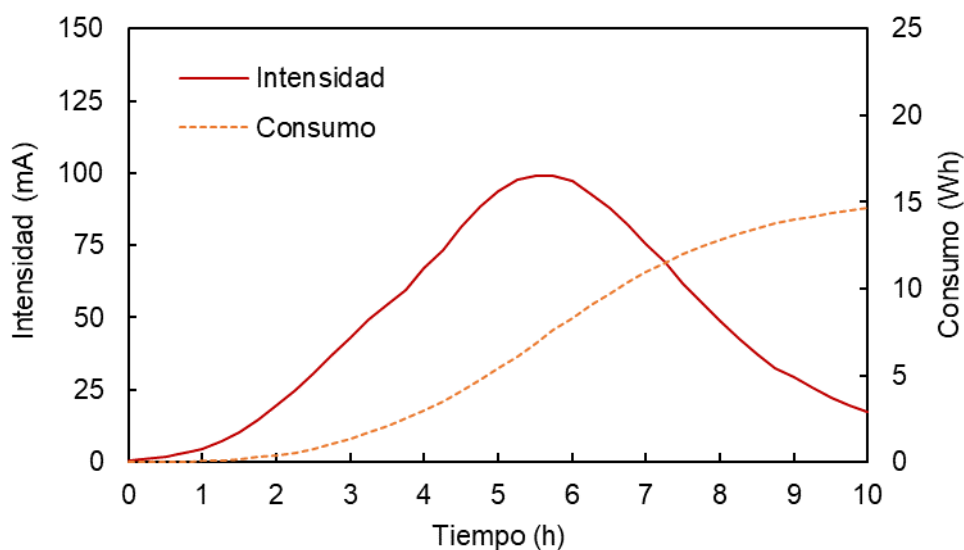


Figura 7.20. Evolución de la intensidad y consumo durante el experimento de electrodiálisis con 5 cámaras independientes y sulfato de sodio aplicando 30 V.

En la Tabla 7.8 se observa que la conductividad desciende en la cámara 3 que presenta la disolución problema desde la que se quiere recuperar el fosfato, terminando el proceso con un valor bajo de conductividad, mientras que, en las cámaras del concentrado, que son la 2 y 4, la conductividad aumenta. Las cámaras del electrolito aumentan un poco su conductividad, pero no de manera significativa. Con respecto a la variación de pH sucede que en las cámaras 1 y 4 se pasa a un pH ácido, en la cámara 3 el pH disminuye y en las cámaras 2 y 5 se convierten en un pH alcalino. Esto es debido a la electrolisis del agua sobre los electrodos y al flujo de iones a través de las membranas inducido por el campo eléctrico.

Tabla 7.8. Diferencia de pH y conductividad con respecto al tiempo en la electrodiálisis con 5 cámaras independientes y sulfato de sodio aplicando 30 V.

Tiempo	pH					CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)				
	Cámara					Cámara				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
0	5,94	5,60	6,51	5,60	5,94	44200	1,54	1478	1,54	44200
4 h	3,16	11,59	3,46	4,00	12,38	45400	705	630	783	46200
10 h	2,42	12,83	3,66	2,18	12,62	46400	3710	140	7400	48700

Dado que la recuperación solo se produce en la cámara 2 y que el porcentaje a las 4 horas es solo del 15,3 %, alcanzando a las 10 horas el 61,2% (Tabla 7.9), se decide repetir el experimento comunicando las cámaras 1 y 5 que presentan el electrolito y las cámaras 2 y 4 que contienen en concentrado (Smith y Johnson, 2019).

Tabla 7.9. Resumen del experimento de electrodiálisis de 5 cámaras independientes y sulfato de sodio.

Tiempo	P recuperado	Consumo eléctrico	Consumo específico
	Cámara 2	(Wh)	(Wh/g)
4 h	15,3%	2,97	972,3
10h	61,2%	14,65	1285,9

7.5.3. Electrodiálisis con cámaras conectadas.

A continuación, se presenta la configuración con 5 cámaras en las que las cámaras 1 y 5 están conectadas teniendo un solo electrolito y las cámaras 2 y 4 también están conectadas presentando un solo concentrado como se puede observar en la Figura 7.21.

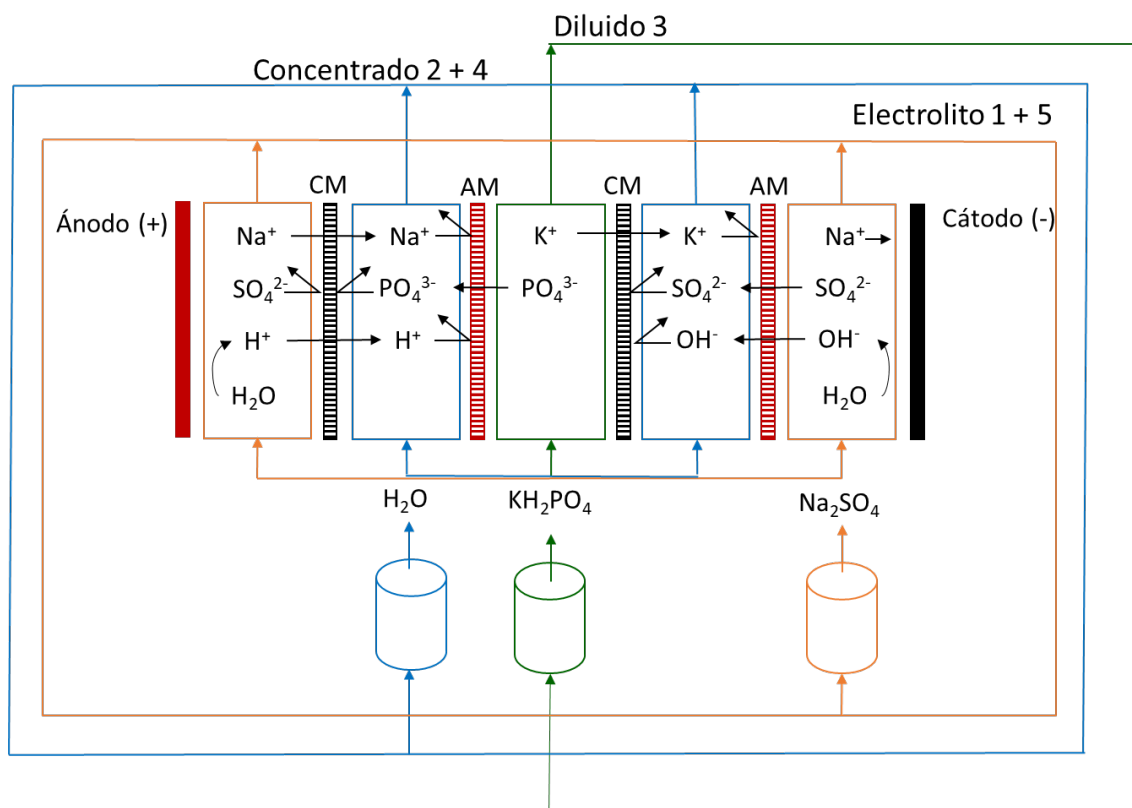


Figura 7.21. Esquema de electrodiálisis con 5 cámaras conectadas.

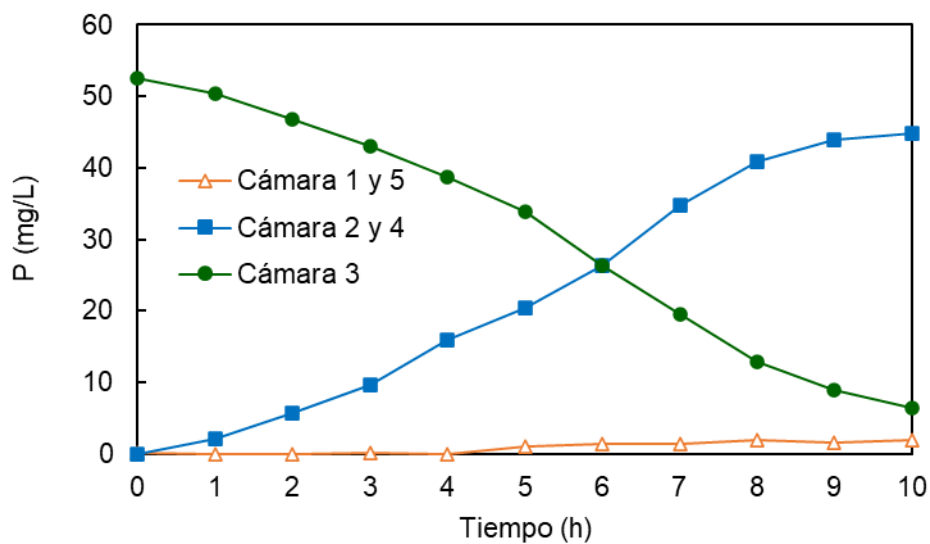


Figura 7.22. Concentración de fósforo en cada una de las cámaras de la electrodiálisis con cámaras conectadas y sulfato de sodio de electrolito.

Se prepara una disolución con agua destilada a la que se le añade KH_2PO_4 para lograr una cantidad de fósforo inicial en nuestra disolución problema cercana a los 50 mg/L y tras el análisis inicial se determina que es de 52,46 mg/L de P-PO_4^{3-} empleando el método del ácido vanadomolibdofosfórico.

Tal y como se puede ver en la Figura 7.22, prácticamente todo el fósforo que se consigue eliminar de la cámara 3 se consigue recuperar en las cámaras 2 y 4, que corresponden con el concentrado, mientras que la cámara del electrolito se mantiene constante a un valor próximo a 0.

La intensidad a lo largo del tiempo sufre una variación debido a la conductividad de las disoluciones en las cámaras, alcanzando un máximo entre las 3 y 4 horas, momento en el que comienza a descender de forma paulatina hasta el final del experimento a las 10 h, operando siempre a una diferencia de potencial constante a 30 V (Figura 7.23).

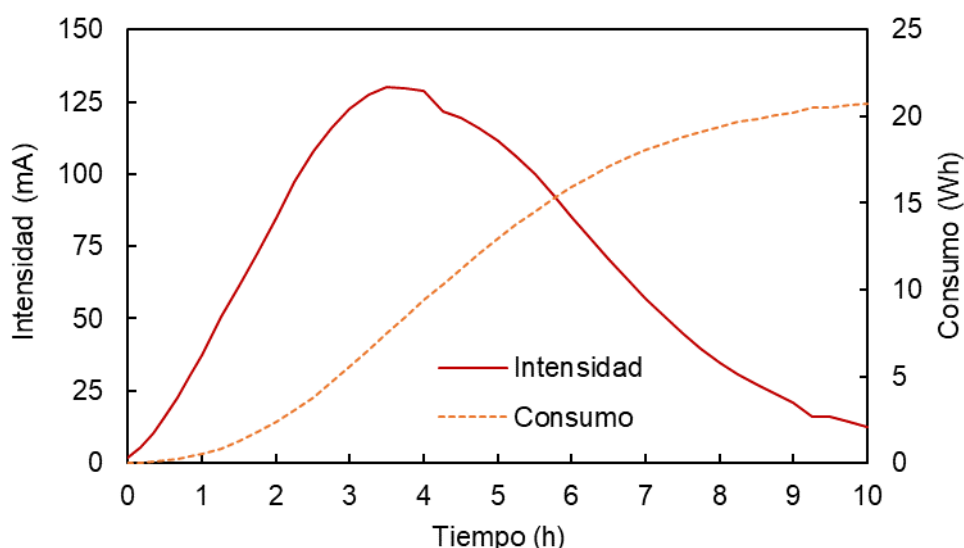


Figura 7.23. Evolución de la intensidad y consumo durante el experimento de electrodiálisis con 5 cámaras conectadas y sulfato de sodio de electrolito.

Se observa que la conductividad desciende en la cámara 3 en la que se encuentra el agua residual problema que se quiere eliminar terminando el proceso con un valor bajo de conductividad, mientras que en las cámaras del concentrado la conductividad aumenta. Las cámaras del electrolito disminuyen un poco su conductividad, pero no de manera significativa. Con respecto a la variación de pH, a las 4 horas, las cámaras del electrolito (1 y 5) se mantienen con un valor similar al inicial, las cámaras 2 y 4 pasan a pH alcalino y la cámara 3 pasa a pH ácido. A las 10 horas, cuando se finaliza el experimento, el pH en las cámaras del electrolito siguen con un valor similar al inicial, las cámaras del

concentrado han alcanzado un valor próximo al neutro, y en la cámara 3 del diluido se alcanza un valor de pH 4, algo más ácido que el valor original de pH 6.64 (Tabla 7.10).

Tabla 7.10. Diferencia de pH y conductividad con respecto al tiempo en la electrodiálisis con 5 cámaras conectadas y sulfato de sodio de electrolito.

Tiempo	pH			CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		
	Cámara			Cámara		
	1+5	2+4	3	1+5	2+4	3
0	4,69	5,78	6,64	44800	26,4	1326
4 h	4,29	11,49	2,58	44800	2450	863
10 h	4,28	6,28	4,01	39900	4780	120,4

En este experimento con una celda de 5 cámaras conectadas se observa que el consumo aumenta con respecto a tener las cámaras independientes, pero el porcentaje de fósforo recuperado ha aumentado de forma considerable llegando a un valor de 85,2 % en 10 horas (Tabla 7.11).

Tabla 7.11. Resumen del experimento de electrodiálisis de 5 cámaras conectadas y sulfato de sodio de electrolito.

Tiempo	P recuperado	Consumo eléctrico	Consumo específico
	Cámara 2+4	(Wh)	(Wh/g)
4 h	30,1%	9,40	1225,5
10 h	85,2%	20,72	987,1

7.6. Prototipo de equipo piloto

7.6.1. Materiales

a) Recipientes con disoluciones

Este equipo está formado por un recipiente para el diluido de 2 L o de 10 L, un recipiente tarado de 2 L para el concentrado, y un depósito incorporado de 5 L donde se introduce el electrolito.

b) Celdas

Tiene una superficie de membrana activa de 64 cm^2 por membrana y un tamaño efectivo de $110 \times 110 \text{ mm}$.

c) Electrodo

Se han diseñado unos electrodos con un área útil igual a la de las membranas empleadas que se utilizan como ánodo y como cátodo.

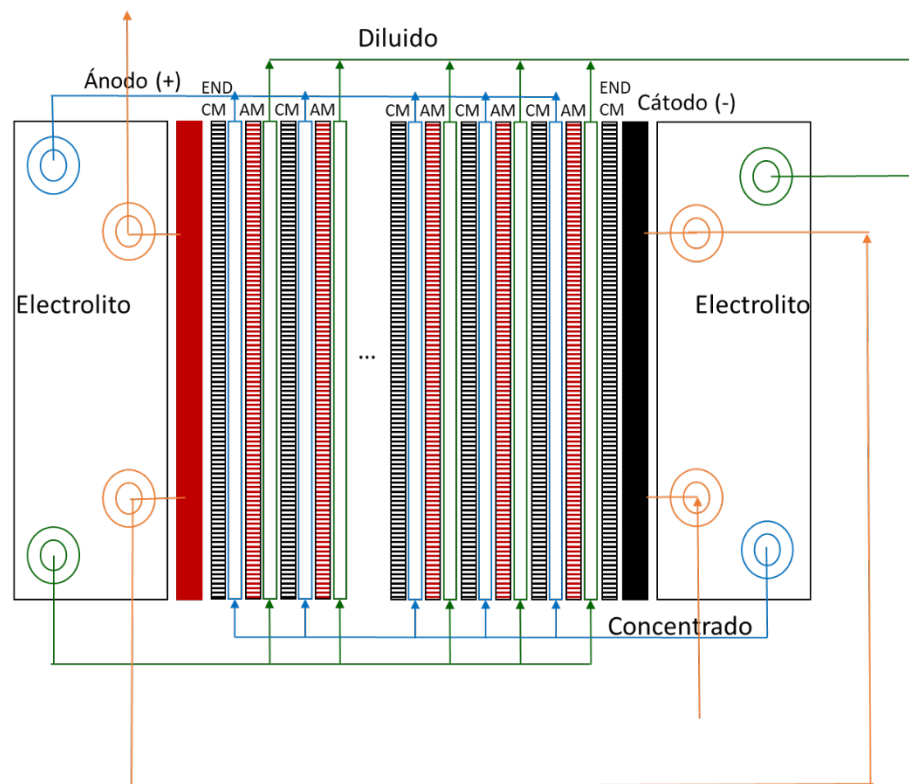


Figura 7.24. Esquema celdas equipo piloto.

d) Membranas

Se usaron 10 membranas aniónicas y 9 catiónicas. En cada extremo, se usó una membrana adicional que son las que están en contacto con los electrodos (Figura 7.24).

Se emplean las membranas:

- Membrana aniónica PC ACID 100 OT
- Membrana Catiónica PCSK
- Membrana MTE

e) Tubería

Se han empleado tubería flexible de PVC que presenta un diámetro interior de 6 mm y un diámetro exterior de 8 mm.

f) Fuente de alimentación

Permite aplicar una diferencia de potencial constante en cada experimento entre 0 y 36 V y trabajar hasta 5 A.

g) Bomba

Se emplean bombas para el diluido y concentrado de capacidad máxima de flujo de 500 L/h y para el electrolito de 800 L/h.

En la Figura 7.25 se puede observar el prototipo, con una bomba independiente para cada disolución (diluido, concentrado y electrolito) y también se puede ver el conjunto de celdas con las membranas y sus electrodos.

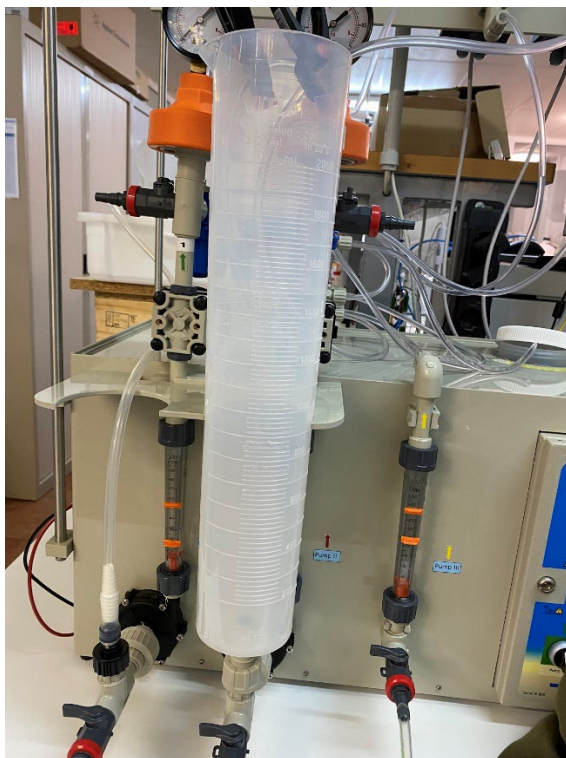


Figura 7.25. Prototipo equipo piloto.

7.6.2. Electrodialisis a diferencia de potencial constante.

Como el área de las membranas en este equipo piloto es mayor, un valor de 64 cm² por membrana y se tienen 10 pares de membranas (10 catiónicas y 9 aniónicas) más dos membranas de cierre en contacto con los electrodos, es decir, un total de 21 membranas, el área útil total de membrana es de 1344 cm². Esta mayor superficie de intercambio con respecto a los prototipos a nivel de laboratorio va a tener como resultado una velocidad de intercambio y recuperación del fósforo significativamente mayor (Lee y Kim, 2020).

Como diluido se empleará agua residual de entrada con un volumen de 1,5 L que se va a recuperar en un concentrado de 1 L de agua destilada. Como electrolito se va a emplear H₃PO₄ en un depósito de 5 L. La elección del ácido fosfórico como electrolito es debida a minimizar las posibles contaminaciones si se emplean diferentes sustancias y a la mayor facilidad de monitorización y análisis al emplear el mismo método de análisis para todas las disoluciones: diluido, concentrado y electrolito (Figura 7.26).

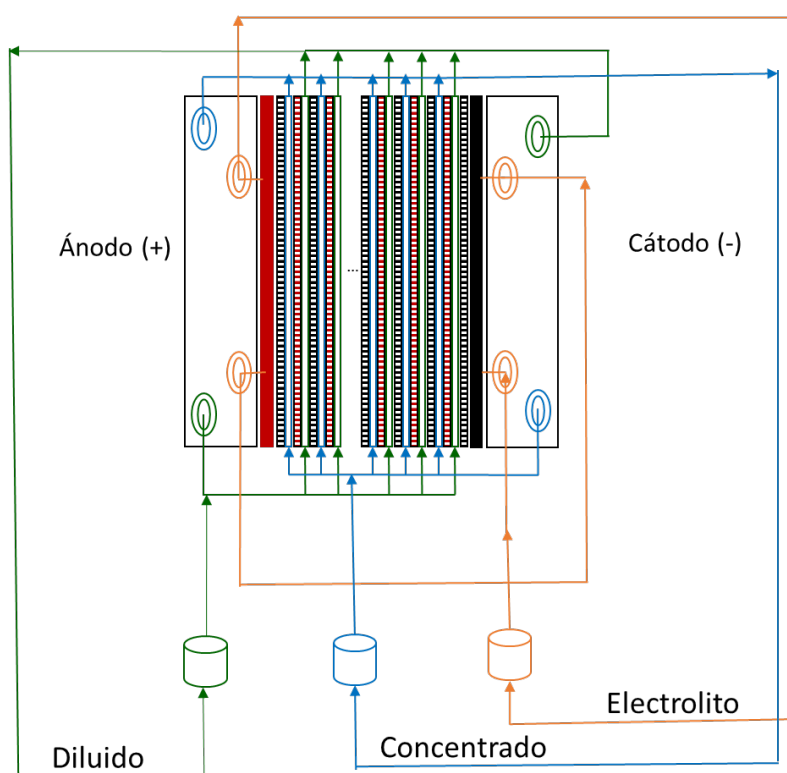


Figura 7.26. Esquema equipo piloto.

La disolución problema se sitúa en el diluido y es una muestra de agua residual de depuradora que presenta una concentración de 30 mg/L de P. El concentrado será agua destilada y el electrolito será ácido fosfórico con un valor de fósforo de 50 mg/L. Tanto en el diluido como en el concentrado se trabaja a un flujo constante de 40 L/h y para el electrolito el flujo se fija en 150 L/h. Se toman muestras de las tres disoluciones cada 5 minutos. Se va a trabajar a un voltaje constante de 35 voltios.

Examinando las concentraciones de fósforo en las tres disoluciones, se observa que el fosfato que se encontraba originalmente en el diluido se transporta a través de la membrana hacia el concentrado alcanzándose una recuperación superior al 90% en 15 min (0.25 h) (Figura 7.27).

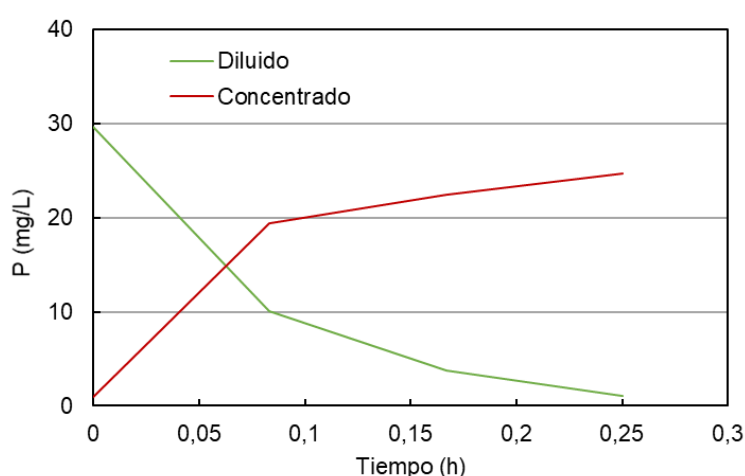


Figura 7.27. Concentración de fósforo con respecto al tiempo del experimento con diluido de 30 mg/L de P.

Se para el experimento cuando el diluido presente una conductividad muy baja, debido a que prácticamente todo el fosfato fue eliminado y transportado hacia el concentrado, tal y como se observa en la Figura 7.28. Con este prototipo a escala piloto, gracias al aumento de la superficie de membranas, se consigue una recuperación rápida y eficaz con un consumo eléctrico bajo en un tiempo corto (Figura 7.29 y Tabla 7.12).

Tabla 7.12. Resumen del equipo piloto con diferencia de potencial a los 15 minutos.

Tiempo	P recuperado	P eliminado	Consumo eléctrico
(min)	(%)	(%)	(Wh)
15	55,5	96,5	0,505

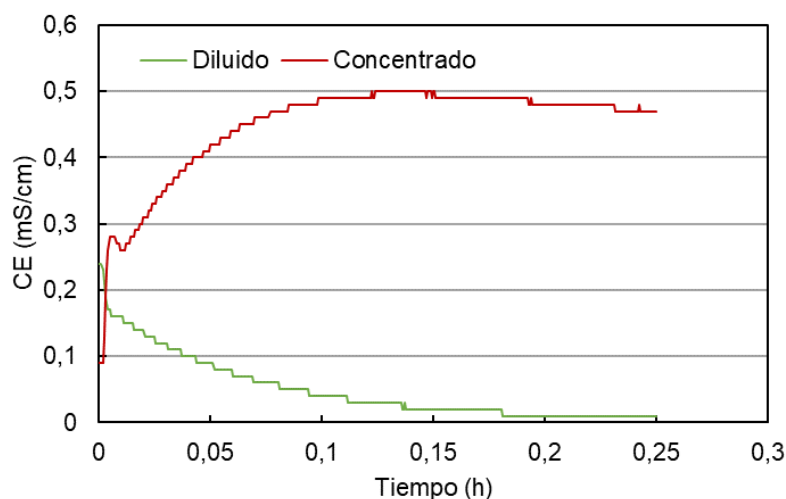


Figura 7.28. Conductividad con respecto al tiempo del experimento con diluido de 30 mg/L de P.

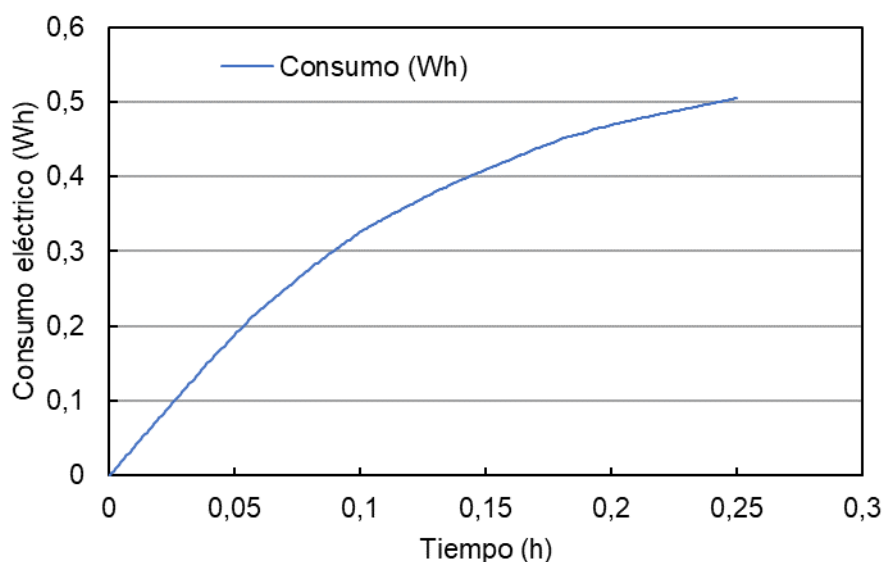


Figura 7.29. Consumo con respecto al tiempo de la muestra con concentración de 30 mg/L de P.

Con el objetivo de determinar la influencia del voltaje en la eficacia de recuperación de fosfato en el agua residual y determinar el consumo eléctrico asociado, se han realizado una serie de experimentos con diferentes voltajes en el rango de los 10 V hasta los 35 V aumentando en cada experimento 5 V. Nuestra disolución problema se sitúa en el diluido. Es una muestra de agua residual de depuradora que presenta una concentración de 45 mg/L de P-PO_4^{3-} . El concentrado será agua destilada y el electrolito será ácido fosfórico con una concentración de 50 mg/L de P-PO_4^{3-} . Tanto en el diluido como en el concentrado se trabaja a un flujo constante de 40 L/h y para el electrolito el flujo se fija

en 150 L/h. Se toman muestras de las tres disoluciones cada 5 minutos. Como se puede ver en la Figura 7.30, el aumento de la diferencia de potencial aumenta el flujo de iones fosfato a través de las membranas, alcanzándose una alta eliminación en tiempos cada vez más cortos. Los experimentos se paran cuando la conductividad eléctrica en el diluido es tan baja que ya no resulta adecuado continuar con la operación de electrodiálisis. Como se puede ver en la Figura 7.30, experimentos a 10-15V requieren de 40 min mientras que un aumento a 35 V reduce el tiempo de tratamiento a solo 15 min.

Para poder comparar los experimentos de forma correcta, se decide comparar los resultados de eliminación en un intervalo de tiempo de 15 minutos tal y como se muestra en la Figura 7.31 y en la Tabla 7.13. A los 15 minutos aplicando 35 V se consigue eliminar prácticamente todo el fósforo del diluido mientras que, en el caso de aplicar solo 10 V, se alcanza una eliminación de solo el 50 %. Se observa en la gráfica que existe una relación lineal entre el voltaje aplicado y la cantidad de fósforo eliminado. La Tabla 7.14 muestra un listado detallado de todos los experimentos de este grupo, en donde se puede ver que existe una solución de compromiso entre el voltaje aplicado, el tiempo de tratamiento y el consumo eléctrico para obtener una eliminación/recuperación de fosfato superior al 90%. A la vista de los resultados se puede concluir que una diferencia de potencial entre 20-30 V sería una solución adecuada para el tratamiento de esta agua residual para recuperar el fosfato en un tiempo corto con un consumo moderado (Wang y Zhao, 2021).

Considerando los resultados obtenidos en este grupo de experimentos, se decide realizar un experimento a gran escala, aumentando la cantidad de volumen en el diluido hasta 10 L, y para este nuevo experimento se selecciona como tensión de trabajo los 30 V dado que se consigue una buena eliminación de fósforo con un consumo relativamente bajo en un tiempo de operación total corto.

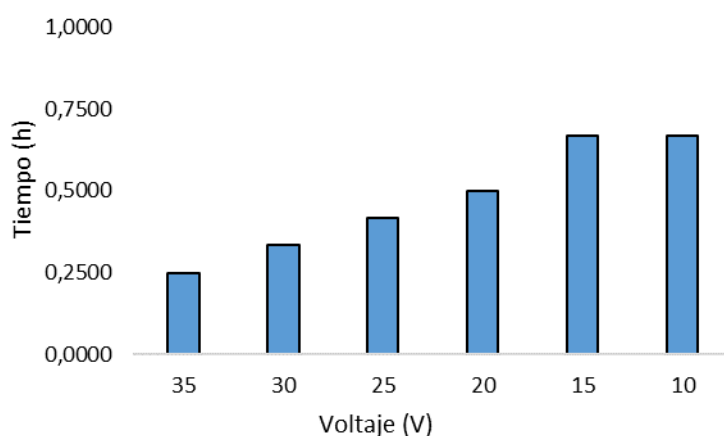


Figura 7.30. Relación entre el voltaje empleado con respecto al tiempo aplicado.

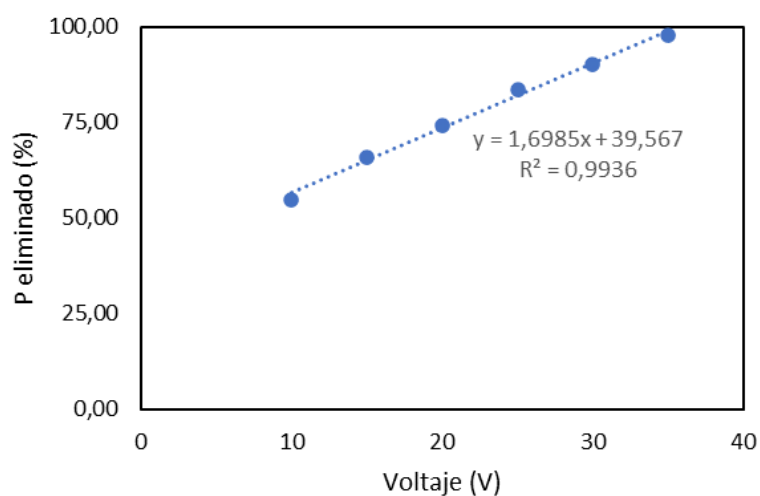


Figura 7.31. Relación entre porcentaje eliminado de fósforo en el diluido y voltaje aplicado.

Tabla 7.13. Resumen del equipo piloto con diferencia de potencial a los 15 minutos.

Voltaje	P recuperado	P eliminado	Consumo eléctrico
(V)	(%)	(%)	(Wh)
35	60,96	97,75	0,53
30	49,64	90,35	0,38
25	56,40	83,73	0,29
20	45,88	74,09	0,19
15	46,46	65,86	0,08
10	24,27	54,92	0,03

Tabla 7.14. Resumen de los experimentos de 10-35 V con el equipo piloto.

Voltaje (V)		Vol. (L)	P Conc (mg/L)	Presión (bar)	Flujo (L/h)	pHi	ECi (μS/cm)	pHf	ECf (μS/cm)	P Eliminado %	CONSUMO (Wh)	TIEMPO (min)
35	Diluido	1,5	42,59	0,20	40,00	5	150,4	4,59	34,5	97,75	0,53	15
	Concentrado	1	0,75	0,20	40,00	4,7	8,9	4,54	188,6			
	Electrolito	5	52,01	-	150,00	5,36	190,7	4,25	190,7			
30	Diluido	1,5	43,06	0,20	40,00	4,88	160,4	4,54	35,7	95,77	0,47	20
	Concentrado	1	0,09	0,20	40,00	5,05	47,6	4,27	286			
	Electrolito	5	50,85	-	150,00	5,5	191,7	5,21	186,4			
25	Diluido	1,5	42,27	0,20	40,00	4,88	158,4	4,39	20,2	95,90	0,41	25
	Concentrado	1	0,56	0,20	40,00	5,28	27,8	4,23	287			
	Electrolito	5	51,54	-	150,00	5,2	192,2	4,68	193,8			
20	Diluido	1,5	44,22	0,20	40,00	5,3	161	4,42	24,8	94,72	0,33	30
	Concentrado	1	0,43	0,20	40,00	2,6	9,89	4,4	247			
	Electrolito	5	51,54	-	150,00	4,68	193,8	4,38	192,5			
15	Diluido	1,5	45,23	0,20	40,00	5,08	166,2	4,36	21,2	93,93	0,32	40
	Concentrado	1	1,62	0,20	40,00	5,5	28,2	4,27	278			
	Electrolito	5	51,54	-	150,00	4,49	193,3	4,36	191,3			
10	Diluido	1,5	42,59	0,20	40,00	5	150,4	4,59	34,5	87,31	0,30	40
	Concentrado	1	0,75	0,20	40,00	4,7	8,9	4,54	188,6			
	Electrolito	5	52,01	-	150,00	4,36	191,3	4,25	190,7			

7.6.3. Electrodialisis: batch de 10 litros de agua residual con conductividad baja.

En esta etapa experimental se van a emplear 10 L de agua residual como diluido, y el fosfato se va a concentrar en 1 litro de agua destilada. Como electrolito se va a emplear H_3PO_4 en un depósito de 5 litros. Se va a emplear un volumen grande de diluido para evaluar la posibilidad de tratamientos de grandes volúmenes de agua para recuperar el fosfato en un volumen pequeño y una concentración apreciable (García y Torres, 2017).

Se realizan dos experimentos con agua bruta de entrada a la depuradora con diferente conductividad. El primero con una baja conductividad, $181 \mu\text{S}/\text{cm}$, que es debido principalmente a que en el momento de la toma de muestra existían precipitaciones y la red de alcantarillado recogía una mezcla de aguas residuales y pluviales que envía a la depuradora, lo que implica que el agua bruta de entrada a la depuradora llega muy diluida con una carga de contaminantes baja.

En la Figura 7.32 se puede ver como el fósforo (en forma de fosfato) es transportado desde 10 L de diluido con una concentración inicial de unos 50 mg/L de P-PO_4^{3-} hasta el concentrado que llega a acumular una concentración que es 8 veces superior, hasta los 410 mg/L de fósforo en 2 h de tratamiento.

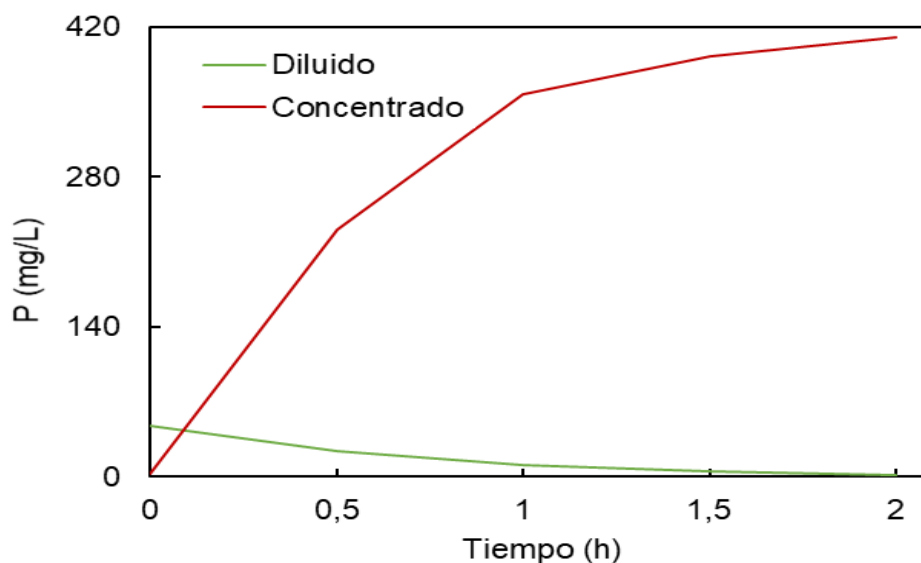


Figura 7.32. Evolución de la concentración de fósforo en el diluido y el concentrado a lo largo del tiempo.

Durante el tratamiento, los valores de pH se mantienen prácticamente iguales en las tres disoluciones (diluido, concentrado y electrolito). En cuanto a los valores de conductividad, el electrolito se mantiene prácticamente igual, como era de esperar, mientras que el concentrado aumenta su valor y el diluido disminuye su valor llegando a prácticamente a 0 (Tabla 7.15). El consumo eléctrico del proceso es bajo debido a que la conductividad inicial del diluido es baja, lo que limita el transporte de carga entre el ánodo y cátodo (Tabla 7.16) (Patel y Kumar, 2018).

Tabla 7.15. Diferencia de pH y conductividad con respecto al tiempo en la electrodiálisis batch 10 litros con agua de conductividad baja.

Tiempo	pH			CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		
	Cámara			Cámara		
	Diluido	Concentrado	Elec.	Diluido	Concentrado	Elec.
0	4,88	5,26	4,40	181,30	39,10	199,70
2 h	4,49	5,90	3,75	20	1413	220

Tabla 7.16. Resumen del experimento de electrodiálisis batch 10 litros con agua de conductividad baja.

Tiempo	P eliminado	P recuperado	Consumo eléctrico
	(%)	(%)	(Wh)
2 h	95,4	85,7	4,58

7.6.4. Electrodiálisis batch 10 litros agua residual conductividad media.

Para este experimento, se programa la recogida de la muestra de entrada que se va a emplear como diluido durante una temporada donde no existan precipitaciones y así el valor de conductividad sea acorde a un valor promedio para agua residual bruta a la entrada de la depuradora (589 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Hay que tener en cuenta que las dos muestras se han tomado en la misma depuradora, para no introducir más variables al sistema.

Tal y como se observa en la Figura 7.33, el perfil de recuperación de fosfato en el concentrado y la eliminación en el diluido es muy similar al experimento con agua residual de baja conductividad. Se parte de un diluido con una concentración de 50 mg/L de P-PO_4^{3-} y se alcanza una eliminación de fosfato prácticamente total que se recoge en el concentrado llegando a una concentración final de 474 mg/L de P-PO_4^{3-} .

Los valores de pH en el electrolito se mantienen prácticamente constantes a lo largo del experimento, mientras que se observa una ligera bajada en el diluido y una ligera subida en el concentrado. En cuanto a los valores de conductividad, el electrolito se mantiene prácticamente igual, el concentrado aumenta su valor y el diluido disminuye su valor llegando prácticamente a 0 debido al agotamiento en iones fosfato y otros iones que puedan aportar conductividad (Tabla 7.17).

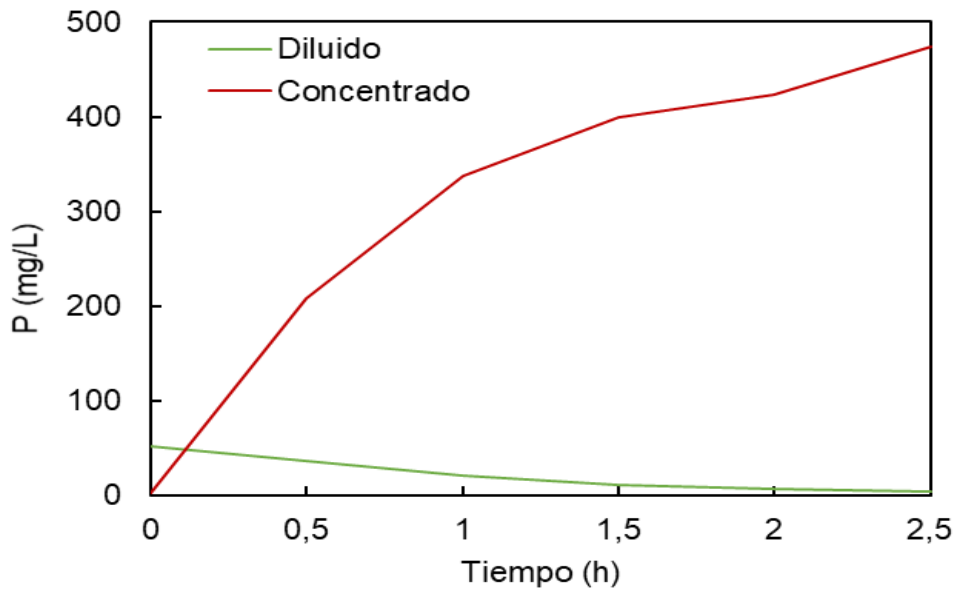


Figura 7.33. Evolución de la concentración de fósforo en el diluido y el concentrado en función del tiempo.

Tabla 7.17. Diferencia de pH y conductividad con respecto al tiempo en la electrodiálisis batch 10 litros con agua de conductividad media.

Tiempo	pH			CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		
	Cámara			Cámara		
	Diluido	Concentrado	Elec.	Diluido	Concentrado	Elec.
0	6,62	5,03	4,40	589	35	216
2,5 h	4,4	6,71	4,08	31,30	2970	186

Debido a la mayor conductividad que presenta el diluido en este experimento, el consumo es mayor que en el experimento anterior, pero, en este caso se consigue recuperar en el concentrado la totalidad de fósforo eliminado en el diluido, por lo que se tiene una eficiencia del 100 %. Por lo tanto, se puede concluir que, una conductividad apreciable del diluido, permite un flujo más rápido y eficaz de iones fosfato desde el diluido al concentrado, a pesar de que esto resulte en un consumo eléctrico ligeramente mayor (Tabla 7.18) (Zhang y Li, 2022).

Tabla 7.18. Resumen del experimento de electrodiálisis batch 10 litros con agua de conductividad media.

Tiempo	P eliminado	P recuperado	Consumo eléctrico
	(%)	(%)	(Wh)
2,5 h	92,6	92,6	7,36

Un análisis detallado del diluido y concentrado antes y después del tratamiento de electrodiálisis permite saber si otros iones, metales, elementos inorgánicos, nitrógeno y materia orgánica va a permanecer en el diluido o va a atravesar la membrana junto con el fosfato y acumularse en el concentrado. La Tabla 7.19 muestra el contenido en carbono orgánico total (TOC) y nitrógeno total (TN) en el diluido, concentrado y electrolito antes de empezar el experimento y al finalizar. En el caso del electrolito los valores de TOC y TN son aproximadamente los mismos, lo que significa que en este tratamiento el electrolito no se contamina con sustancias que provienen del diluido, y por tanto, su vida útil puede ser mucho mayor y reutilizarse en numerosos experimentos. Por otro lado, el diluido ve reducido sus niveles de carbón y nitrógeno mientras que estos se incrementan en el concentrado, confirmando que una fracción de estos parámetros atraviesan la membrana, aunque el factor de concentración es menor al fosfato.

Tabla 7.19. Diferencia de TOC y TN en la electrodiálisis batch 10 litros con agua de conductividad media.

Tiempo	TOC (mg/L)			TN (mg/L)		
	Cámara			Cámara		
	Diluido	Concentrado	Elec.	Diluido	Concentrado	Elec.
0	6,77	0	1,97	2,80	<0,6	<0,6
2,5 h	1,93	15,4	1,81	<0,6	20,6	<0,6

El análisis por ICP-AES del electrolito confirma que éste mantiene sus características tanto en lo que se refiere a los componentes principales como los componentes traza (Figura 7.34). El análisis de diluido y concentrado pone de manifiesto que diversos elementos como P, K, Na, Ca, S y Mg presentes originalmente en el agua residual (el diluido), son transportados como iones a través de la membrana y se acumulan en el concentrado, siendo su concentración final en el diluido despreciable. Esto confirma que varias especies iónicas son eliminadas con el fosfato y acumuladas en el concentrado (Figura 7.35).

Esto no es un problema, ya que la posible recuperación de fosfato a partir del concentrado requiere la adición de Ca, Mg o amonio para precipitarlo como fosfato de calcio, hidroxiapatita o estruvita. La formación de estruvita que tiene un ratio requerido para su formación de 1:1:1 (Mg, amonio y fosfato). La formación de hidroxiapatita requiere una relación molar 1,6 calcio : 1 fosfato. La presencia de Ca, Mg y posiblemente amonio, en el concentrado puede ser beneficiosa para la separación selectiva del fosfato por precipitación. Además, el propio proceso de precipitación va permitir la separación de otros elementos que pudiesen ser indeseables en el fosfato como producto final (Santos et al., 2021).

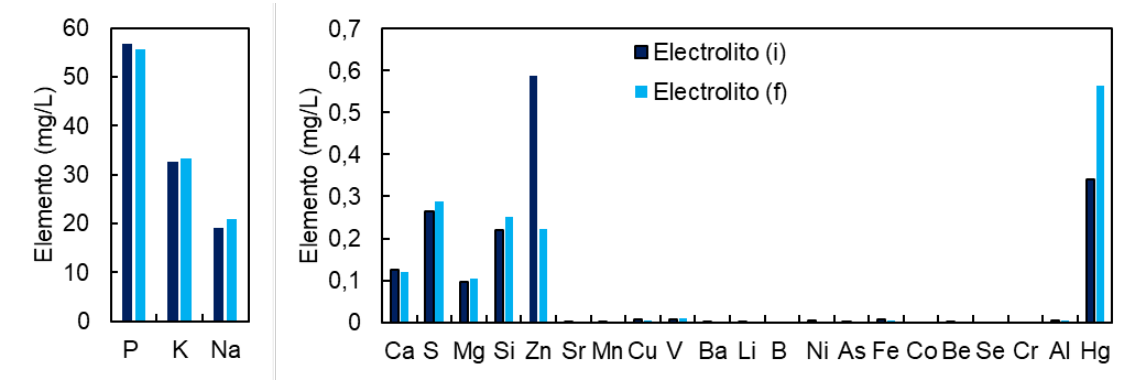


Figura 7.34. Elementos químicos analizados en el electrolito por ICP.

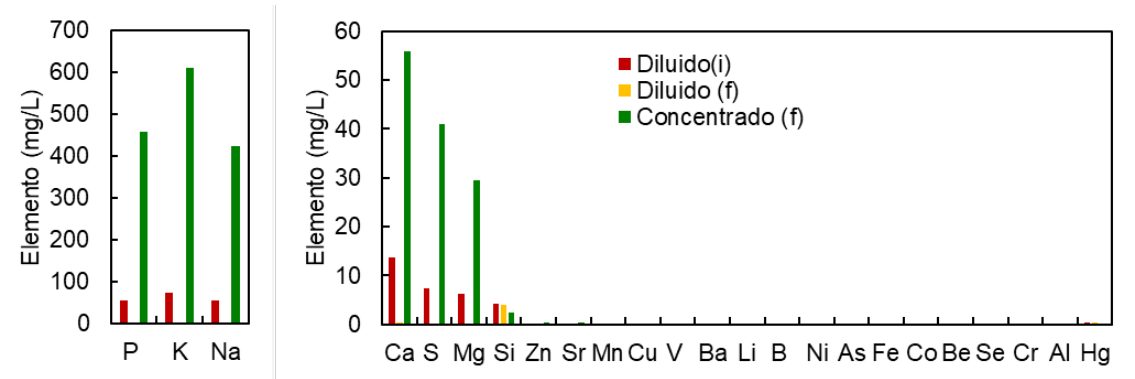


Figura 7.35. Elementos químicos analizados en el diluido y concentrado por ICP.

7.7. Conclusiones

La diálisis para la recuperación de fosfato a partir de efluentes residuales no resulta un método práctico debido a los largos tiempos de tratamiento y a la baja tasa de eliminación/recuperación. Tiene como ventaja que el coste energético es nulo. Sin embargo, la electrodiálisis permite una recuperación rápida y eficaz con un coste energético razonable. Los resultados de este estudio han probado que la electrodiálisis es un método factible para recuperar fosfato de aguas residuales. El área de las membranas y la conductividad eléctrica del agua a tratar es fundamental para acelerar el proceso de electrodiálisis, a mayor superficie de membranas y mayor conductividad se obtendrá una mejor eliminación y recuperación de fósforo. La eliminación de fósforo es directamente proporcional al voltaje aplicado, pero, atendiendo a las relaciones de consumo eléctrico, tiempo transcurrido y porcentaje de fosforo eliminado y recuperado se ha llegado a la conclusión de que el mejor voltaje para trabajar es de 30 V.

7.8. Bibliografía

- García, M., & Torres, R. (2017). Phosphorus removal and recovery using ion exchange membranes in wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 330, 1-12.
- Lee, C., & Kim, H. (2020). Advances in electrodialysis for phosphorus recovery from agricultural runoff. *Water Research*, 178, 115-125.
- Nguyen, T., & Tran, D. (2023). Sustainable phosphorus recovery using electrodialysis: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, 312, 1-15.
- Patel, S., & Kumar, R. (2018). Electrodialysis for nutrient recovery from wastewater: Phosphorus and nitrogen. *Journal of Membrane Science*, 564, 1-9.
- Pérez, J., & Martínez, L. (2018). Estudio del transporte de fosfatos en sistemas de electrodiálisis para la recuperación de agua y fosfatos. *Revista de Ingeniería Química*, 34(2), 123-135.
- Santos, A. F., Almeida, P. V., Alvarenga, P., Gando-Ferreira, L. M., Quina, M. J. (2021). From wastewater to fertilizer products: Alternative paths to mitigate phosphorus demand in European countries. *Chemosphere*, 284, 131258.
- Smith, A., & Johnson, B. (2019). Phosphorus recovery from wastewater using ion exchange membranes. *Journal of Environmental Management*, 245, 1-10.
- Wang, Y., & Zhao, X. (2021). Ion exchange membranes for phosphorus recovery: A review. *Separation and Purification Technology*, 256, 117-128.
- Zhang, L., & Li, J. (2022). Phosphorus recovery from industrial effluents using ion exchange membranes. *Environmental Science & Technology*, 56(3), 1-10.

8. MONITORIZACIÓN DE FÓSFORO EN EDAR CON UN ANALIZADOR AUTOMÁTICO DE FOSFATO

8.1. Introducción

La protección del medio ambiente mediante las normas de la Unión Europea ha acelerado la implementación de procesos y tecnologías para la eliminación efectiva de contaminantes del agua y las aguas residuales, incluido el fósforo (Smol et al., 2020). Varios proyectos y estudios se han centrado en la recuperación de fósforo de residuos y aguas residuales. Se han desarrollado y probado varios materiales reactivos para retener el fósforo soluble de las aguas residuales (Perera et al., 2019). Otros estudios se han centrado en la recuperación de fósforo de la corriente de lodos en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). El lodo contiene una mayor concentración de fósforo en comparación con las aguas residuales. Es por ello que muchos estudios han desarrollado soluciones para la recuperación de fósforo, como la reutilización de los lodos, principalmente en agricultura (Kwapinski et al., 2021).

En las EDAR, la presencia de fósforo en el agua y su eliminación sigue siendo un problema, teniendo en cuenta los bajos límites de vertido permitidos por la normativa actual. Los procesos de tratamiento biológico convencional no son efectivos en la eliminación de fósforo debido a los bajos requerimientos de fósforo para la biomasa. Por lo tanto, se necesitan procesos químicos o procesos biológicos mejorados para eliminar el exceso de fósforo de las aguas residuales, con el objetivo de cumplir con el límite legal de descarga. El uso de tratamientos específicos basados en biomasa de algas puede ayudar a la eliminación de fósforo del agua (Abey Siriwardana-Arachchige et al., 2020). Sin embargo, la eliminación de fósforo en las plantas de tratamiento de aguas residuales generalmente se basa en la precipitación química con sales de calcio, hierro o aluminio (Jowett et al., 2018). Los agentes de precipitación se añaden al agua residual en la corriente de salida del reactor biológico para inducir la precipitación de sales de fosfato en los tanques de sedimentación secundarios. El fósforo se elimina finalmente

con el exceso de lodo biológico. Este proceso suele requerir un exceso de reactivo químico para asegurar la eliminación de fosfato y el cumplimiento del límite legal de vertido.

El objetivo de este estudio es monitorear la concentración de fosfato en una planta de tratamiento de aguas residuales con un analizador automatizado. El analizador automatizado proporciona la concentración de fosfato en tiempo real, y esta información se puede utilizar para ajustar la dosis de hierro férrico (el agente precipitante del fosfato) para conseguir una eliminación del fosfato ajustada al límite legal de vertido. Por lo tanto, se espera poder reducir el consumo de hierro férrico y asegurar el cumplimiento del límite legal de fósforo en el efluente de descarga. Este estudio se centró en la estabilidad y el rendimiento del analizador automático para determinar la fiabilidad de las lecturas de fosfato. Luego, se estudió el punto de muestreo más adecuado para el análisis de fosfato, de modo que se tenga una lectura fiable útil para ajustar la dosis de hierro férrico y cumplir con el límite legal de fósforo en la descarga de la EDAR.

8.2. Materiales y métodos

8.2.1. Estación depuradora de aguas residuales

El análisis y seguimiento de fosfatos en la estación depuradora de aguas residuales se ha realizado en la EDAR de Nigrán, localidad situada en el noroeste de España. Este pueblo tiene una población de alrededor de 18000 personas según el censo de 2020 (INE 2021), pero la población real se triplica en verano debido al turismo, con la consiguiente influencia en el flujo de aguas residuales y la concentración de contaminantes, incluido el fósforo. Las lluvias frecuentes en invierno diluyen las aguas residuales. El resultado de la climatología y la fluctuación de población hace que la concentración de fósforo a la entrada de la EDAR sea menor en invierno que en verano. La planta de tratamiento de aguas residuales vierte el efluente final al mar en una zona sensible por el interés turístico y la acuicultura. La Xunta de Galicia ha limitado la concentración de fósforo en el vertido final de la EDAR a 2 mg/L de fósforo total (TP). Estas son las razones para realizar un estudio detallado de la concentración de fósforo en las aguas residuales de Nigrán.

La planta de tratamiento de aguas residuales (EDAR) de Nigrán se diseñó para 70000 h-eq (habitantes equivalentes) con un caudal medio de entrada de 817 m³/h y un caudal punta de 1469 m³/h. La planta incluye en el pretratamiento un desbaste y un desarenado (Figura 8.1). Los decantadores primarios se utilizan hoy en día como tanques de tormenta para acumular el exceso de agua, como paso previo a la alimentación de los dos biorreactores. El tratamiento secundario está compuesto por dos biorreactores de lodos activados en paralelo y dos decantadores secundarios. El funcionamiento de los reactores biológicos se diseñó para favorecer la nitrificación-desnitrificación con una

zona anóxica en la primera parte de los biorreactores. El lodo separado en los clarificadores se recircula a la corriente de entrada del biorreactor. El exceso de lodos se concentra y estabiliza parcialmente antes de su gestión externa y disposición final. El agua clarificada es desinfectada por radiación UV y vertida al mar a través de un emisario marino. La eliminación del fósforo se realiza por precipitación química con FeCl_3 (Ecuación 8.1). El hierro férrico se agrega en la corriente de recirculación debido a la mayor concentración de fósforo en esta corriente y para asegurar la mezcla completa con el agua en el reactor biológico. El precipitado de fosfato férrico se elimina en los decantadores secundarios con el exceso de lodos biológicos. Periódicamente, cada 2-3 días, se mide la concentración de TP en el efluente de descarga final y se ajusta manualmente la bomba dosificadora de cloruro férrico para mantener la concentración de TP por debajo del límite legal de vertido (2 mg/L de P total).

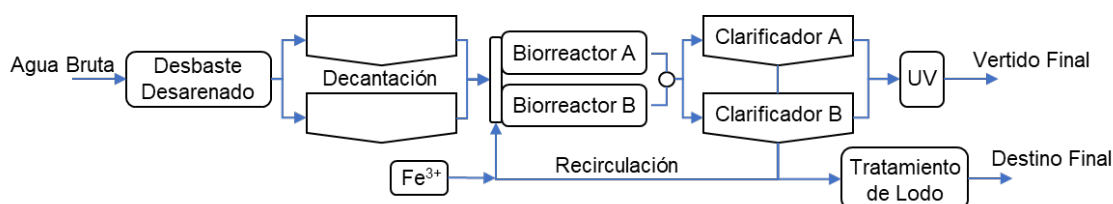
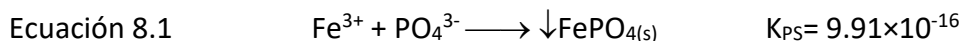


Figura 8.1. Diagrama de flujo de la EDAR de Nigrán.



8.2.2. Analizador automático de fosfato

En la EDAR de Nigrán se instaló el analizador automático de fosfato, modelo PHOSPO-H 4200, de Humas Co. Ltd. (República de Corea), para la medición continua de la concentración de fosfato en la línea de agua (Figura 8.2). El analizador se conectó a tres puntos de muestreo durante este estudio, desde julio de 2019 hasta octubre de 2020: a) la corriente de salida del reactor biológico, b) la corriente de recirculación al biorreactor y c) el efluente de descarga final después de la desinfección (Figura 8.1). Se utilizó la unidad de filtración modelo SR 4000 (de Humas Co. Ltd., República de Corea) como pretratamiento de la muestra de agua al PHOSPO-H 4200. La unidad de filtración SR 4000 elimina los sólidos en suspensión en la muestra de agua para evitar interferencias en el análisis y problemas de funcionamiento del analizador de fosfatos (Figura 8.2). PHOSPO-H 4200 es un analizador automático de fosfato diseñado para la medición continua de la concentración de fosfato en muestras de agua mediante el método colorimétrico basado en el ácido vanadomolibdofosfórico (Baird et al., 2017). El PHOSPO-H 4200 es capaz de determinar la concentración de fosfato en una muestra de agua en el rango de 0 a 5 mg/L de P, en menos de 10 min.

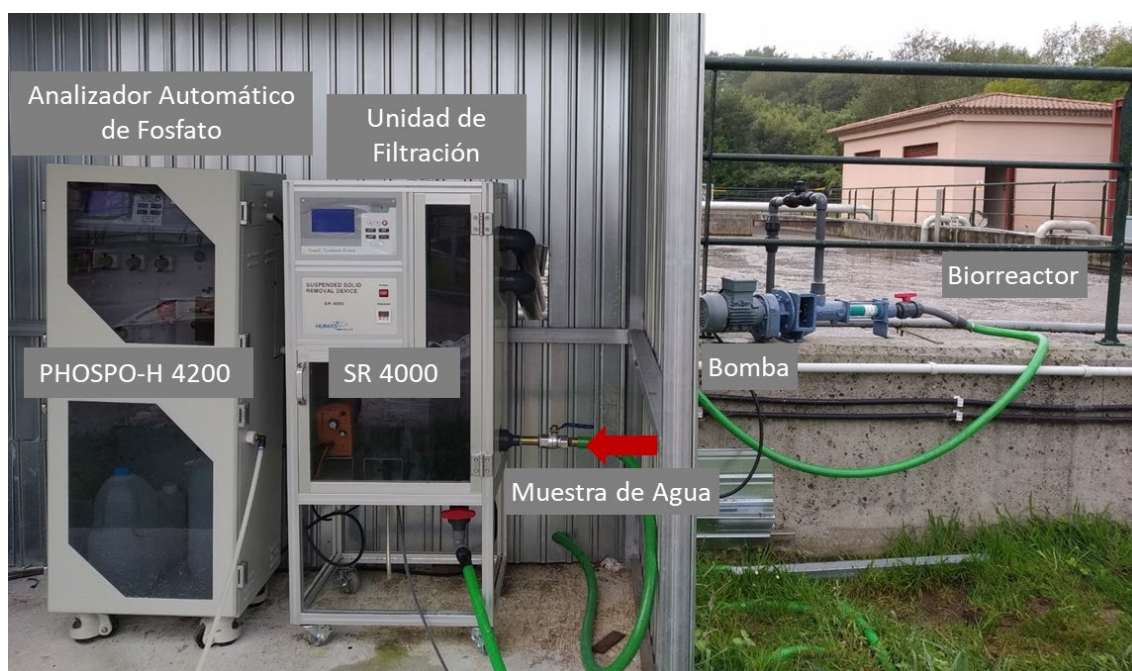


Figura 8.2. Unidad de filtración SR 4000 y analizador automático de fósforo PHOSPO-H 4200 en la EDAR de Nigrán.

8.2.3. Métodos analíticos

Las mismas muestras de agua de la EDAR analizadas por el analizador automático PHOSPO-H 4200 fueron enviadas a la Universidad de Vigo para su análisis para supervisar el funcionamiento del analizador automático. Se utilizaron cuatro métodos analíticos diferentes para determinar la concentración de fósforo o fósforo total (TP) en muestras de agua. a) Método colorimétrico de vanadato-molibdato para la determinación de fósforo como se describe en los “métodos estándar para el análisis de agua y aguas residuales” (Baird et al., 2017). b) Método del ácido ascórbico, es un método colorimétrico para la determinación de fósforo, tal como se describe en los “métodos estándar para el análisis de agua y aguas residuales” (Baird et al., 2017). c) ICP-AES, la espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente es un método para determinar el fósforo total. Los análisis se realizaron en el centro de análisis de la Univ. de Vigo (CACTI) con un equipo Perkin Elmer, modelo Optima 4300 DV. d) Cromatografía iónica, la determinación del ion fósforo en muestras de agua se realizó con un analizador de flujo segmentado, modelo AutoAnalyzer AA3, de Bran+Luebbe (Alemania) disponible en el centro de análisis de la Univ. de Vigo (CACTI).

8.3. Resultados

8.3.1. Calibración del analizador PHOSPO-H 4200

El analizador automático PHOSPO-H 4200 se calibró en el rango de 0-5 mg/L de P utilizando soluciones estándar de fosfato preparadas con KH_2PO_4 en agua desionizada.

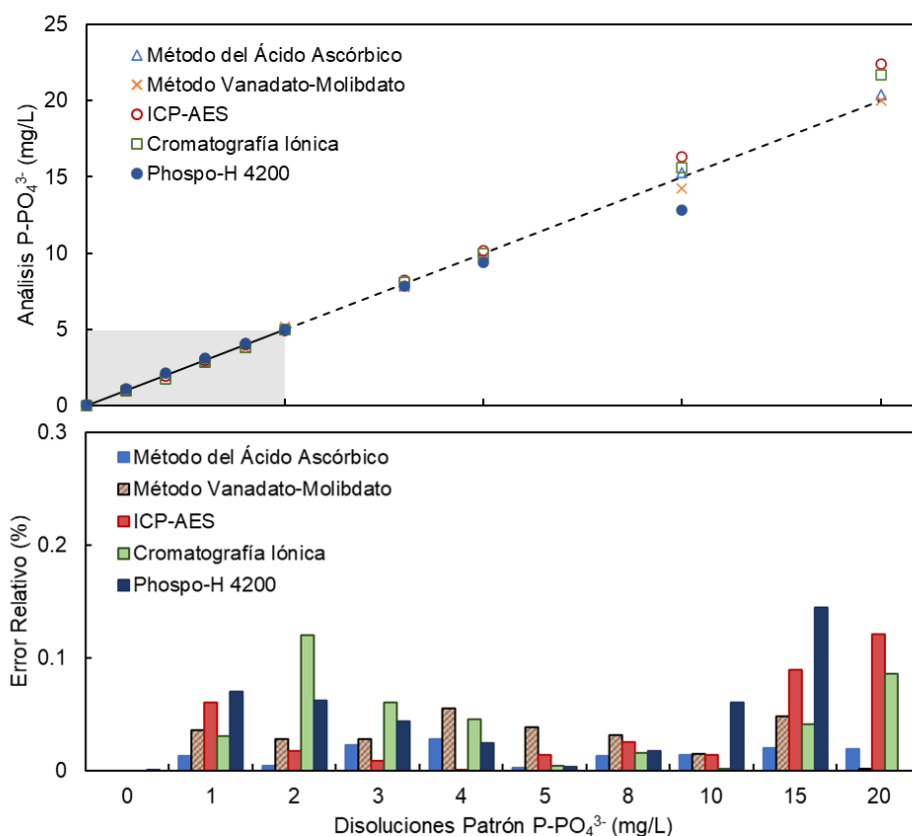


Figura 8.3. Calibración del analizador PHOSPO-H 4200 con disoluciones estándar de fosfato en el rango 0-5 mg/L de P. a) Comparación de la respuesta del analizador automático con cuatro métodos analíticos diferentes, realizados en la Universidad de Vigo. b) Error relativo en los análisis de las disoluciones estándar de fosfato.

Tabla 8.1. Calibración del analizador automático PHOSPO H-4200 y comparación con cuatro métodos analíticos realizados en la Universidad de Vigo.

P-PO ₄ ³⁻ (mg/L)	Método del Ácido Ascórbico			Método Vanadato-Molibdato			Cromatografía Iónica			ICP-AES			Phospo-H 4200		
	Media	Error Absoluto	Error Relativo	Media	Error Absoluto	Error Relativo	Media	Error Absoluto	Error Relativo	Media	Error Absoluto	Error Relativo	Media	Error Absoluto	Error Relativo
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0.00%	0.00	0.00	0.00%	0.00	0.00	0.00%	0.00	0.00	0.00%
1	1.01	0.01	1.24%	1.04	0.04	3.53%	0.97	-0.03	3.00%	0.94	-0.06	6.00%	1.03	0.03	2.52%
2	1.99	0.00	0.40%	1.94	-0.06	2.79%	1.76	-0.24	12.00%	1.97	-0.03	1.75%	2.00	0.00	0.07%
3	2.93	-0.03	2.27%	2.92	-0.08	2.75%	2.82	-0.18	6.00%	2.98	-0.02	0.83%	3.02	0.02	0.72%
4	4.11	0.02	2.75%	3.78	-0.22	5.51%	3.82	-0.18	4.50%	4.00	0.00	0.05%	4.04	0.04	0.89%
5	4.99	0.00	0.20%	5.19	0.19	3.82%	4.98	-0.02	0.40%	4.93	-0.07	1.36%	4.98	0.02	0.38%

La Figura 8.3 y la Tabla 8.1 muestran la respuesta del analizador PHOSPO-H 4200 con las soluciones estándar después de la calibración. El error relativo promedio en el rango de 0-5 mg/L fue de tan sólo 0.57%. En el rango de 5-10 mg/L de P, por encima del rango de calibración, el PHOSPO-H 4200 también mostró una respuesta fiable, con un error por debajo del 6%. La Figura 8.3 y la Tabla 8.1 comparan la respuesta del analizador automatizado con la respuesta de los cuatro métodos analíticos realizados en la Universidad de Vigo. El PHOSPO-H 4200 mostró el error más bajo en el rango de calibración (0 – 5 mg/L de P) entre los cinco métodos analíticos, lo que confirma la precisión y exactitud del analizador automatizado.

8.3.2. Estabilidad del calibrado

La estabilidad de la calibración del PHOSPO-H 4200 se determinó con medidas periódicas de soluciones estándar de fosfato (puntos azules en la Figura 8.4). Las líneas verticales rojas representan la fecha en que se realizó la calibración. La primera calibración se realizó el 4 de julio de 2019, y se mantuvo estable durante 46 días de operación continua, hasta el 19 de agosto, cuando la desviación de la solución estándar de 5 mg/L de P fue de sólo un 1%. La calibración se realizó periódicamente o cuando se observó una desviación significativa en la respuesta del analizador a las soluciones estándar. En general, se puede concluir que la calibración del analizador automático se mantuvo estable durante aproximadamente un mes, aunque se decidió verificar la calibración y renovar las soluciones de reactivos cada 2-3 semanas para asegurar el rendimiento óptimo del analizador.

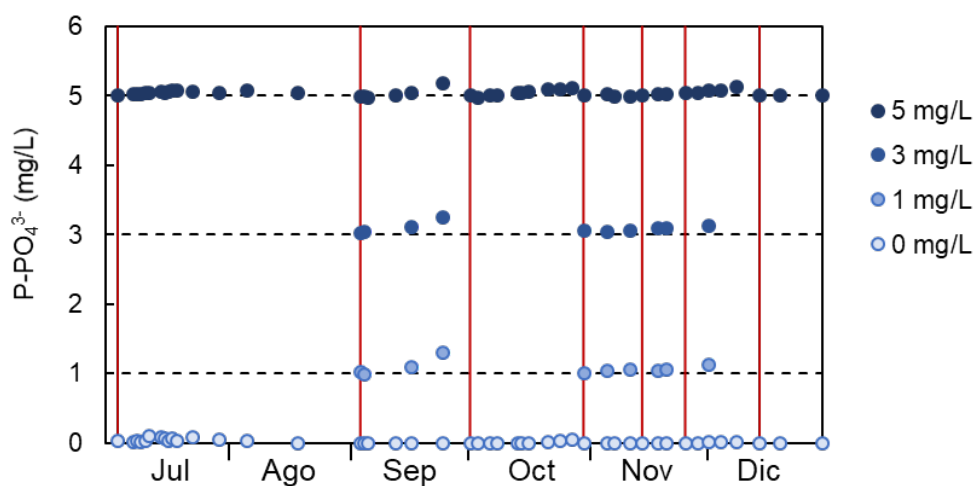


Figura 8.4. Estabilidad de la calibración del analizador PHOSPO-H 4200 en el rango 0-5 mg/L de P desde julio a diciembre de 2019.

8.3.3. Precisión del análisis

La precisión del análisis con PHOSPO-H 4200 se verificó con análisis repetidos de 2 muestras de agua de la EDAR con diferente concentración de fosfato en el rango de 1,5 a 3,0 mg/L de fosfato. Como se muestra en la Figura 8.5, la desviación estándar relativa es 2,2%-2,4%. En general, se puede concluir que el PHOSPO-H 4200 es muy preciso para el control de la concentración de fosfato en la EDAR.

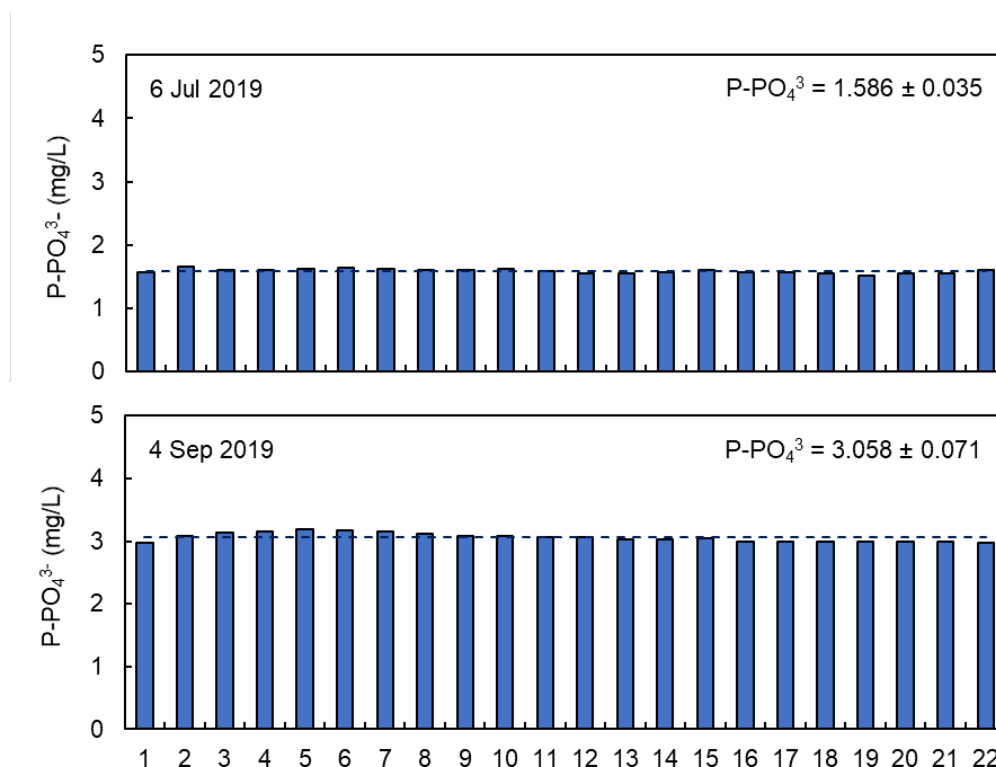


Figura 8.5. Análisis repetidos de fosfato en dos muestras de la EDAR con el analizador PHOSPO-H 4200.

8.3.4. Monitorización de la concentración de fosfato en la EDAR

La monitorización de la concentración de fosfato en la EDAR se realizó en tres puntos de muestreo en la línea de agua: en la corriente de recirculación, en la salida del reactor biológico y en el efluente de descarga final (Figura 8.6) desde julio de 2019 hasta octubre de 2020. Los tres puntos de muestreo se pueden utilizar para la regulación de la bomba dosificadora de hierro férrico para la precipitación y eliminación de fosfato. La principal limitación de los análisis en la corriente de recirculación y salida del biorreactor es el gran contenido en sólidos suspendidos. Se utilizó la unidad de filtración SR 4000 para obtener una muestra de agua sin sólidos antes del análisis con el PHOSPO-H 4200. El contenido de sólidos en el efluente de descarga final es insignificante.

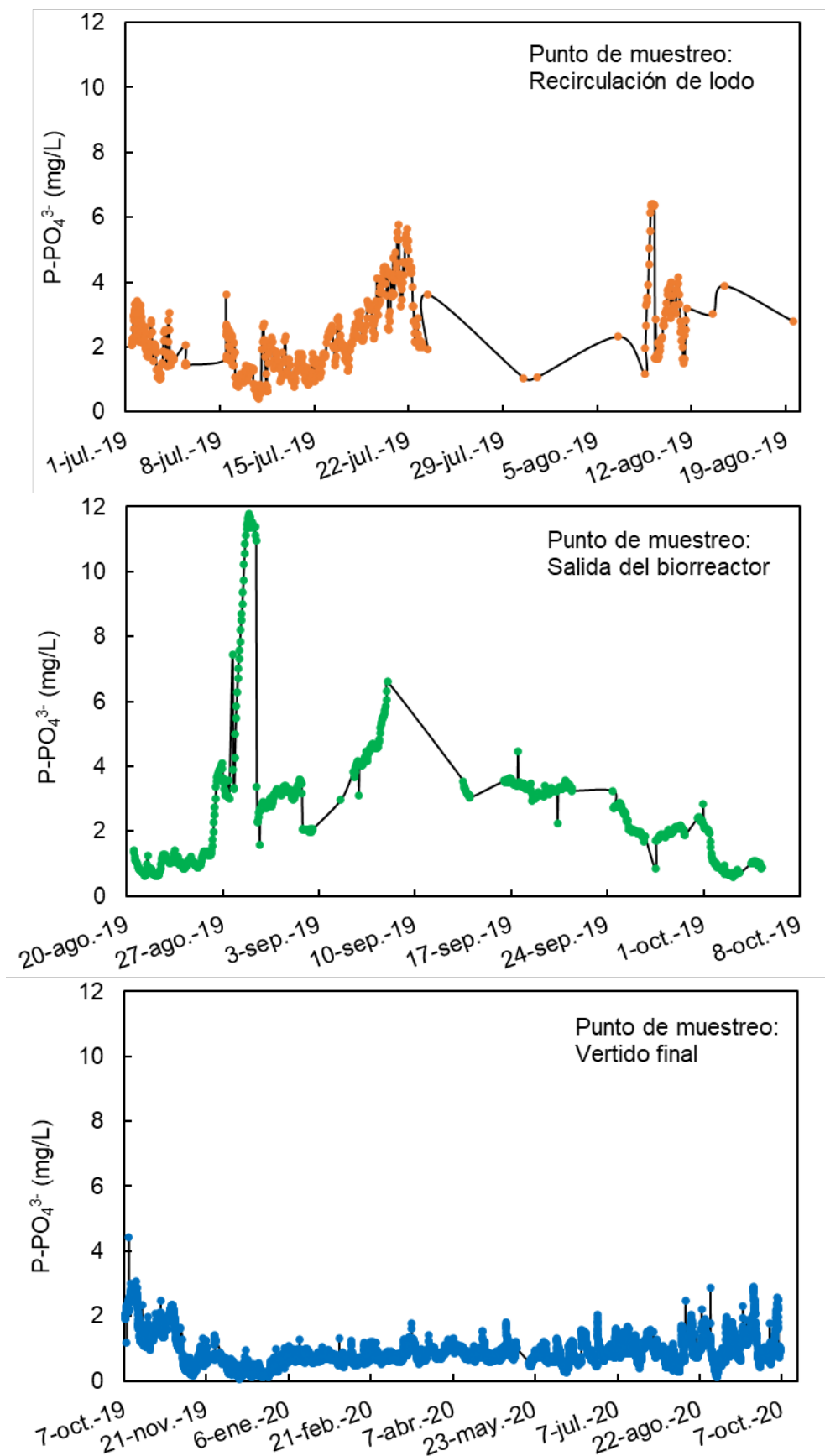


Figura 8.6. Análisis de fosfato con el PHOSPO-H 4200 en tres puntos de muestreo en la EDAR de Nigrán, desde julio de 2019 a octubre de 2020.

Esta es una de las razones para mover el punto de muestreo al efluente de descarga final en octubre de 2019. Pero la razón principal para seleccionar el efluente de descarga final como punto de muestreo fue asegurar que la concentración de fosfato cumpla con el límite legal de vertido. Además, la concentración de fosfato en el efluente de descarga final mostró fluctuaciones menores que en los otros dos puntos de muestreo, lo que hizo más estable el control de la bomba dosificadora de Fe^{3+} .

La respuesta del analizador automático PHOSPO-H 4200 se supervisó con contraanálisis periódicos en la Universidad de Vigo utilizando dos métodos analíticos (método de vanadato-molibdato y el método del ácido ascórbico). Como se muestra en la Figura 8.7, el error absoluto está por debajo de $\pm 0,35$ mg/L, pero el error en las medidas fue mucho menor a partir de febrero de 2020 (error absoluto $\leq \pm 0,05$ mg/L) debido a la renovación de reactivos y recalibración cada 2-3 semanas.

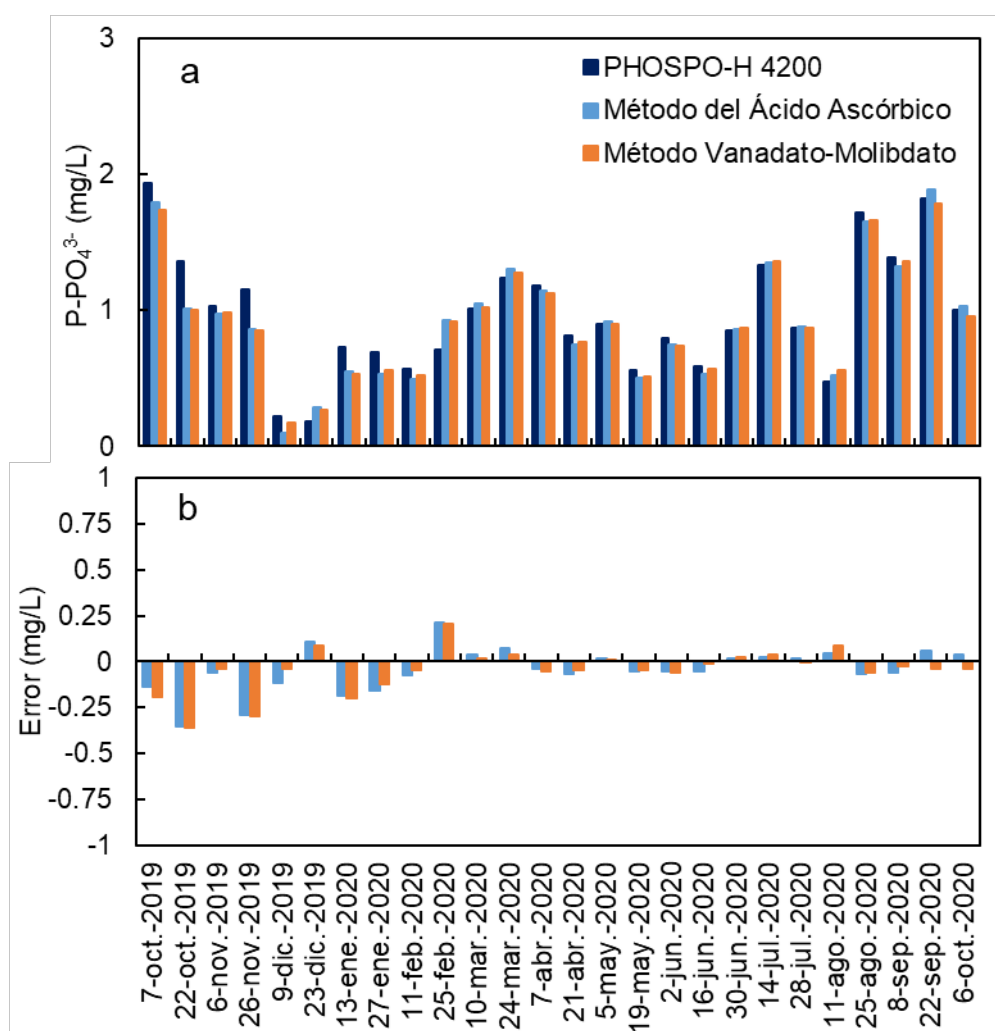


Figura 8.7. Comparación de la concentración de fosfato medida con el analizador PHOSPO-H 4200 y los métodos de contraanálisis en la Universidad de Vigo, desde octubre de 2019 a octubre de 2020.

8.3.5. Eliminación de fosfato en la EDAR

La Figura 8.8a muestra la concentración de TP en el agua bruta de entrada y en el efluente de descarga final de la EDAR, desde julio de 2019 hasta septiembre de 2020. Estos análisis se realizaron con muestras compuestas de 24 horas tomadas con un muestreador automático. Como se puede observar, la concentración de fósforo total (TP) en el agua bruta es mucho mayor en verano que en invierno, como se explicó anteriormente. Además, también hubo una variación significativa en la concentración de TP a lo largo del día, coincidiendo las concentraciones más bajas de fósforo durante la noche, con la concentración más baja de carga contaminante en el agua residual (datos no mostrados).

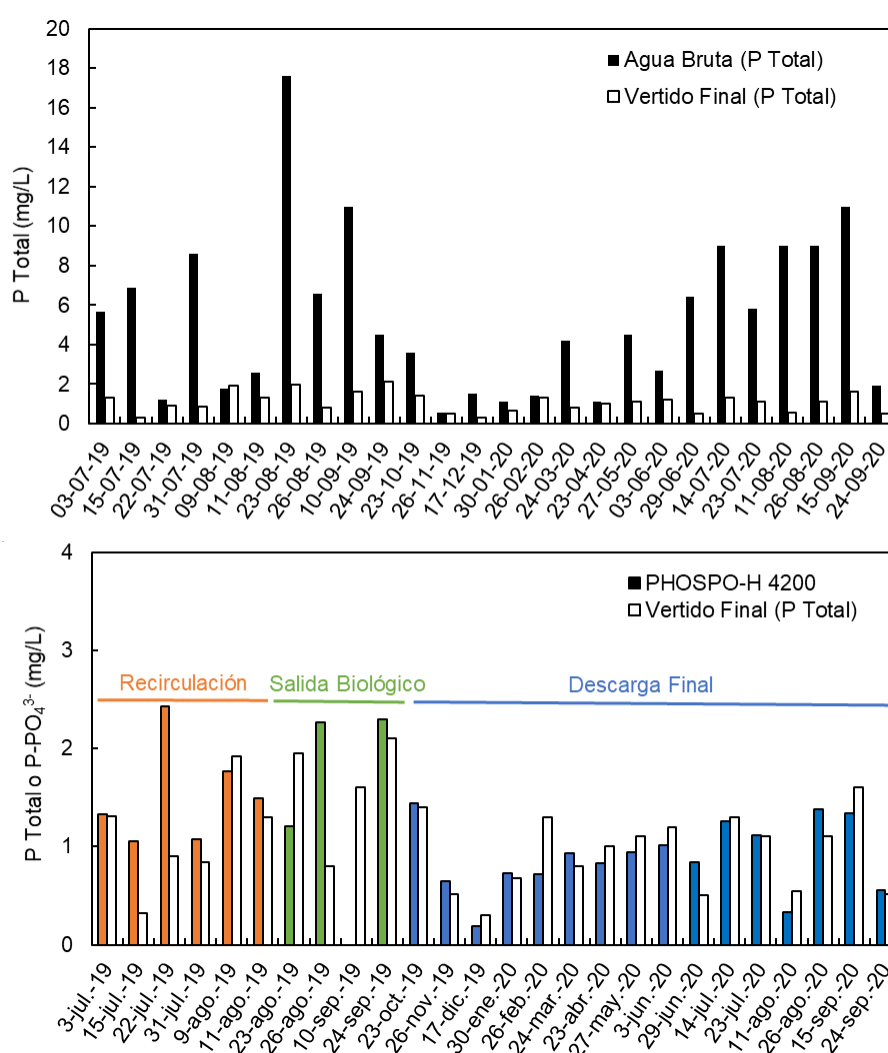


Figura 8.8. Comparación del P total en el agua residual bruta, el vertido final y las concentraciones de fosfato medidas con el analizador automático en la EDAR de Nigrán.

En el efluente de descarga final, la concentración de TP está por debajo de 2 mg/L debido al tratamiento con cloruro férrico. La concentración de TP en el efluente de descarga final se compara en la Figura 8.8b con la concentración de fosfato obtenida con el analizador automático. Los resultados que se muestran en la Figura 8.8b son los valores promedio de fosfato obtenido en 24 muestras analizadas por día (1 muestra por hora) para que los resultados del analizador automático sean comparables con las muestras compuestas de 24 h. A partir de los resultados en la figura 8b, es evidente que el efluente de descarga final es el mejor punto de muestreo para controlar la dosificación de cloruro férrico para eliminar el fosfato del agua.

En este punto surge una pregunta importante: “¿es el fosfato el parámetro adecuado a medir cuando el límite legal viene definido como fósforo total (TP)? Para responder a esta pregunta, es necesario realizar un estudio sobre las concentraciones de fosfato y TP en la EDAR.

8.3.6. Relación entre la concentración de fosfato y de fósforo total en la EDAR

La Figura 8.9 muestra la concentración de fosfato en la línea de agua de la EDAR en cinco días específicos de septiembre a noviembre de 2019. Los análisis se realizaron en muestras filtradas, por lo que los resultados correspondieron al fosfato soluble (no a TP). Como era de esperar, la mayor concentración de fosfatos corresponde al agua bruta en el caudal de entrada a la EDAR, principalmente en el mes de septiembre, y luego disminuye debido a la menor población real tras la estación estival y la dilución por las lluvias otoñales. La corriente de alimentación a los biorreactores mostró una concentración de fosfato similar al agua bruta debido a que no existe un tratamiento primario (los tanques de sedimentación primarios se utilizan como tanques de tormenta para acumulación de agua cuando hay picos de caudal). El tratamiento secundario incluye reactores biológicos, tanques de sedimentación y el sistema de precipitación de fosfato. Se observa una reducción significativa en la concentración de fosfato en el agua en el tratamiento secundario debido principalmente a la precipitación con cloruro férrico, aunque el tratamiento biológico puede tener alguna influencia en la reducción de la concentración de fosfato por asimilación biológica. El efluente de descarga final mostró una concentración de fosfato en el rango de 1.5-3 mg/L de $P-PO_4^{3-}$ en las 5 muestras analizadas. El 21 de noviembre se realizó un estudio detallado sobre las concentraciones de TP y fosfato y los resultados se presentan en la Tabla 8.2. Se ha analizado el TP y el fosfato en las muestras de agua y en las mismas muestras filtradas. La tendencia de la concentración de TP y fosfato es similar a la de la figura 9. Pero el resultado más importante es la relación entre el TP y el fosfato (última columna de la Tabla 8.2). En el biorreactor las concentraciones de TP y fosfato son muy diferentes debido a que la mayor parte del fósforo forma parte de la biomasa. En el efluente de descarga final, el fosfato soluble es el 96% del TP. Este resultado confirma que el análisis de fosfato se puede utilizar para monitorizar el TP. El estudio de la relación entre TP y fosfato en el efluente de descarga final se extendió de octubre de 2019 a septiembre de

2020, como se presenta en la Figura 8.10. Existe una clara correlación directa entre el TP y el fosfato en la descarga final y la relación es de aproximadamente 98%. Como conclusión podemos afirmar que la concentración de fosfato puede ser utilizada para monitorizar el TP en el vertido de la EDAR.

Tabla 8.2. Concentración de fósforo total y fosfato en la EDAR el 21 de noviembre de 2019.

	Fósforo Total, TP (mg/L)	Fósforo Total (Muestra filtrada) (mg/L)	Fosfato (Soluble) (mg/L)	PO ₄ ³⁻ /TP (%)
Agua bruta	4.08±0.11	3.66±0.05	3.01±0.10	74%
Entrada al biorreactor	2.16±0.05	2.00±0.00	1.69±0.06	78%
Recirculación	59.76±0.22	2.36±0.05	2.01±0.02	3%
Salida del biorreactor A	58.40±0.40	1.82±0.08	1.47±0.09	3%
Salida del biorreactor B	32.32±0.18	1.88±0.04	1.42±0.01	4%
Decantador secundario A	1.06±0.05	1.06±0.05	1.00±0.03	94%
Decantador secundario B	1.08±0.04	1.10±0.00	1.02±0.11	94%
Descarga final	0.98±0.04	0.96±0.05	0.94±0.04	96%

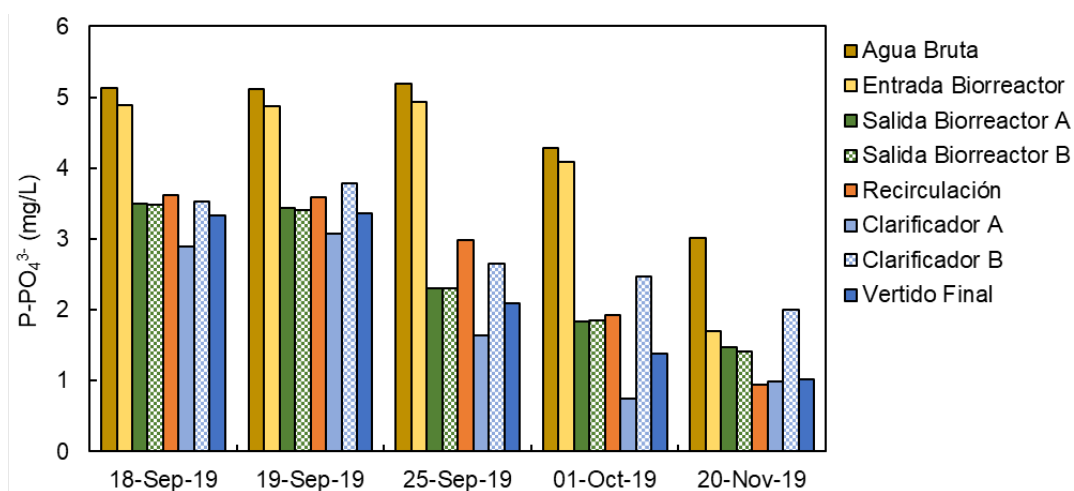


Figura 8.9. Concentración de fosfato en la línea de agua de la EDAR de Nigrán.

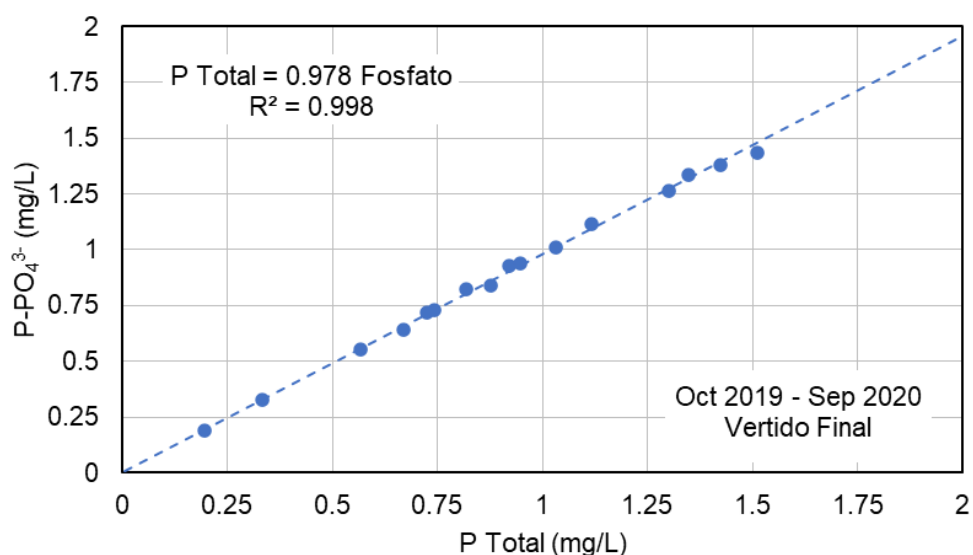


Figura 8.10. Correlación entre la concentración de fósforo total y fosfato en la descarga final de la EDAR de Nigrán.

8.4. Discusión

El objetivo de este estudio es monitorizar el vertido de fósforo en la EDAR de Nigrán, con el objetivo de cumplir con el límite legal: 2 mg/L de TP. Se ha seleccionado e instalado un analizador de fosfato automático. El análisis de fosfato es mucho más sencillo que el análisis de TP porque no es necesaria la digestión a alta temperatura. Además, el analizador automático de fosfatos es técnicamente más sencillo, consume menos productos químicos y energía, y requiere menos mantenimiento que el analizador de TP. Además, el análisis de TP tarda más de 1 h en completarse, mientras que el análisis de fosfato tarda menos de 10 min, incluido el ciclo de lavado, en estar listo para un nuevo análisis. Se ha probado el analizador de fosfato durante más de un año (julio de 2019 a octubre de 2020) y se ha demostrado que las lecturas son estables y fiables.

En la EDAR, la eliminación de fosfatos se realiza por precipitación con adición de cloruro férrico en la corriente de recirculación de lodos (Figura 8.1). Así, el reactivo de precipitación se mezcla completamente con las aguas residuales en el reactor biológico reduciendo el consumo de reactivo. El precipitado de fosfato férrico se forma en el reactor biológico y luego se separa en los decantadores secundarios y se retira con el exceso de lodos biológicos. El efluente de los tanques de sedimentación secundarios fluye al tanque de desinfección UV y luego se descarga a través de un emisario marino. Teniendo en cuenta la estructura de la planta, el punto de muestreo de fosfato se puede realizar antes (corriente de reciclaje) o después (salida del biorreactor) de la adición del hierro férrico. El análisis en la corriente de recirculación y en la salida del biorreactor fue más complejo debido a la alta concentración de sólidos en suspensión que interfieren en el método colorimétrico del fosfato. Los sólidos son eliminados por la unidad de

filtración SR 4000 (Humas Co. Ltd., Corea del Sur). De forma alternativa, el punto de muestreo se puede establecer en el efluente de descarga final. Este punto de análisis puede ser el más adecuado para asegurar el cumplimiento del límite legal de vertido de fósforo. Los resultados demostraron que el mejor punto de muestreo es la descarga de agua por las siguientes razones: a) contenido de sólidos insignificante, por lo que la unidad de filtración (SR 4000) no es necesaria, b) concentraciones de fosfato más estables con bajas fluctuaciones y c) la concentración de fosfato se puede correlacionar con el contenido real de TP en el efluente de descarga. Este es un punto importante porque el límite legal de fósforo en el vertido final está definido en términos de fósforo total. Se ha demostrado tras un año de análisis que el fosfato en el efluente de descarga final es alrededor del 97-98% del TP. Así, se puede asegurar el cumplimiento del límite legal de fósforo fijando el set-point en 1,9 mg/L de fosfato, lo que equivale a 2 mg/L de TP.

8.5. Conclusiones

El PHOSPO-H 4200 es un analizador automático de fosfato en agua que fue probado para la monitorización de la concentración de fósforo en la EDAR de Nigrán (NO de España). El equipo permite obtener concentraciones de fosfato muy exactas y precisas como se pudo comprobar durante el proceso de monitorización continua durante un año. El analizador automático se calibró en el rango de 0 a 5 mg/L de $P-PO_4^{3-}$. La calibración se mantuvo estable durante aproximadamente un mes, aunque se decidió recalibrar y renovar el reactivo cada 2-3 semanas para asegurar un rendimiento óptimo del equipo. El análisis de fosfato se puede realizar directamente en el efluente de descarga final y la concentración de fosfato medida representa alrededor del 97-98% del fósforo total en el efluente de descarga. Por lo tanto, el analizador de fosfato se puede utilizar para monitorizar la descarga de fósforo de la EDAR y asegurar el cumplimiento del límite legal de fósforo en el vertido. El analizador de fosfato no sustituye el análisis periódico de fósforo total en laboratorio externo según la normativa. El analizador de fosfato automatizado se puede utilizar para ajustar la dosificación de cloruro férrico para garantizar el cumplimiento del límite legal de fósforo en el efluente de descarga.

Agradecimientos

Se agradece a Aguas de Galicia, GESECO AGUAS S.A. y Pedro Payo su apoyo durante este estudio en la EDAR de Nigrán (España).

Financiación

Esta investigación fue financiada por R&D Center for Green Patrol Technologies a través del programa R&D for Global Top Environmental Technologies financiado por el Ministry of Environment (MOE), Republic of Korea (Referencia del proyecto: NTIS No. 1485016089).

8.6. Bibliografía

- Abeyasiriwardana-Arachchige, I. S. A., Munasinghe-Arachchige, S. P., Delanka-Pedige, H. M. K., & Nirmalakhandan, N. (2020). Removal and recovery of nutrients from municipal sewage: Algal vs. conventional approaches. *Water Research*, 175, 115709.
- Baird, R. B., Rice, C. E. W., Eaton, A. D. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd. ed. Water Environment Federation, American Public Health Association, American Water Works Association. Washington (US). ISBN:9780875532875.
- INE (2021). Cifras de población. Últimos datos. National Institute of Statistics. Available at: https://www.ine.es/dyngs/INEbase/es/operacion.htm?c=Estadistica_C&cid=1254736176951&menu=ultiDatos&idp=1254735572981. Accessed on April 2, 2021.
- Jowett, C., Solntseva, I., Wu, L., James, C., & Glasauer, S. (2018). Removal of sewage phosphorus by adsorption and mineral precipitation, with recovery as a fertilizing soil amendment. *Water Science and Technology*, 77(8), 1967-1978.
- Kwapinski, W., Kolinovic, I., & Leahy, J. J. (2021). Sewage sludge thermal treatment technologies with a focus on phosphorus recovery: A review. *Waste and Biomass Valorization*, 12(11), 5837-5852.
- Perera, M. K., Englehardt, J. D., & Dvorak, A. C. (2019). Technologies for recovering nutrients from wastewater: a critical review. *Environmental Engineering Science*, 36(5), 511-529.
- Smol, M., Adam, C., & Preisner, M. (2020). Circular economy model framework in the European water and wastewater sector. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 1-16.

9. ANÁLISIS AUTOMÁTICO DE FÓSFORO TOTAL PARA LA MONITORIZACIÓN DEL VERTIDO DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.

9.1. Introducción

El fósforo es el segundo macronutriente más importante, después del nitrógeno, y es esencial para el crecimiento de plantas y otros organismos vivos, así como para el desarrollo de los ecosistemas (Pradel y Aissani (2019). El fósforo solo se encuentra combinado en la naturaleza formando principalmente fosfatos. Las principales fuentes de fósforo naturales en explotación son rocas y minerales de fosfato. Los minerales de fosfato más abundantes incluyen: fosfato de calcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, apatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, fluorapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ y cloroapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (Nash, 1984). Los principales yacimientos del mundo de minerales fosfatados con aplicaciones comerciales se encuentran en el Sahara Occidental, China y Rusia (Samreen y Kausar 2019).

En aguas naturales y aguas residuales, el fósforo se encuentra principalmente como fosfato y puede presentarse en tres formas: ortofosfato, fosfatos condensados (piro-, meta- y otros polifosfatos) y fosfatos unidos a materia orgánica. Los fosfatos pueden encontrarse disueltos en agua, en suspensión como partículas o detritos, o como parte de moléculas orgánicas y organismos vivos (Gutiérrez et al., 2020). Las aguas residuales son una fuente de contaminación por fósforo que presenta un impacto significativo en el medio ambiente. El fósforo es uno de los elementos responsables de la eutrofización de las masas de agua, por lo que la normativa de la Unión Europea, a nivel nacional o autonómico, imponen límites muy estrictos a la concentración de fósforo total (TP) en los efluentes finales de vertido (van Dijk et al., 2016). La Unión Europea ha identificado las aguas residuales y otros residuos como fuentes secundarias de fósforo (Hukari et al., 2016). Diversos estudios están evaluando la viabilidad técnica y económica de la recuperación de fósforo a partir de aguas residuales y desechos (Cieřlik y Konieczka 2017).

En las plantas de tratamiento de aguas residuales, la eliminación de fósforo del agua se puede realizar con varios procesos biológicos o químicos (Chrispim et al., 2019). Los biorreactores de tratamiento biológico convencionales eliminan solo una pequeña cantidad de fósforo en el lodo del decantador secundario, principalmente formando parte de la biomasa. La eliminación de fósforo en los reactores biológicos suele ser insuficiente para cumplir con el límite legal en el efluente de descarga final de la EDAR. Se necesitan procesos biológicos o químicos mejorados para eliminar el exceso de fósforo (Robles et al., 2020). La precipitación química con Al^{3+} o Fe^{3+} es un proceso habitual para la eliminación del exceso de fósforo en la corriente de salida del reactor biológico. El fósforo se precipita como fosfato de aluminio o hierro y se elimina junto con los lodos de depuradora separados en los tanques de sedimentación secundarios (Morse et al., 1998).

En Galicia, el gobierno regional ha impuesto un estricto límite legal, 2 mg/L de TP, en el efluente final de vertido de las plantas de tratamiento municipales. Con este límite tan bajo se pretende proteger los ecosistemas acuáticos, especialmente el ecosistema marino, debido a la importancia de las actividades pesqueras y acuícolas en la economía regional. En este contexto, este estudio se centra en el análisis y seguimiento del fósforo en la depuradora del municipio de Baiona para asegurar el cumplimiento del límite legal de fósforo en la corriente final de vertido, optimizando el consumo de reactivo de precipitación (FeCl_3). El análisis de fósforo se realizó con un analizador automático de la empresa Humas Co. LTD. (República de Corea). El analizador TP-4200 determina el contenido de fósforo total a intervalos de 1 h. El estudio evaluó la precisión y estabilidad del analizador automático y utilizó la información de los análisis de TP para optimizar el sistema de precipitación química, de modo que se asegure el cumplimiento de la concentración de TP en el efluente de descarga final dentro del límite legal de 2 mg/L.

9.2. Materiales y métodos

9.2.1. Planta de tratamiento de aguas residuales

En este estudio, se seleccionó la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) municipal de Baiona (en Pontevedra, España). Baiona es una localidad turística con un casco histórico medieval situado en la entrada de la Ría de Vigo (España). La población de Baiona es de unas 11000 personas, pero esta población se incrementa hasta las 45000 personas en verano. El aumento de la población en verano tiene un enorme impacto en el flujo de aguas residuales y en la concentración de contaminantes. Los picos más altos de concentración de DBO, nitrógeno y fósforo en el efluente de entrada en la EDAR (agua residual bruta) se registran en verano. En invierno, la disminución de la población da lugar a un menor caudal de aguas residuales, y las lluvias frecuentes diluyen el agua residual que llega a la EDAR. Además, la intrusión de agua de mar en el colector de aguas residuales durante las mareas altas incrementa la salinidad generando problemas de tratamiento y funcionamiento en la EDAR.

La EDAR de Baiona (Figura 9.1) consta de un pretratamiento para la eliminación de sólidos macroscópicos, arenas y grasas del agua residual. A continuación, el agua se trata en un reactor biológico. No hay tratamiento primario, pero sí hay un tanque de tormentas para acumular el exceso de agua residual en momentos puntuales, cuando la lluvia aumenta el caudal de agua bruta por encima de la capacidad de la planta. Los decantadores secundarios separan el efluente del biorreactor en agua tratada y lodos biológicos que se recirculan al biorreactor. El lodo en exceso es concentrado y deshidratado antes de ser enviado a un gestor externo para su posterior gestión y disposición final. El agua tratada pasa por un depósito de cloración antes de su vertido final al mar a través de un emisario marino.

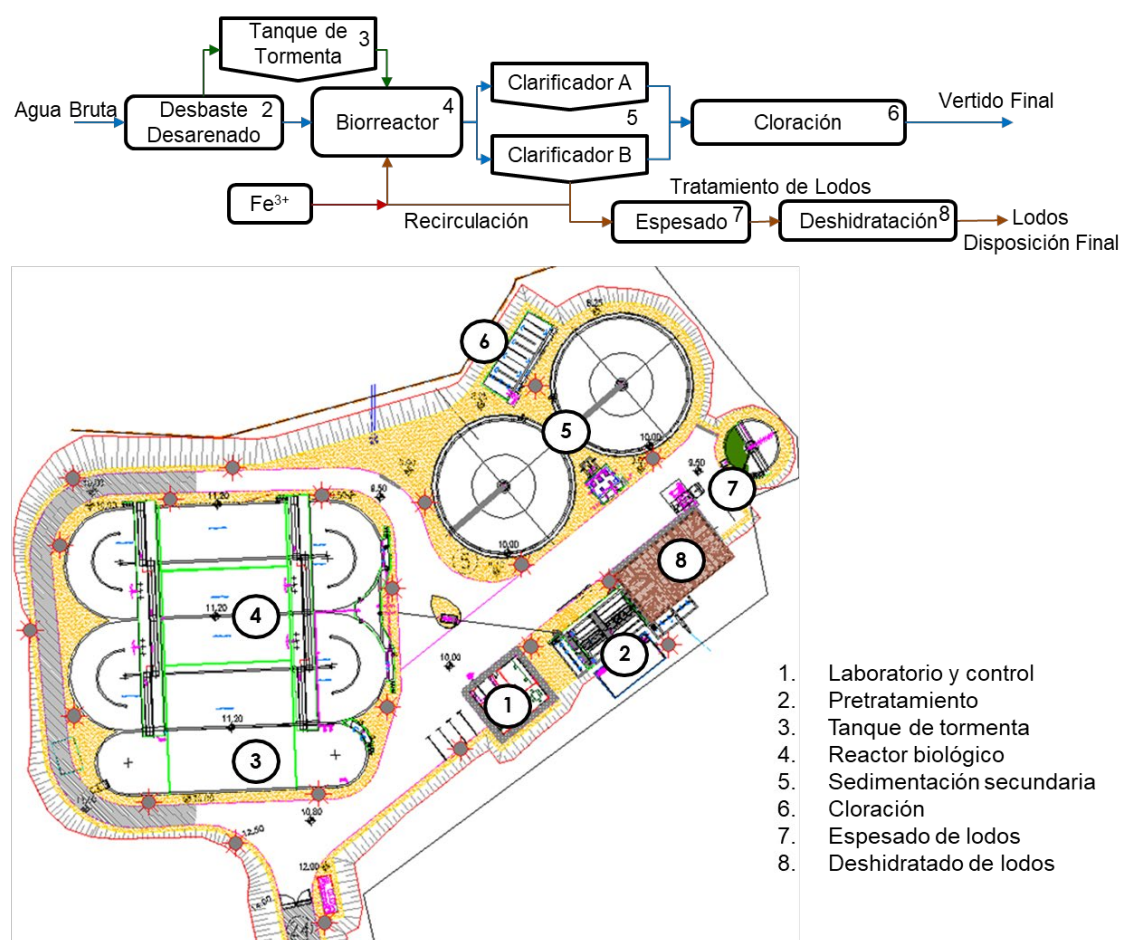


Figura 9.1. Diagrama de flujo de la EDAR de Baiona.

9.3. Analizador de fósforo total

La concentración de fósforo total en el efluente de descarga se determinó con un analizador de fósforo automático suministrado por la empresa Humas Co. Ltd. (República de Corea), modelo TP-4200. El analizador toma la muestra del último punto de la línea de agua de la EDAR (Figura 9.2) después de la cloración y antes del vertido

final a través del emisario. La concentración de fósforo total en el vertido final debe ser inferior a 2 mg/L para cumplir con la normativa de la Xunta de Galicia.

El TP-4200 de Humas Co. Ltd. es un analizador automático que mide la concentración de fósforo total en el agua residual, en el rango entre 0 a 20 mg/L. El analizador hace una digestión de la muestra de agua con persulfato a alta temperatura para convertir todos los compuestos de fósforo en fosfato, y luego, el fosfato se mide por espectrofotometría utilizando el método de reducción con ácido ascórbico (Baird et al., 2017). El ciclo total del análisis tarda 1 hora, por lo que se podría determinar la concentración de TP en el vertido de hora en hora.



Figura 9.2. Analizador automático TP-4200 en la EDAR de Baiona y punto de muestreo en la salida del tanque de cloración.

El analizador TP-4200 se compone de tres partes fundamentales:

- La primera parte es el ordenador con una pantalla táctil LCD donde se puede acceder a todas las funciones del equipo. El sistema incluye una función de verificación de fácil uso para asegurar el correcto funcionamiento del analizador.
- El sistema de digestión y medición de la muestra incluye: tubería de PFA (perfluoroalcoxi), válvulas, bombas para muestreo, reactivos químicos y agua desionizada, reactor térmico para digestión de la muestra y unidad óptica para medición espectrofotométrica de absorbancia.
- Espacio de almacenamiento para productos químicos y reactivos: solución estándar de fósforo (dihidrogenofosfato de potasio), reactivo para la digestión de la muestra (persulfato de potasio), solución de molibdato de amonio

(molibdato de amonio, tartrato de antimonio y potasio, sulfamato de amonio, ácido sulfúrico), solución de ácido ascórbico y una solución de limpieza (ácido clorhídrico).

El análisis del fósforo total en el efluente de descarga requiere que el analizador TP-4200 esté ubicado cerca del punto de muestreo para minimizar el tiempo muerto entre la toma de muestra del agua y el análisis. El analizador muestra el mejor rendimiento a una temperatura de trabajo entre 5-35 °C. El analizador TP-4200 utiliza una bomba para tomar una cantidad medida de muestra que se digiere con persulfato de potasio en el reactor térmico. El reactor está hecho de cuarzo para asegurar su estabilidad química y durabilidad. La digestión se realiza a 120 °C durante 20 min. Luego, el reactor se enfría con un flujo de aire durante 10 min. La muestra digerida se bombea al tanque de postratamiento y se mezcla con la solución de molibdato de amonio y la solución de ácido ascórbico. Después de 10 min para asegurar que la reacción se completa, la mezcla se bombea a la unidad óptica para medir la absorbancia a 880 nm con un fotodiodo. La absorbancia de la muestra se compara con el calibrado realizado con disoluciones estándar de P en el rango de 0-20 mg/L (rango máximo) y la concentración de P de la muestra se muestra en la pantalla. En este estudio, el analizador automático se ajustó a un rango de medida de 0-5 mg/L de TP para aumentar la precisión del análisis, considerando que las concentraciones esperadas de TP en el efluente final serán inferiores a 2 mg/L.

9.4. Métodos analíticos

El análisis de fósforo total en el efluente de descarga de la EDAR se midió in situ con el analizador automático TP-4200 con una frecuencia de 2 h. Las mismas muestras de agua fueron tomadas y analizadas en el laboratorio de la Universidad de Vigo para comprobar la precisión y estabilidad del analizador automático. El análisis en el laboratorio utilizó dos métodos: el método colorimétrico basado en ácido ascórbico y la espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente, ICP-AES (Baird et al., 2017).

El TP en el agua de descarga de la EDAR se midió en el laboratorio de la Universidad de Vigo con el método del ácido ascórbico, empleando una muestra previamente digerida con persulfato de sodio para asegurar la transformación de todo el fósforo en ion ortofosfato. Luego, se determinó el ortofosfato por reacción con molibdato de amonio y tartrato de potasio y antimonio, seguido de reducción con ácido ascórbico para formar un compuesto de molibdeno coloreado que se mide en un espectrofotómetro a 880 nm (método 4500-P-E según se describe en Baird et al., 2017).

ICP-AES es un método instrumental de análisis utilizado para determinar la composición elemental de las muestras. ICP-AES utiliza plasma de alta energía de un gas inerte (Argón) para quemar analitos muy rápidamente. El color emitido por el analito está relacionado con los elementos químicos que contiene la muestra, y la señal en el

espectro es proporcional a la concentración de los elementos en la muestra (Baird et al., 2017).

9.5. Resultados y discusión

9.5.1. Calibración del TP-4200

El analizador automático TP-4200 se calibró en el rango de 0 a 5 mg/L de P utilizando soluciones estándar de fosfato preparadas con KH_2PO_4 en agua desionizada. La calibración se presenta en la Figura 9.3 como una línea continua con puntos blancos. Como se puede observar en la Figura 9.3, la calibración en el rango 0-5 mg/L fue muy precisa, con un coeficiente de determinación $R^2 = 0.999$.

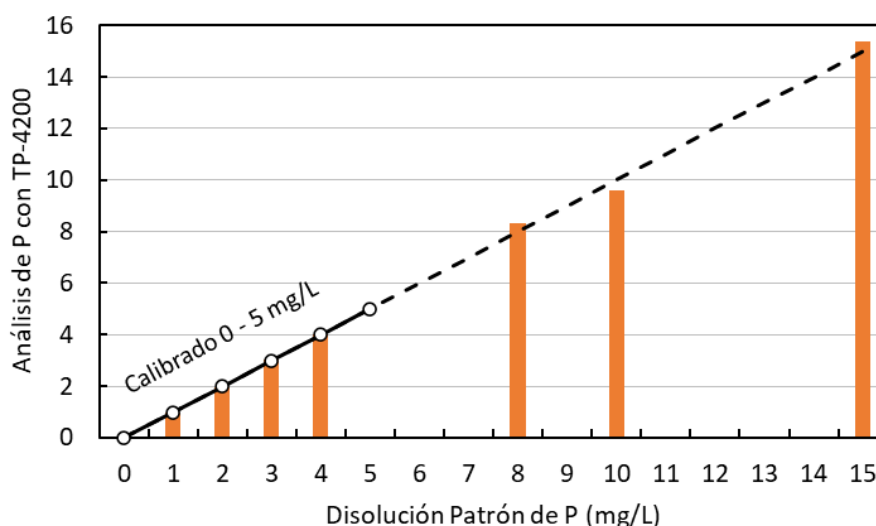


Figura 9.3. Calibrado del analizador TP-4200 con disoluciones estándar de fosfato (puntos blancos, 1 - 5 mg/L PO_4^{3-}) y análisis de disoluciones de fosfato (barras verticales, 1 - 15 mg/L).

Una semana después de la calibración, se midió un conjunto de soluciones estándar de 1 a 15 mg/L de P. Como se puede ver en la Figura 9.3 (barras naranjas), los resultados del análisis para las soluciones estándar de 1, 2, 3 y 4 mg/L fueron muy precisos con un error por debajo del 1,4%. El análisis de las soluciones estándar fuera del rango de calibración (8, 10 y 15 mg/L de P) resultó en un error relativo ligeramente mayor, 2,6%, pero este error sigue siendo bajo para la monitorización de P en la EDAR. Por lo tanto, se puede concluir que la respuesta del analizador TP-4200 fue precisa y exacta en el rango de calibración (0-5 mg/L). El analizador automatizado también dio un error muy bajo para disoluciones estándar de P 3 veces más altas que el límite de calibración (15 mg/L). Dado que estos análisis se realizaron 1 semana después de la calibración, se puede concluir que la respuesta del analizador fue estable en el tiempo.

9.5.2. Estabilidad de la calibración

La estabilidad de la calibración del TP-4200 se determinó con la medición periódica de soluciones estándar de P. Como se puede observar en la Figura 9.4a, el TP-4200 fue calibrado el 26 de julio de 2019, en el rango 0–5 mg/L de P. El 26 de agosto, la respuesta para la solución estándar de 1 mg/L estuvo por debajo del valor esperado. La renovación de las disoluciones de reactivos resolvió el problema, como se puede apreciar en la respuesta del 28 de agosto para las disoluciones estándar de 1 y 2 mg/L. Por lo tanto, podemos concluir que la calibración fue estable durante al menos 2 semanas y la desviación se debió únicamente a la estabilidad de los reactivos. En agosto, las altas temperaturas de Baiona (20 - 35 °C) y la luz solar directa afectaron a la estabilidad de los reactivos, principalmente a la solución de ácido ascórbico. Este problema se puede evitar protegiendo el analizador y las soluciones de la luz solar directa y almacenando los reactivos en una pequeña unidad de refrigeración. Incluso en verano, los reactivos y la calibración se mantuvieron estables durante al menos 2 semanas.

En el intervalo septiembre-diciembre de 2019 se calibró periódicamente el TP-4200 y se comprobó la estabilidad de la calibración. El analizador se calibró el 2 de septiembre; 4 de octubre; 17 de octubre; 30 de octubre y 20 de noviembre, como se puede ver en la Figura 9.4b (cuadrados rojos). La calibración del 2 de septiembre (en el rango de 0 a 5 mg/L) se mantuvo estable durante casi 1 mes. Las temperaturas más bajas registradas en este mes (19 – 29 °C) y la protección de la luz solar directa favorecieron la estabilidad de las soluciones de reactivos. Por tanto, podemos concluir que la calibración del TP-4200 es, al menos, estable durante 1 mes con la mínima protección de los reactivos frente a la luz solar directa y las altas temperaturas. La operación de octubre a diciembre confirmó que cualquier desviación del calibrado se debía a la degradación de la solución de ácido ascórbico. Las otras soluciones de reactivos fueron estables y la respuesta del analizador fue estable y precisa.

Se puede concluir que el TP-4200 es un analizador estable y preciso. Las soluciones de reactivos son muy estables durante más de 1 mes y solo la solución de ácido ascórbico debe renovarse cada 2-3 semanas para evitar cualquier desviación en la respuesta del analizador.

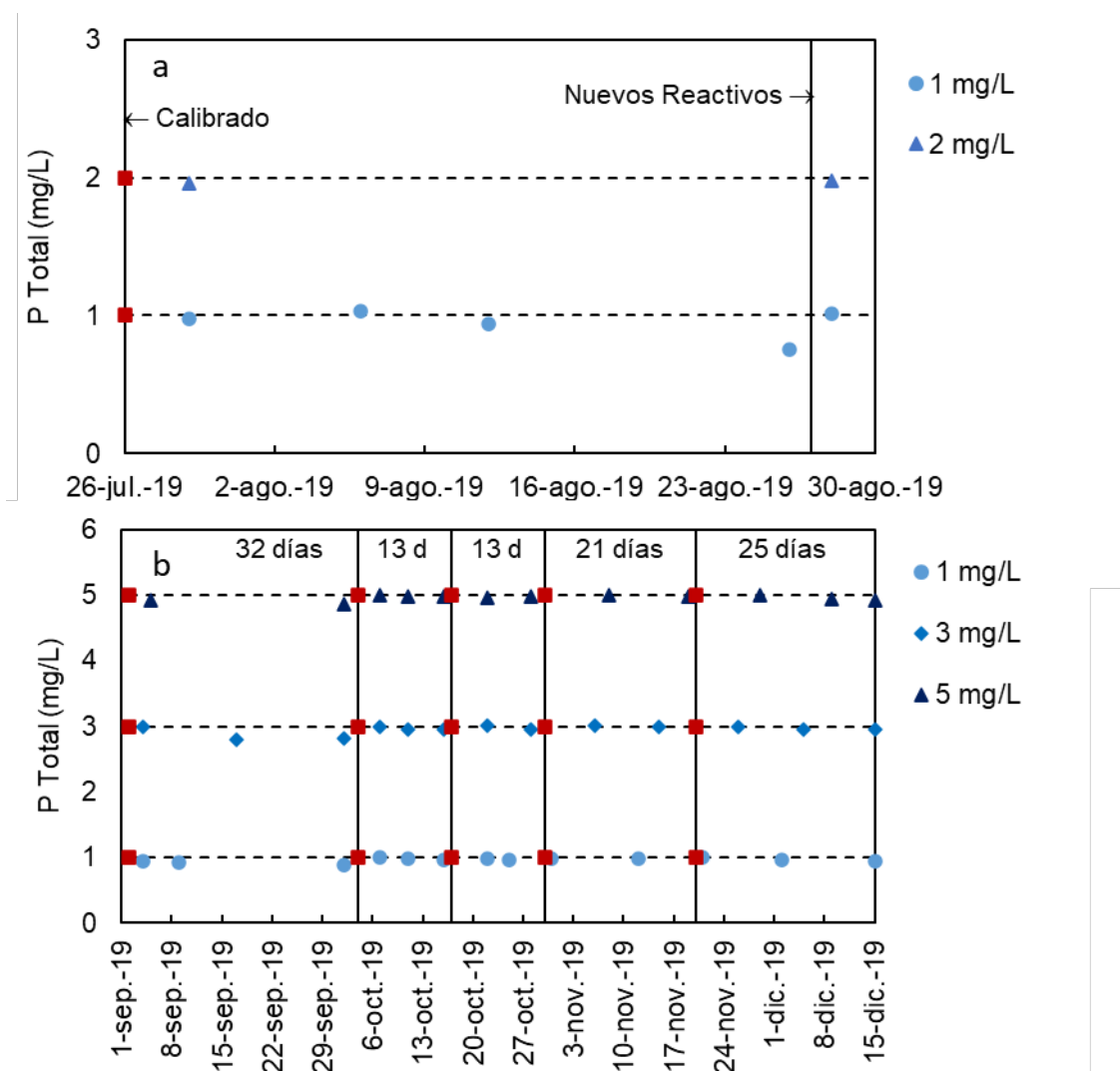


Figura 9.4. Estabilidad del calibrado del analizador TP-4200 desde julio a diciembre de 2019. Los puntos de calibrado se representan con cuadrados rojos. Los puntos azules son la respuesta del analizador a las disoluciones estándar de fosfato (1-5 mg/L de P).

9.5.3. Precisión del análisis

La precisión del análisis del TP-4200 se determinó repitiendo el análisis de 3 muestras del efluente de la EDAR en julio-septiembre de 2019, con diferente concentración de P en el rango de 0.2 – 2.7 mg/L de P total. Como se puede ver en Figura 9.5, los resultados del análisis están muy cerca del valor medio. La desviación estándar es muy baja para las tres muestras. La desviación estándar relativa (relación entre la desviación estándar y la media) oscila entre 1,87 % y 6,03 %; lo que se considera un valor muy bajo. La desviación estándar relativa más alta (6,03 %) corresponde, como era de esperar, a la muestra de concentración de P más baja (0,198 mg/L).

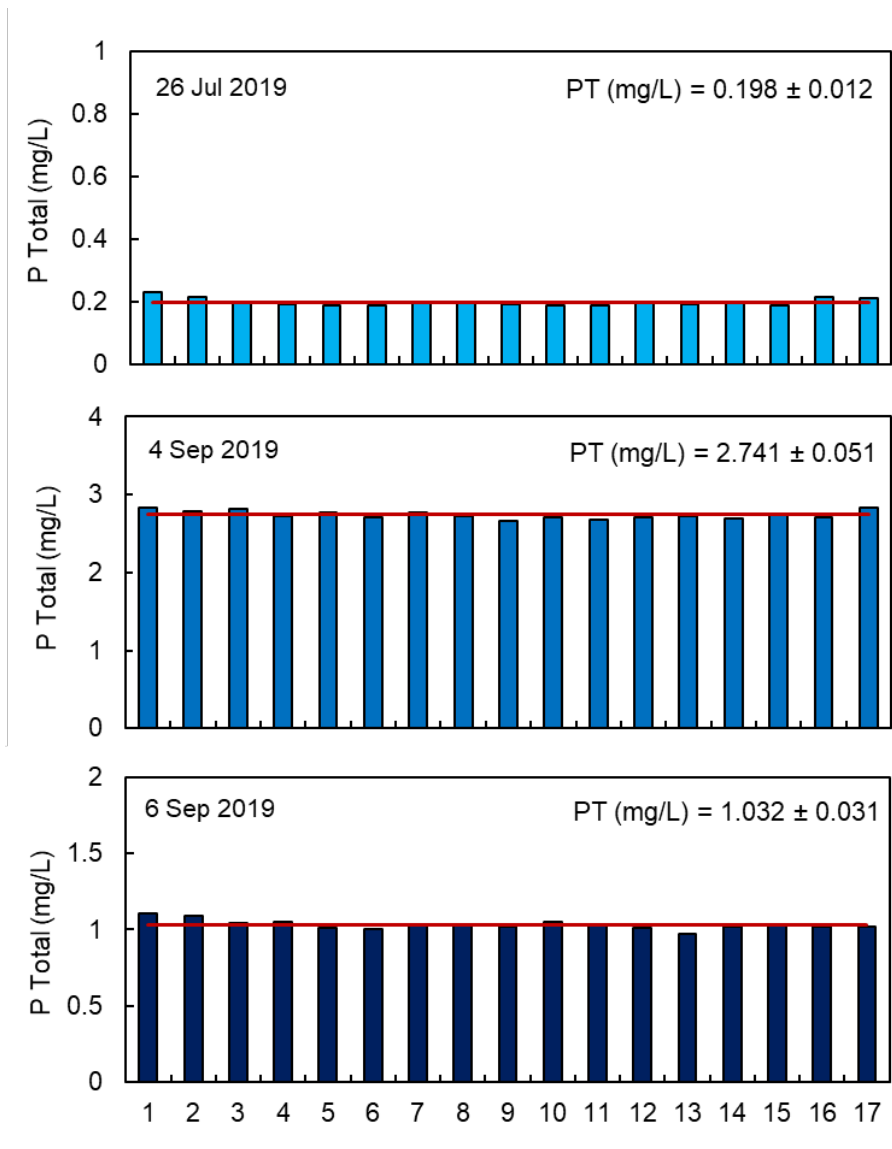
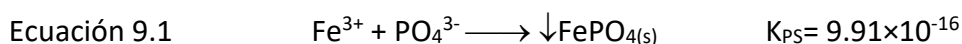


Figura 9.5. Análisis repetidos de P total en tres muestras de agua del efluente final de la EDAR para determinar la reproducibilidad del análisis del TP-4200.

9.5.4. Análisis de fósforo total en efluentes de EDAR

La Figura 9.6a muestra la concentración de P en el efluente de descarga de la EDAR medida con el analizador automático TP-4200 desde el 22 de julio de 2019 hasta el 21 de julio de 2020. Durante el período de prueba inicial, en julio, agosto y septiembre de 2019, el analizador automático fue programado para tomar y analizar una muestra por día del efluente de descarga de la EDAR. A partir del 11 de septiembre de 2019, el analizador automático se programó para tomar y analizar una muestra cada dos horas. A fines de octubre de 2019, se conectó el analizador automático TP-4200 al sistema de control de la EDAR para utilizar la concentración de P en el efluente de descarga para ajustar la dosificación de cloruro férrico ($FeCl_3$) para la precipitación química de fosfato

Ecuación 9.1. La adición de cloruro férrico se realizó en la corriente de recirculación de lodos del decantador secundario al reactor biológico.



1.86E-09 mg/L

La concentración de fósforo total en el efluente de descarga está por debajo del límite legal de 2 mg/L durante el periodo de monitorización, desde julio de 2019 a julio de 2020, excepto en 7 días específicos, donde la concentración superó el límite legal en un máximo de 1,3 unidades. El exceso de P en septiembre y octubre de 2019 se debió a un rápido aumento de fósforo en el agua bruta que no pudo ser controlado con la operación manual de la bomba dosificadora de FeCl_3 , antes de conectar el analizador automático al sistema de control de la planta.

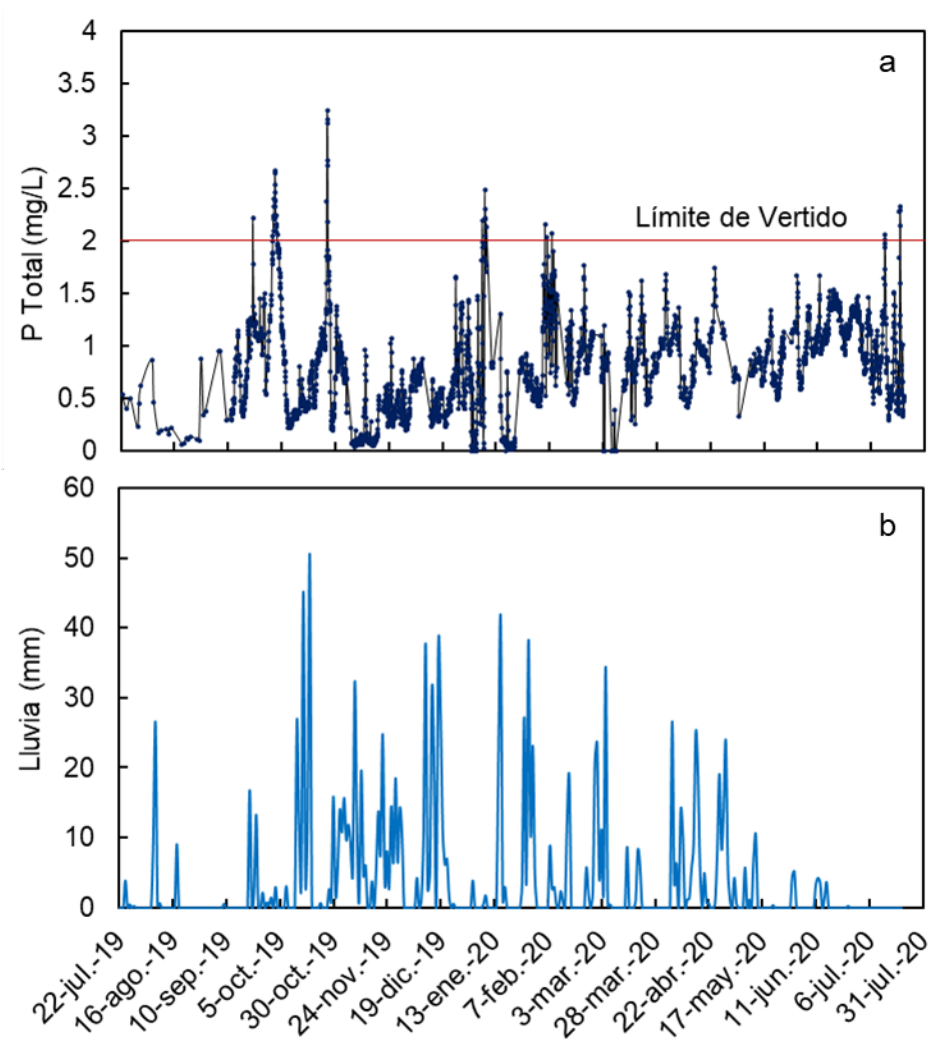


Figura 9.6. a) Fósforo total en el efluente final de descarga de la EDAR y b) intensidad de las lluvias, durante el periodo de julio de 2019 a julio de 2020.

En enero, febrero y julio de 2020, el exceso de P en el efluente de descarga correspondió a momentos específicos en los que se realizaron operaciones de mantenimiento, cuando el analizador estaba desconectado del sistema de control de la planta. Las lluvias también afectaron a la concentración de fósforo en el agua bruta y el efluente de descarga final (Figura 9.6b). En general, los días de lluvia corresponden con concentraciones más bajas de P en el efluente de descarga. La alternancia de días con y sin lluvias dificultó el ajuste del sistema de dosificación de Fe^{3+} y se pueden observar fluctuaciones en el P en el efluente de descarga final: bajas concentraciones en días lluviosos y mayores concentraciones de P cuando cesa la lluvia.

El funcionamiento y estabilidad del analizador automatizado se controló con análisis periódicos en la Universidad de Vigo de las mismas muestras de agua medidas con el analizador TP-4200. Los métodos analíticos fueron ICP-AES y el método del ácido ascórbico descrito por Baird et al. (2017). Como se muestra en la Figura 9.7, los resultados del TP-4200 para la concentración de P en el efluente de descarga están muy cerca del análisis de control en la Universidad por ICP-AES y el método del ácido ascórbico. La concentración de P en el efluente varía de 0,2 a 0,9 mg/L de P. El error promedio del análisis con TP-4200 fue de 0,08 mg/L (error absoluto) cuando se compara con ICP-AES, y de 0,06 mg/L cuando se compara con el método colorimétrico del ácido ascórbico. Estos son errores analíticos muy bajos considerando la baja concentración de P en el efluente. Por lo tanto, se puede concluir que el TP-4200 da resultados muy precisos, muy cercanos a la concentración real de P determinada en el laboratorio.

Teniendo en cuenta los resultados más precisos del método colorimétrico con ácido ascórbico, se seleccionó este método para controlar la operación del analizador TP-4200 desde septiembre de 2019 hasta julio de 2020. El error absoluto promedio durante septiembre-octubre fue de 0,04 mg/L, mientras que el error promedio disminuyó a 0,03 mg/L durante noviembre-diciembre, gracias a la estrecha supervisión del funcionamiento del analizador automático, protegiendo el dispositivo de la luz solar directa y manteniendo la calidad de las soluciones de reactivos (Figura 9.8 y Figura 9.9). De enero a julio de 2020, la diferencia entre el analizador automatizado y el análisis de control en la Univ. de Vigo fue muy baja en el amplio rango de concentraciones medido (0.11 - 1.47 mg/L) con un error absoluto promedio de 0.04 mg/L (Figura 9.10).

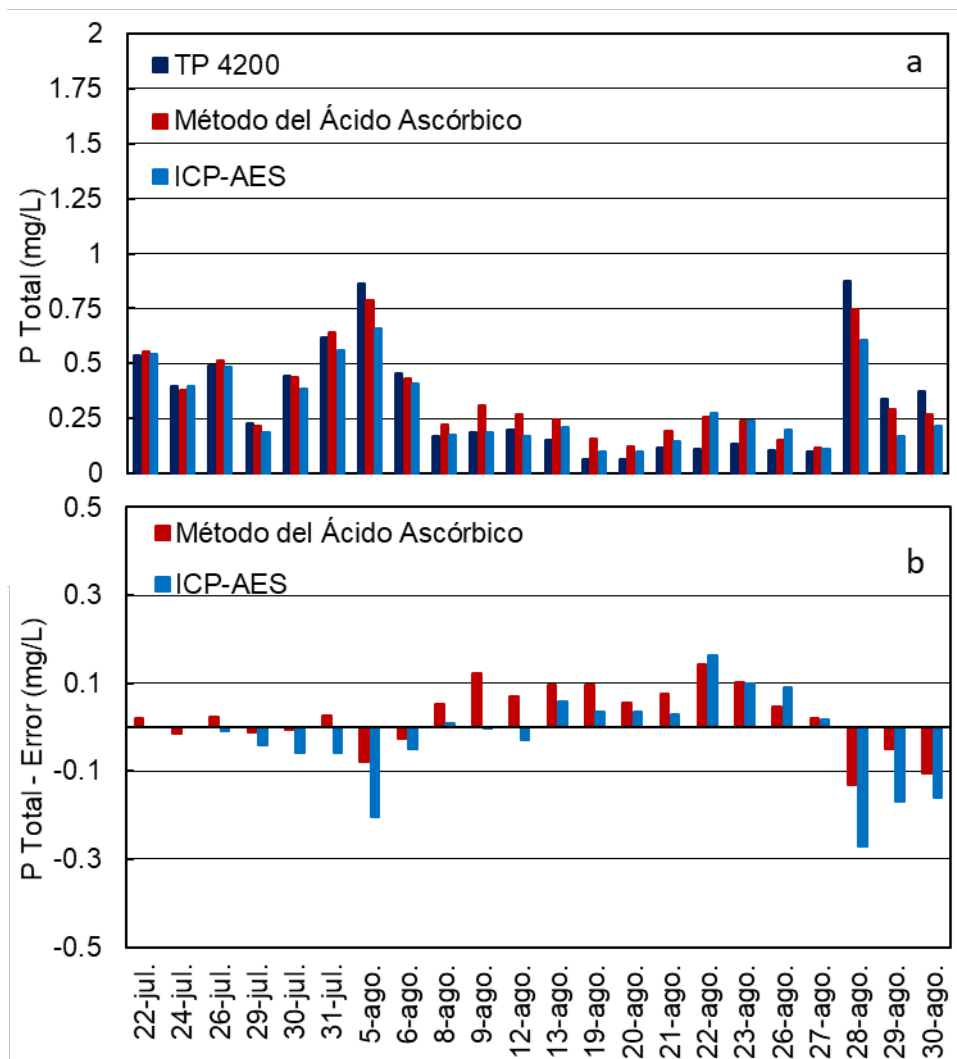


Figura 9.7. Concentración de fósforo total en el efluente de descarga de la EDAR desde el 22 de julio al 30 de agosto de 2019. a) Análisis con el analizador automático TP-4200 y dos métodos de análisis realizados en la Universidad de Vigo, y b) error del analizador automático comparado con los dos métodos de análisis en la UVigo.

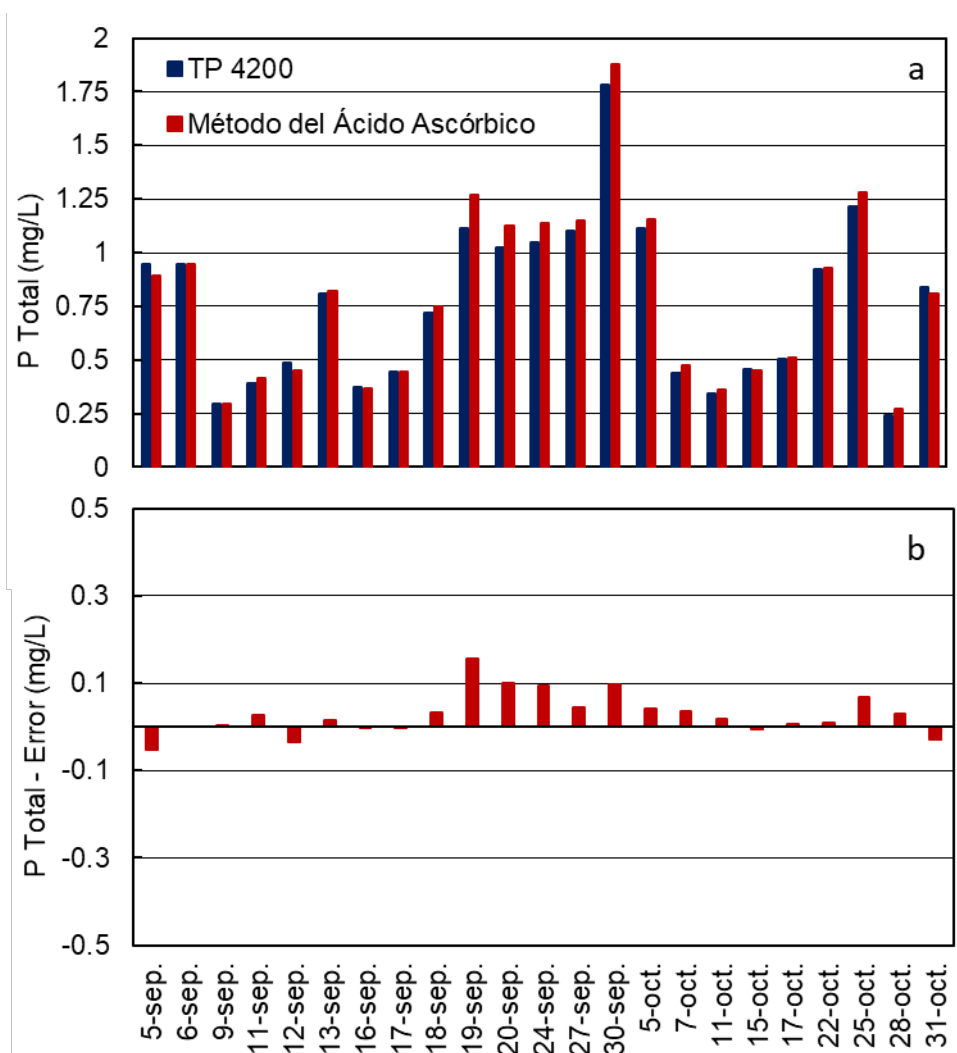


Figura 9.8. a) Comparación de los resultados con le analizador TP-4200 con el análisis de control en la Universidad de Vigo en septiembre-octubre de 2019, y b) error absoluto asociado a los análisis de P con el analizador TP-4200.

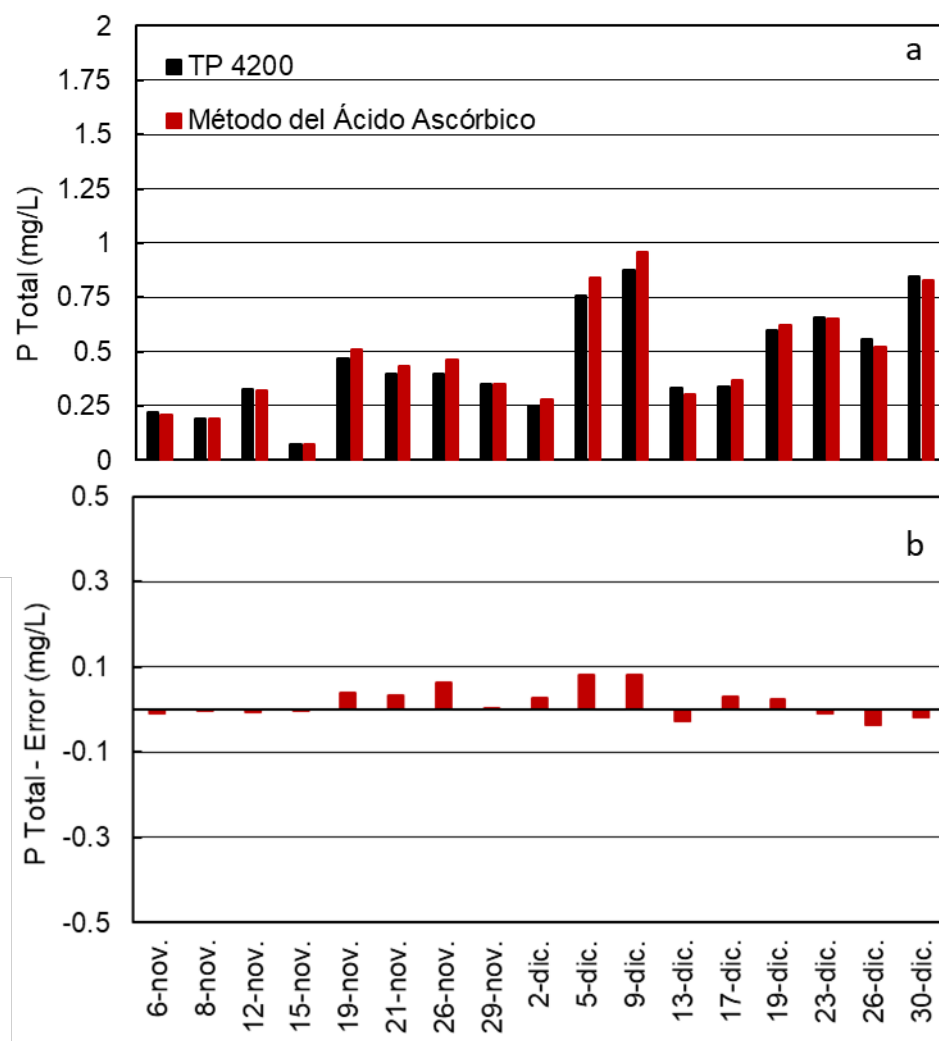


Figura 9.9. a) Comparación de los resultados del analizador TP-4200 con el análisis de control en el laboratorio de la Universidad de Vigo en noviembre-diciembre de 2019, y b) error absoluto asociado a los análisis de P con el analizador TP-4200.

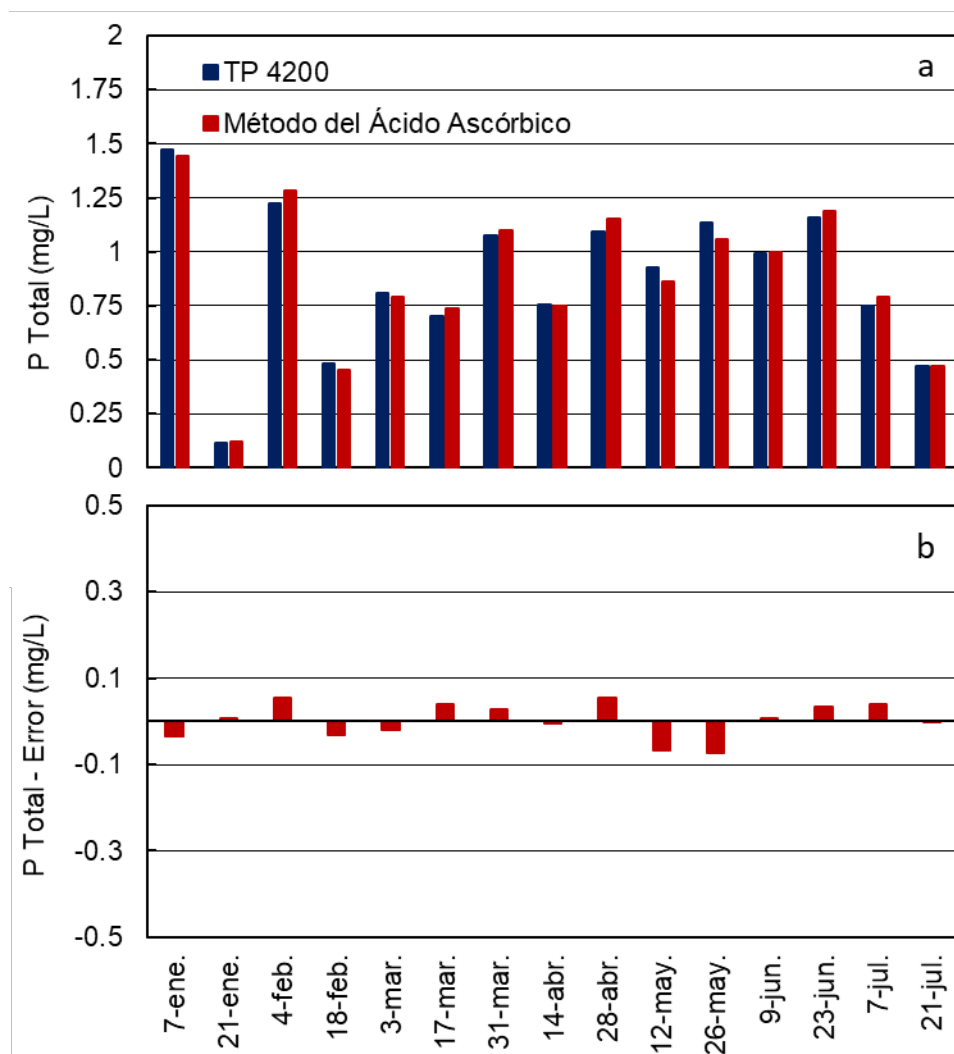


Figura 9.10. a) Comparación de los resultados del analizador TP-4200 con los análisis de control en el laboratorio de la Universidad de Vigo, en enero-julio de 2020, y b) error absoluto asociado con los análisis de P con el analizador TP-4200.

9.5.5. Efecto de la lluvia en la concentración de fósforo

La lluvia también tiene una influencia significativa en la concentración de P en la EDAR. En verano, cuando las precipitaciones fueron muy escasas y la población aumentó por la afluencia de turistas, se registraron las mayores concentraciones de P en las aguas residuales, así como mayores fluctuaciones a lo largo del día. Las abundantes lluvias en invierno diluyeron la carga de contaminación en el agua bruta y, por tanto, también la concentración de fósforo. La Figura 9.11 muestra que la concentración de P en el efluente de descarga tendió a disminuir con el aumento de las precipitaciones en los días lluviosos. Por lo tanto, cuando la concentración de P en las aguas residuales disminuye, la dosis de hierro férrico podría reducirse. La regulación manual de la bomba dosificadora de cloruro férrico no podía ajustarse a las fluctuaciones de fósforo debidas

a la lluvia. Este estudio utilizó un analizador automatizado para ajustar la dosificación de FeCl_3 a las necesidades reales de cada momento con el objetivo de asegurar el cumplimiento del límite legal de fósforo y el mínimo consumo de reactivo.

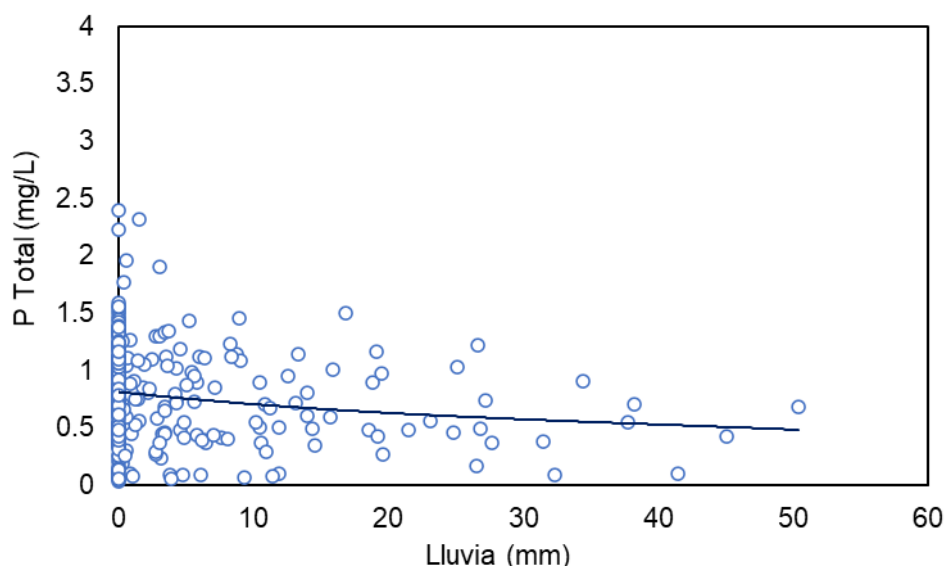


Figura 9.11. Influencia de las precipitaciones de lluvia en la concentración de fósforo en el efluente final de descarga de la EDAR.

9.5.6. Dosificación de cloruro férrico para la eliminación de fósforo.

La EDAR de Baiona utiliza un método de precipitación química para la eliminación de fosfato con adición de cloruro férrico (Ecuación 9.1). El hierro férrico se añade a la corriente de recirculación de lodos al reactor biológico para asegurar una mezcla completa con el agua en el reactor biológico. El tiempo de residencia en el reactor permite que la reacción entre el hierro férrico y el ion fosfato se complete. El precipitado de fosfato férrico se elimina en los decantadores secundarios con los lodos biológicos. La eficiencia del proceso de precipitación de P se presenta en la Figura 9.12 comparando la concentración de P en la corriente de entrada (agua bruta de entrada a la EDAR) y el efluente final de vertido. Los resultados en la Figura 9.12 corresponden con la concentración de fósforo total en muestras compuestas de 24 horas. La monitorización se realizó por un período de 1 año (desde el 22 de julio de 2019 al 21 de julio de 2020) con 1 o 2 muestras al mes. Los análisis se realizaron en un laboratorio externo acreditado de acuerdo con los requisitos legales para supervisar el funcionamiento de la planta. Los resultados del laboratorio externo se compararon con el analizador automático TP-4200. El analizador automático mide una muestra cada 2 horas, por lo que la muestra compuesta de 24 h enviada al laboratorio externo se compara con el valor medio de las muestras medidas por el analizador automático durante el mismo periodo de tiempo de 24 h (12 medidas, cada 2 horas). La Figura 9.13 muestra que el analizador automático

da unos valores de concentración de P muy similares al laboratorio externo, en el efluente final de vertido desde octubre de 2019 hasta julio de 2020, con un error absoluto por debajo de 0,2 mg/L de TP.

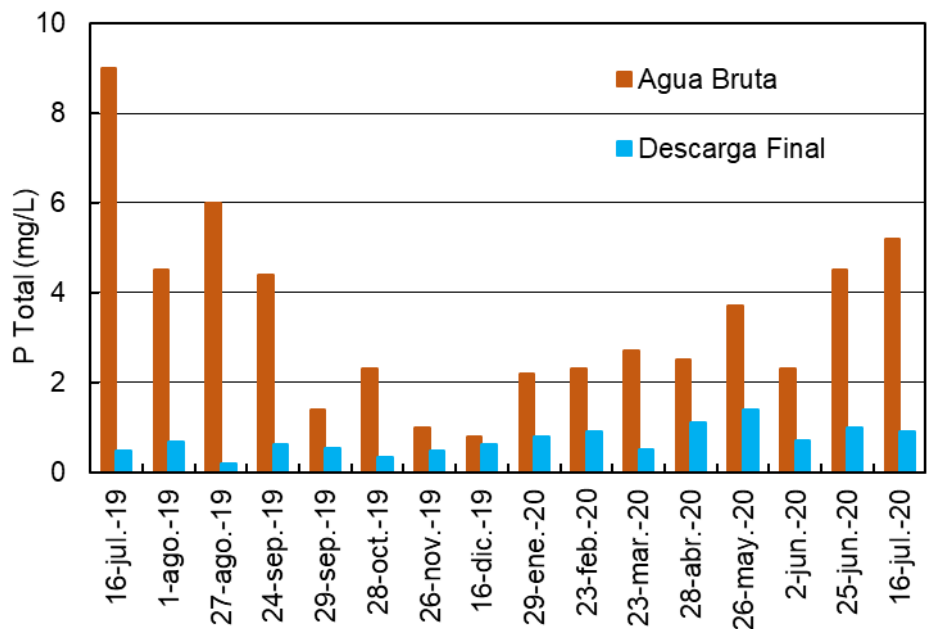


Figura 9.12. Concentración de fósforo total: comparación ente la corriente de entrada de agua bruta a la EDAR y el efluente de descarga final, desde Julio de 2019 a Julio de 2020.

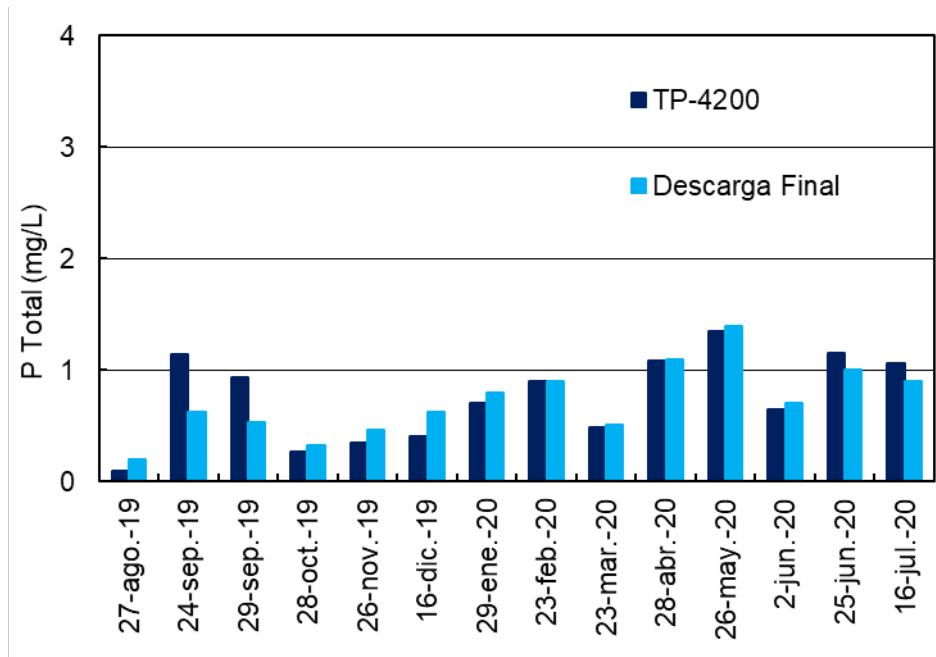


Figura 9.13. Comparación de la concentración de fósforo total en el efluente de descarga final usando el analizador automático TP-4200 y el laboratorio externo desde julio de 2019 a julio de 2020.

El control de la concentración de P en el efluente de descarga final se realizaba con un ajuste manual de la bomba dosificadora de cloruro férrico. Este ajuste se realiza en base al análisis previo de P en el efluente de descarga por parte del laboratorio externo, o con análisis diarios realizados en el laboratorio de la propia EDAR. La dosificación de FeCl_3 tiene en cuenta el valor de concentración de TP en el efluente final y el caudal real de agua a la entrada de la EDAR. El ajuste manual de la bomba de dosificación no asegura el cumplimiento del límite legal de fósforo en el efluente final debido a las fluctuaciones de concentración de fósforo a la entrada. De hecho, para cumplir con el límite legal, el cloruro férrico se dosifica en exceso. Si se desea reducir el gasto en reactivo de precipitación (cloruro férrico), es necesario reducir la dosificación de reactivo, con el consiguiente riesgo de sobrepasar el límite legal, principalmente debido a las fluctuaciones de P en la corriente de entrada, especialmente en verano. Precisamente, el analizador automático se instaló para resolver este problema. Con la información del analizador automático, la bomba dosificadora de cloruro férrico se puede ajustar en función de la concentración real de P en el efluente de descarga. Como se puede observar en la Figura 9.14, la dosificación de hierro férrico fue menor en octubre de 2019 a julio de 2020, cuando se conectó el analizador automatizado al sistema de control de la EDAR. La dosificación de hierro férrico fue mucho mayor en julio-octubre de 2019 cuando aún no se utilizaba la medición del analizador automático para ajustar el funcionamiento de la bomba dosificadora.

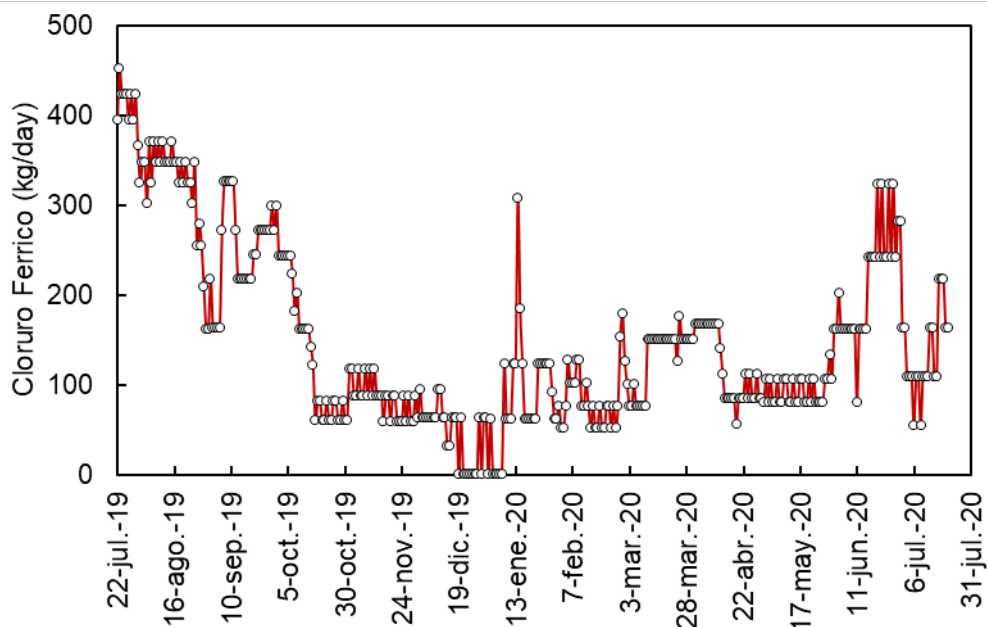


Figura 9.14. Dosificación de hierro férrico desde julio de 2019 a julio de 2020.

Los beneficios del analizador automático en la reducción del consumo de cloruro férrico se pueden evaluar comparando las concentraciones de P en el agua bruta, el efluente final de vertido, y el consumo de P para dos periodos diferentes: agosto 2018-julio 2019

y agosto 2019-julio 2020 como se muestra en la Figura 9.15. Como se puede observar, la concentración de fósforo en el efluente de entrada (agua bruta) a la EDAR en los dos periodos fue muy similar, con bajas concentraciones en otoño-invierno-primavera y mayores concentraciones en verano. La concentración promedio de P en el efluente de descarga final está por debajo de 2 mg/L (límite legal) debido a la dosificación de cloruro férrico. Sin embargo, el consumo de cloruro férrico fue muy diferente en el primer período (agosto 2018-julio 2019) en comparación con el segundo período (agosto 2019-julio 2020). De hecho, el consumo de cloruro férrico disminuyó claramente después del uso del analizador automático para ajustar la dosificación de hierro férrico en octubre de 2020.

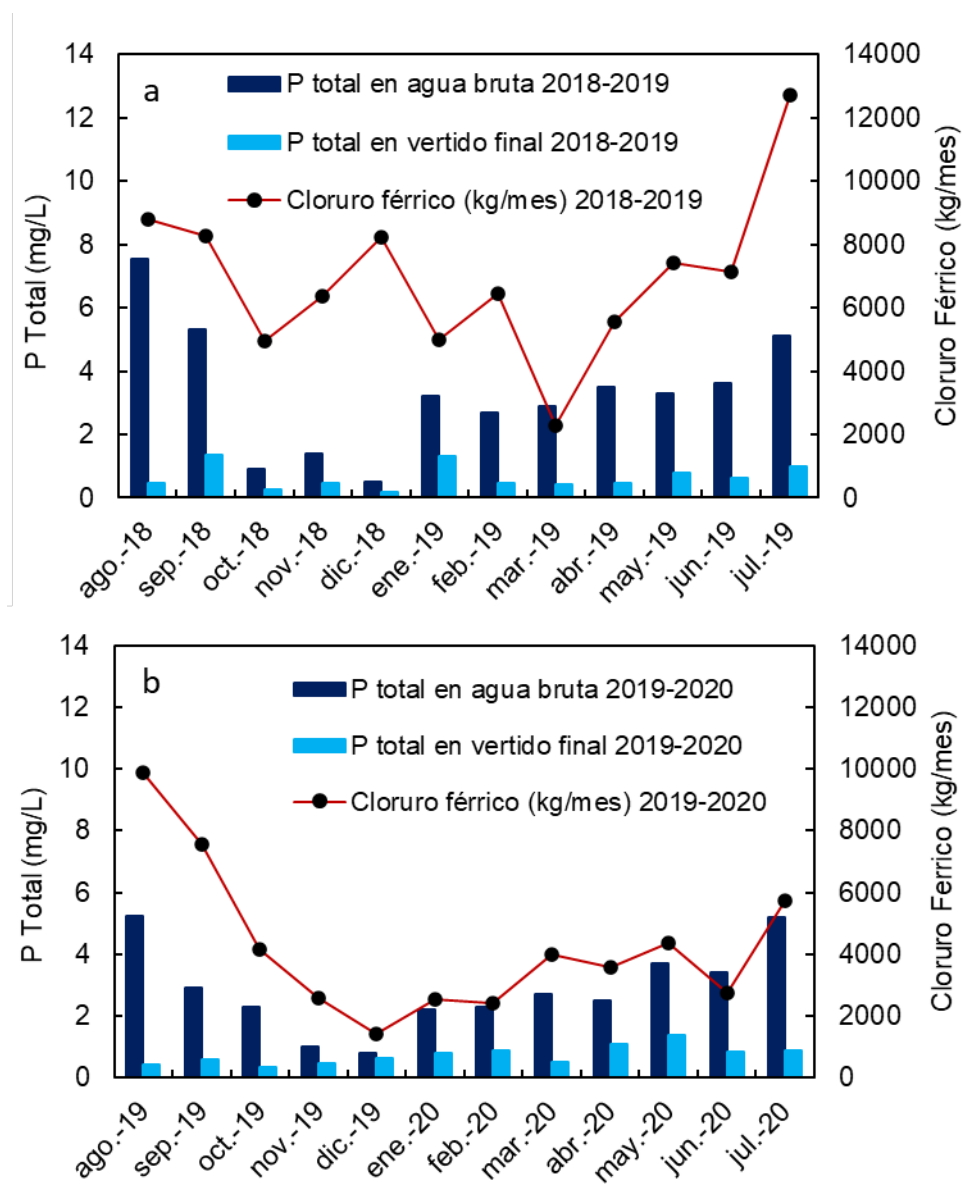


Figura 9.15. Consumo de cloruro férrico y fosforo a la entrada en dos periodos: a) agosto 2018-julio 2019 y b) agosto 2019-julio 2020.

Comparando el consumo de cloruro férrico en los dos períodos de la Figura 9.15 el ahorro en el reactivo químico fue de 31 toneladas/año. El valor podría ser aún mayor si se tiene en cuenta que en el segundo período (durante los meses de agosto, septiembre y octubre de 2019) el analizador automático aún estaba en instalación y no se había conectado al sistema de control de la EDAR, por lo que el funcionamiento de la bomba dosificadora no estaba completamente automatizado.

De estos resultados se puede concluir que el uso del analizador automatizado permite un control estricto del P en el efluente de descarga, asegurando el cumplimiento del límite legal de descarga con un consumo mínimo del reactivo químico para la precipitación de fosfato. El ahorro en el reactivo químico es suficiente para cubrir el coste del analizador automático TP-4200 en tan solo 2 años de operación.

9.6. Conclusiones

En este estudio se ha demostrado que el analizador automatizado TP-4200 da resultados muy precisos en el análisis de TP en el efluente final de vertido. La comparación de los resultados del analizador automático con el análisis de control en el laboratorio de la Univ. de Vigo ha permitido establecer la precisión, exactitud y fiabilidad del analizador. La calibración y el funcionamiento del TP-4200 fue muy estable. Es importante proteger el analizador de la luz solar directa y mantener baja la temperatura de los reactivos (20°C o menos) para evitar la degradación prematura de los reactivos, especialmente de la disolución de ácido ascórbico. El problema de la estabilidad de las soluciones de reactivos se puede resolver fácilmente utilizando una unidad de refrigeración. La calibración y los reactivos son estables y dan resultados precisos durante al menos 2-3 semanas. La protección del analizador de la luz solar y el mantenimiento de los reactivos a temperaturas bajas o moderadas (<20 °C) asegura un funcionamiento estable y resultados precisos durante aproximadamente 1 mes de funcionamiento continuo. La conexión del analizador automatizado al sistema de control de la EDAR puede utilizarse para ajustar la dosificación de hierro férrico para la precipitación de fosfato a las necesidades reales de la planta, de forma que se minimice el consumo de reactivos. La operación con el analizador automatizado de agosto de 2019 a julio de 2020 resultó en el ahorro de 31 toneladas de cloruro férrico en comparación con los 12 meses anteriores (agosto de 2018 a julio de 2019). El ahorro en reactivo de precipitación (FeCl_3) llega a cubrir el coste del analizador en solamente 2 años de operación.

Agradecimientos

Se agradece a Aguas de Galicia, GESECO AGUAS S.A. y Pedro Payo su apoyo durante este estudio en la EDAR de Baiona (NO de España).

Financiación

Esta investigación fue financiada por R&D Center for Green Patrol Technologies a través del programa R&D for Global Top Environmental Technologies financiado por el Ministry of Environment (MOE), Republic of Korea (Referencia del proyecto: NTIS No. 1485016089).

9.7. Bibliografía

- Baird, R. B., Rice, C. E. W., Eaton, A. D. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd. ed. Water Environment Federation, American Public Health Association, American Water Works Association. Washington (US). . ISBN:9780875532875
- Chrispim, M. C., Scholz, M., & Nolasco, M. A. (2019). Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries. *Journal of environmental management*, 248, 109268.
- Cieřlik, B., & Konieczka, P. (2017). A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. *Journal of Cleaner Production*, 142, 1728-1740.
- Gutierrez, F., Kinney, K. A., & Katz, L. E. (2020). Phosphorus speciation in municipal wastewater solids and implications for phosphorus recovery. *Environmental Engineering Science*, 37(5), 316-327.
- Hukari, S., Hermann, L., & Nättorp, A. (2016). From wastewater to fertilisers—Technical overview and critical review of European legislation governing phosphorus recycling. *Science of the Total Environment*, 542, 1127-1135.
- Morse, G. K., Brett, S. W., Guy, J. A., & Lester, J. N. (1998). Phosphorus removal and recovery technologies. *Science of the total environment*, 212(1), 69-81.
- Nash, W. P. (1984). Phosphate minerals in terrestrial igneous and metamorphic rocks. In *Phosphate minerals* (pp. 215-241). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Pradel, M., & Aissani, L. (2019). Environmental impacts of phosphorus recovery from a “product” Life Cycle Assessment perspective: Allocating burdens of wastewater treatment in the production of sludge-based phosphate fertilizers. *Science of the Total Environment*, 656, 55-69.
- Robles, Á., Aguado, D., Barat, R., Borrás, L., Bouzas, A., Giménez, J. B., ... & Seco, A. (2020). New frontiers from removal to recycling of nitrogen and phosphorus from wastewater in the Circular Economy. *Bioresource technology*, 300, 122673.
- Samreen, S., & Kausar, S. (2019). Phosphorus Fertilizer: The original and commercial sources. *Phosphorus-Recovery and Recycling*, 1-14.
- van Dijk, K. C., Lesschen, J. P., & Oenema, O. (2016). Phosphorus flows and balances of the European Union Member States. *Science of the Total Environment*, 542, 1078-1093.

10. MONITORIZACIÓN DE SARS-COV-2 EN ESTACIONES DEPURADORAS DE AGUAS RESIDUALES

10.1. Introducción

Durante el año 2020, el mundo ha vivido una pandemia provocada por el virus SARS-CoV-2, detectado por primera vez en diciembre de 2019 en China (WHO, 2020). La rápida propagación del virus ha evidenciado la necesidad de desarrollar herramientas para detectar masivamente la presencia del virus en las comunidades locales que, combinadas con métodos de detección individual, pueden contribuir a la vigilancia de la incidencia y expansión del virus SARS-CoV-2. Se han desarrollado métodos de diagnóstico basados en el ensayo RT-qPCR para amplificar el material genético del virus para confirmar la enfermedad en pacientes y población asintomática (Corman et al., 2020). Diversos estudios han confirmado la presencia de SARS-CoV-2 en heces de pacientes con COVID-19 (Chen et al., 2020; Wu et al., 2020; Xiao et al., 2020). Como resultado, el material genético del virus puede ser detectado en las aguas residuales en concentraciones variables, desde 20 a 3×10^6 copias/L (Foladori et al., 2020; Lastra et al., 2022) dependiendo del número de personas infectadas, la carga viral en heces y la dilución en las aguas residuales. Estudios recientes, han detectado la presencia de diferentes variantes del virus, incluyendo Mu, Beta, Gamma, Lambda, Delta, Alpha y Omicron, en aguas residuales (Pérez Cataluña et al., 2021; Wolfe et al., 2022).

La posibilidad de utilizar el enfoque epidemiológico de aguas residuales para COVID-19 se planteó poco después del inicio de la pandemia (Ahmed et al., 2020; Bivins et al., 2020; Medema et al., 2020; Wurtzer et al., 2020). El monitoreo de aguas residuales ya ha demostrado ser un método viable para rastrear marcadores de actividad humana, incluidos medicamentos, productos farmacéuticos, microorganismos patógenos y virus (LaTurner et al., 2021). Medema y colaboradores han publicado el primer informe sobre la detección de ARN del SARS-CoV-2 en aguas residuales en marzo de 2020, en el que se

identificaron fragmentos del material genético de SARS-CoV-2 en varias muestras de aguas residuales de los Países Bajos a principios de marzo de 2020, justo después de que se detectara el primer caso de infección humana por COVID 19 en el país. La versión completa de este estudio fue publicada por Medema et al. (2020) e incluye un análisis cuantitativo por RT-qPCR. Este estudio apunta a la vigilancia de las aguas residuales como una herramienta potencial para la alerta temprana de aparición, rebrote o aumento de infecciones por SARS-CoV-2.

Durante 2020 y principios de 2021 se realizaron esfuerzos a nivel mundial para desarrollar métodos y procedimientos para analizar aguas residuales como una herramienta sencilla y rápida para conocer la prevalencia del virus en diversas comunidades en estudio. La carga viral en aguas residuales se utilizó para detectar brotes de COVID-19 y seguir la evolución de la población infectada (Larsen & Wigginton, 2020), con la posibilidad de detectar “puntos calientes” muestreando la red de alcantarillado o monitorear áreas concretas, instalaciones o centros específicos (Fielding-Miller et al., 2021; Gibas et al., 2021; Haak et al., 2022). Diversos estudios han confirmado que la monitorización de las aguas residuales es un método válido para la detección de COVID-19 y la determinación de la evolución de la enfermedad en las comunidades en estudio (Peccia et al., 2020; Folarori et al., 2020; Kitajima et al., 2020; Randazzo et al., 2020).

La Comisión Europea ha destacado la importancia de la vigilancia del SARS CoV 2 y sus variantes en aguas residuales como un análisis rápido y rentable, así como una fuente fiable de información sobre la transmisión del SARS CoV 2 en la población (European comisión, 2021). El monitoreo de aguas residuales debe considerarse como una herramienta complementaria para la vigilancia del SARS-CoV-2 y otros patógenos en la población.

En este trabajo se presenta una metodología desarrollada para la vigilancia de aguas residuales del SARS-CoV-2 en Galicia (NO de España) a través de 11 estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) ubicadas en municipios de tamaño medio sin vertido de grandes hospitales. El pipeline del método, mostrado en la Figura 10.1 incluye: muestreo de aguas residuales en las EDAR de estudio (en la entrada, salida y punto de vertido final en el mar), muestreo de bioindicadores y sedimentos marinos, pretratamiento y cuantificación de biomarcadores, detección de RNA por RT-qPCR, secuenciación de SARS-CoV-2 en muestras de aguas residuales, gestión de datos a través de una plataforma digital y pronóstico de epidemias por un modelo mecanicista predictivo. Este trabajo proporciona nueva evidencia de que el análisis RT-qPCR en aguas residuales es un método fiable para la detección temprana de brotes de SARS-CoV-2 en la comunidad en estudio, tal y como lo ha sido en estudios previos (Randazzo et al., 2020). La combinación de la carga viral en aguas residuales con los datos de infectados del sistema nacional de salud, permiten un seguimiento y predicción de la evolución de la pandemia a nivel local en la comunidad en estudio. Este trabajo aporta una serie de diferencias relevantes con respecto a otros estudios previamente publicados, de los que destacamos los siguientes aspectos: la evaluación del destino del virus en aguas

residuales y ambientes marinos, la evaluación de la eficiencia de las EDAR en la eliminación de la material genético del virus, y el desarrollo de un modelo mecanicista que, combinando datos del sistema de salud, muestre capacidad predictiva para pronosticar la evolución de la pandemia a nivel local, en la comunidad en estudio.

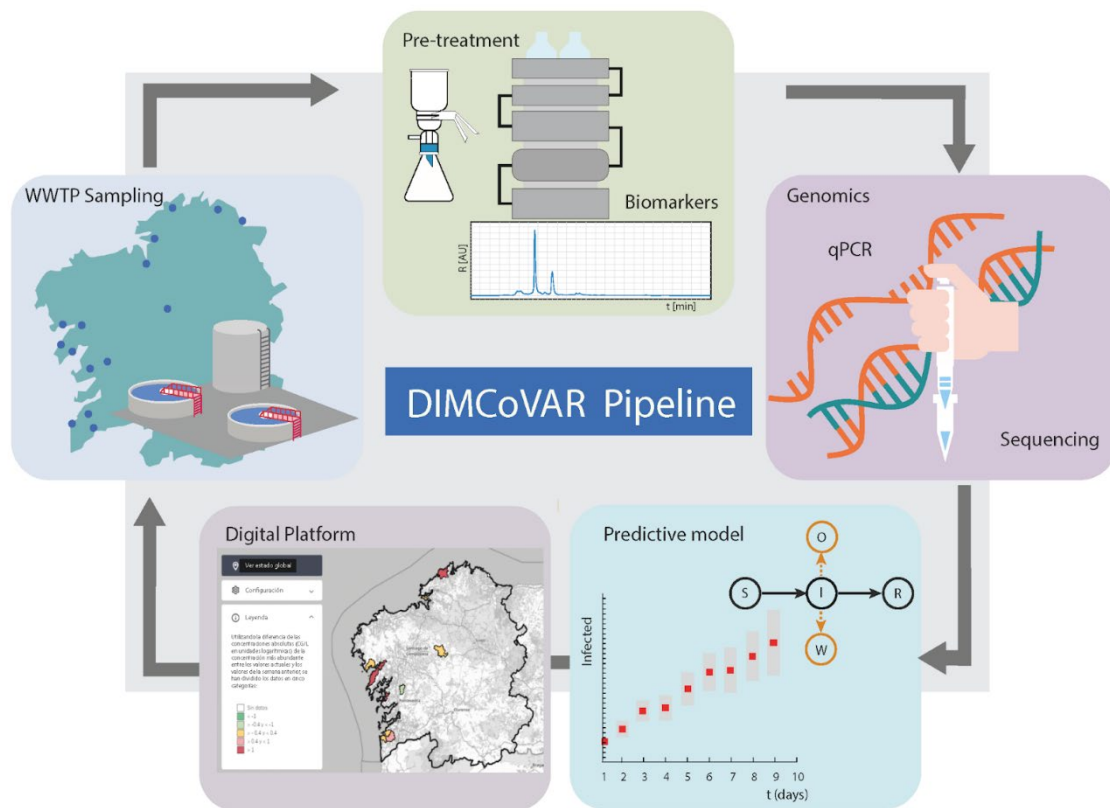


Figura 10.1. Diagrama de flujo de muestras y análisis del proyecto DIMCoVAR

10.2. Materiales y métodos

10.2.1. Muestreo en EDAR

La detección del material genético del virus SARS-CoV-2 se llevó a cabo en estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) de Galicia (NO de España) durante un año, desde mayo de 2020 hasta mayo de 2021 (Figura 10.2). Se seleccionaron 11 EDAR con diferentes tecnologías de tratamiento en municipios medianos con una población conectada entre 2000 a 23000 habitantes (Tabla 10.1). Las plantas seleccionadas no tenían descarga de aguas residuales de hospitales que pudieran aumentar la carga viral en las aguas residuales, falseando la carga viral medida en las aguas residuales generadas por la población infectada. También se analizaron algunas muestras de las EDAR de Nigrán y Baiona (Figura 10.2), recogidas en marzo y abril de 2020, para detectar la presencia de material genético de SARS-CoV-2. Otras 4 EDAR adicionales se incluyeron en el estudio, desde junio a agosto de 2020, por petición de las autoridades sanitarias

(Xunta de Galicia) para ayudar en el control de los brotes de COVID-19 (estas EDAR se identificaron como A, B, C y D en la Figura 10.2).

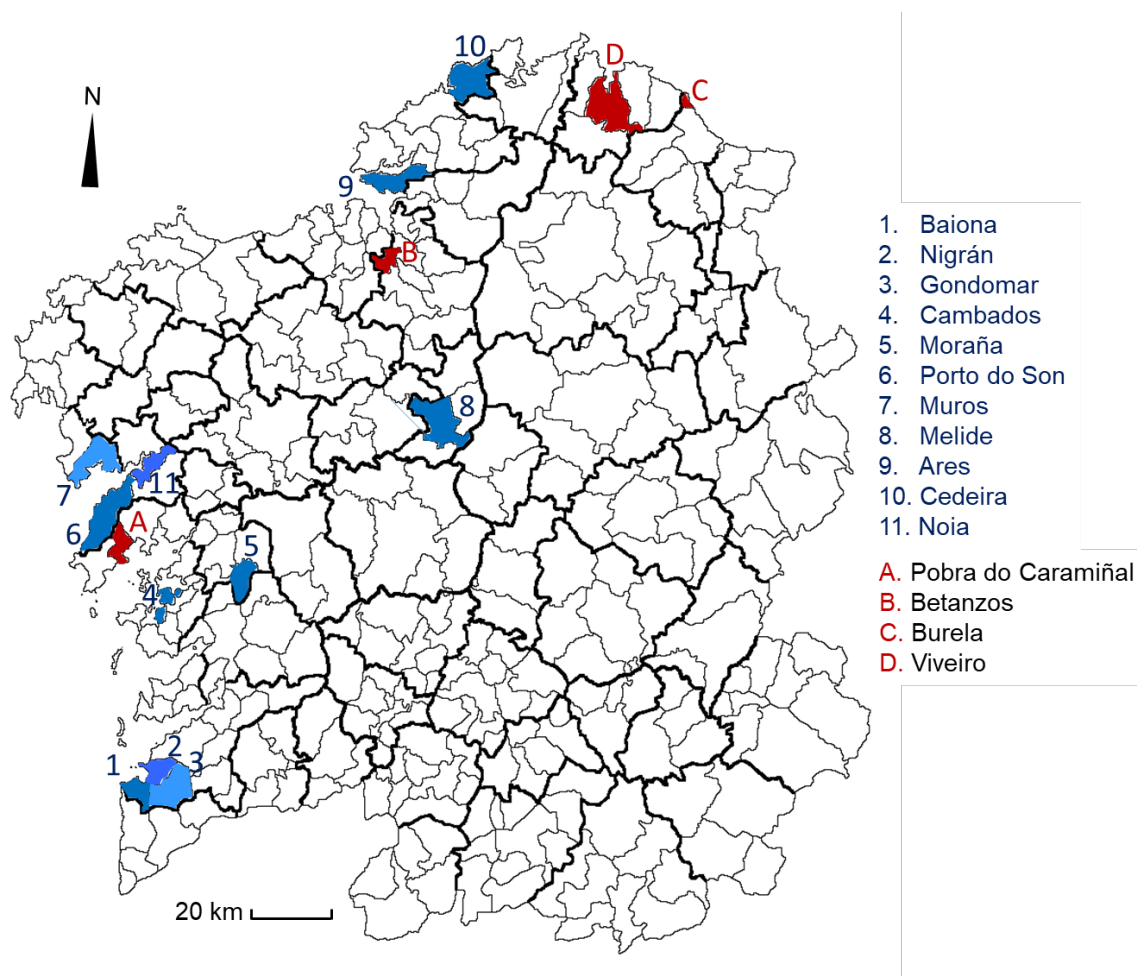


Figura 10.2. EDAR incluidas en el estudio sobre la detección y presencia de SARS-CoV-2 en aguas residuales y el medio marino.

El muestreo se ha realizado tanto en las EDAR como en el punto de vertido final en el medio marino. En las EDAR se tomaron 1 ó 2 muestras por semana en el agua bruta de la corriente de entrada a la planta (identificada como M1), el efluente del decantador secundario (M2) y el efluente final tras la desinfección (M3). También se recogieron muestras de lodo espesado (M5) para determinar si el aumento de la concentración de sólidos en el lodo permitiría una detección más sensible del material genético del virus. En el medio marino se tomaron muestras cada dos semanas en el punto final de vertido, identificándose así: muestras de agua de mar (M4), sedimento marino (BIOIND-S) y bioindicadores: mejillón salvaje (BIOIND) y mejillón de acuicultura (BIOIND-A). Se prestó especial atención a la detección del SARS-CoV-2 en mejillones por su extraordinaria capacidad de filtrado de agua y la posibilidad de concentrar el ARN viral, aumentando la probabilidad de detección del material genético.

Las muestras M1-M3 se tomaron en las EDAR como muestras compuestas de 24 h utilizando un sistema de muestreo automático (Teledyne ISCO, modelo 3700, EE. UU.). Las muestras de M4 se recogieron en el punto de vertido de la EDAR, 1 m por debajo de la superficie del mar. Las muestras M5 se recogieron como muestra al azar directamente del tanque de sedimentación de lodos. Se recolectó 1 L de todas las muestras (M1-M5) y se almacenaron en botellas de vidrio color ámbar y se mantuvieron a 4°C durante el almacenamiento y transporte al laboratorio (máximo 24 h). En el laboratorio, las muestras (M1-M5) se filtraron a través de un filtro de celulosa (Whatman®- Grade 4) de 20-25 µm para eliminar las partículas gruesas en suspensión. La muestra filtrada se dividió en dos alícuotas: una para concentración de aguas residuales, aislamiento de ARN y detección por qPCR; y la otra alícuota para determinación de biomarcadores por cromatografía líquida.

10.2.2. Determinación de biomarcadores

Se seleccionó cafeína (1,3,7-trimetilxantina) como biomarcador en las aguas residuales de cada EDAR incluida en este estudio. El biomarcador se utilizó para normalizar la variabilidad de la carga viral debido a los efectos de dilución y población flotante. La cafeína se determinó por HPLC usando un cromatógrafo Agilent 1260 Infinity II (Agilent Technologies, CA, EE. UU.) equipado con una bomba cuaternaria de gradiente, horno, muestreador automático y un detector de matriz de diodos UV-Vis. 10 mL de las muestras de agua residual filtrada se enriquecieron con 4 µg de cafeína y luego se determinaron por HPLC como se describe por Moret et al. (2012). Las muestras de cafeína enriquecidas se eluyeron a 1,0 ml·min⁻¹ y se separaron en una columna Poroshell 120EC-C18 de 4,6 x 100 mm (4 µm) a 25 °C. La fase móvil consistió en solución acuosa de ácido fosfórico al 0,1% (eluyente A) y acetonitrilo (eluyente B). La elución se mantuvo durante 6 min en modo isocrático, usando 80 % de eluyente A y 20 % de eluyente B. Se usó un volumen de inyección de 50 µL y se detectó cafeína en el rango UV a 274 nm. Todas las muestras se analizaron por triplicado para asegurar la precisión y reproducibilidad de los resultados con un coeficiente de variación inferior al 10%.

Tabla 10.1. Características de las EDAR seleccionadas para la monitorización de SARS-CoV-2.

	EDAR	Población conectada	Habitantes equivalentes	Caudal de diseño (m ³ /day)	Caudal máximo (m ³ /h)	Tratamiento secundario	Tratamiento terciario	Punto de descarga
1	Baiona	12090	36000	7 314	690	Lodos activos	Eliminación de N y P + cloración	En el mar
2	Nigrán	17038	70000	19 600	1 469	Lodos activos	Eliminación de N + UV	En el mar
3	Gondomar	11067	24000	6 720	562	Lodos activos	Eliminación de N + UV	Río
4	Cambados	20841	48000	12 000	750	Lodos activos	Eliminación de N + cloración	En el mar
5	Moraña	1672	6225	1 680	168	Lodos activos	Eliminación de N + cloración	Río
6	Porto do Son	4054	12764	3 192	319	Lodos activos	UV	En el mar
7	Muros	4697	9000	1 500	150	Lodos activos	Eliminación de N + microfiltración + UV	En el mar
8	Melide	5725	15000	4 310	431	Lodos activos	Eliminación de NI	Río
9	Ares	22850	52000	13 278	1 500	Lodos activos	Eliminación de N y P + cloración	En el mar
10	Cedeira	5146	10395	3 119	312	Lodos activos	Microfiltración + UV	Río
11	Noia	14000	20000	5 000	500	Lecho fijo	Eliminación de N + UV	Desembocadura del río

10.2.3. Carga viral en las aguas residuales

Aunque inicialmente se evaluaron varios métodos de concentración de muestras, se seleccionó el protocolo de adsorción-precipitación con cloruro de aluminio (AlCl_3), descrito previamente en Randazzo et al., (2019), por la mejor calidad y cantidad de ARN obtenido. El procedimiento consiste en tomar 150 mL de agua en un vaso de precipitados de 200 mL y se inocularon 75 μL de Rhabdovirus SVCV (un virus ARN envuelto) a cada muestra de agua como control de concentración. Se seleccionó el virus SVCV porque es un virus envuelto como el SARS-CoV-2, y es de uso frecuente en este tipo de estudios. El pH de cada muestra se ajustó a 6,0 y se añadió una solución de AlCl_3 0,9 N a la muestra en una proporción de 1:100. El pH se reajustó nuevamente a 6,0 y las muestras se mezclaron a temperatura ambiente en un agitador orbital a 150 rpm durante 15 min. Luego, las muestras se centrifugaron a 1700 g durante 20 min. en una centrífuga Sorval ST Plus Series (Thermo Scientific, EE. UU.) y el sedimento se resuspendió en 10 mL de extracto de carne de vacuno al 3% a pH 7,5 y se transfirió a tubos de centrífuga de 15 mL (Falcon). Las muestras se mezclaron nuevamente a temperatura ambiente en un agitador orbital a 200 rpm durante 10 min. y se centrifugaron a 1900 g durante 30 min. en la centrífuga Allegra™ X-22R (Beckman Coulter). Finalmente, el sedimento se resuspendió en 1 mL de PBS 1X y las muestras se almacenaron a -20°C hasta el aislamiento del ARN. El aislamiento del ARN, su detección por qPCR y la secuenciación para la determinación de variantes del virus, se llevaron a cabo con los procedimientos y medios desarrollados para el SARS-CoV-2 y descritos en Novoa et al. (2022).

10.3. Resultados

Se realizaron muestreos y análisis de SARS-CoV-2 en 11 EDAR y el medio marino, en el punto de vertido del agua tratada, desde mayo de 2020 hasta mayo de 2021. Además, se realizaron 3 muestreos adicionales en las EDAR de Nigrán (muestra M1 el 12 de marzo de 2020) y Baiona (muestras M1 y M2 el 28 de abril de 2020) que también fueron incluidos en este estudio. En total, se tomaron y analizaron 1342 muestras (aguas residuales, agua de mar, sedimentos marinos y mejillones), lo que representa unas 24,5 muestras por semana en promedio durante 13 meses.

La presencia de material genético del virus SARS-CoV-2 en el agua de entrada a la EDAR (muestras M1) se muestra en la Figura 10.3 con los casos activos de COVID-19 notificados por las autoridades sanitarias de la región de Galicia. Las barras verticales muestran el porcentaje de muestras positivas frente al total de muestras analizadas por mes en las 11 EDAR de este estudio. La presencia de ARN viral en el agua bruta (muestras M1) siguió una tendencia similar al perfil de casos activos de COVID-19 en Galicia en su conjunto, lo que confirma que el análisis de ARN viral en el agua bruta de las EDAR puede utilizarse para monitorizar la evolución de la pandemia en cada uno de los 11 municipios y en toda la región en su conjunto. Es importante señalar los picos de muestras M1

positivas en noviembre de 2020 y enero de 2021 correspondientes a la 3ª y 4ª ola de COVID-19 registrada en Galicia y España.

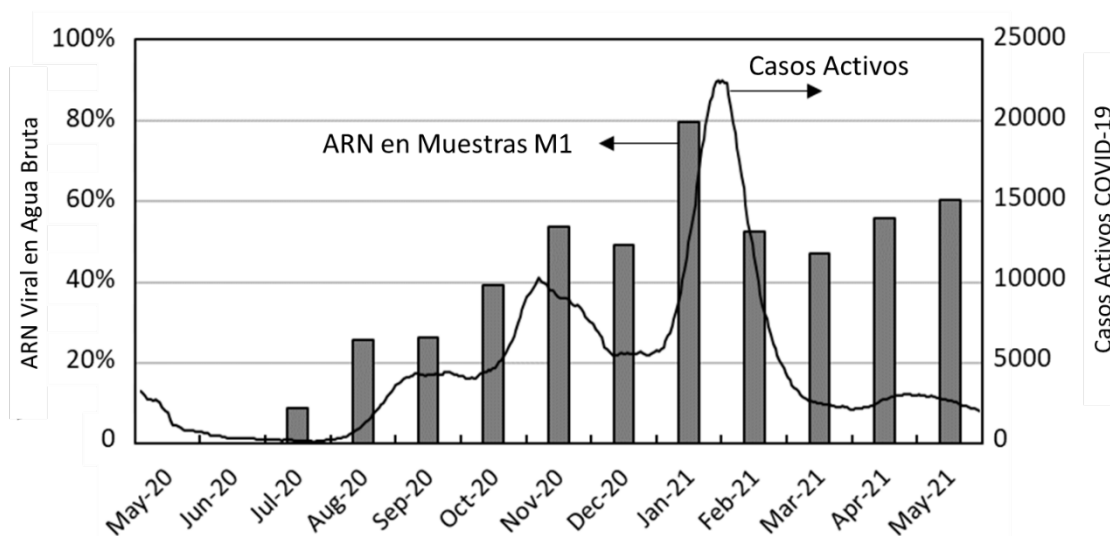


Figura 10.3. Presencia de ARN viral de SARS-CoV-2 en el agua bruta de entrada a las 11 EDAR en este estudio, expresado como porcentaje de muestras positivas (barras verticales) y el total de casos activos en Galicia (línea continua) según los datos del sistema público de salud.

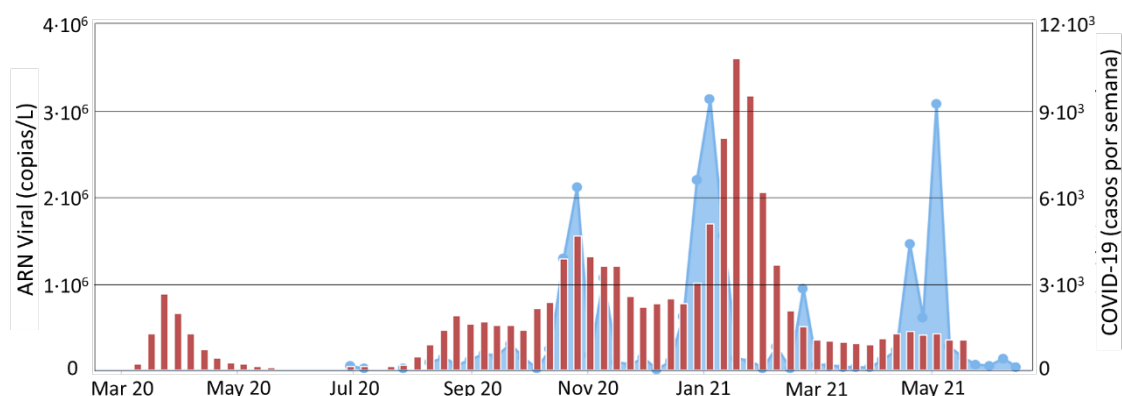


Figura 10.4. Media semanal de la carga viral en el agua bruta de entrada a las 11 EDAR en este estudio (gráfico de líneas con área sombreada) y nuevos casos de infectados por semana en los 11 municipios en estudio según los datos del sistema público de salud en Galicia.

La Figura 10.4 muestra la carga viral promedio en las muestras M1 en las 11 EDAR, y los nuevos casos de infectados por semana, para el período total del estudio en los 11 municipios. Esta figura muestra que la carga viral en las muestras M1 alcanza su punto máximo con 7 a 10 días de anticipación a la detección de los nuevos casos de infectados por el sistema de salud. La detección anticipada se evidencia en las dos oleadas más intensas de COVID-19 en Galicia en noviembre de 2020 y enero de 2021. La evolución

de la carga viral en el agua residual bruta (M1) se puede observar en la EDAR de Baiona (Tabla 10.2). La carga viral disminuyó durante noviembre de 2020 a medida que los casos activos de la tercera ola disminuyeron en el municipio. Durante diciembre de 2020, los casos activos se mantuvieron constantes, pero la carga viral en M1 (agua bruta en la entrada de la EDAR) fue aumentando constantemente hasta final del mes de diciembre (29 de diciembre de 2020) cuando la carga viral era unas 20 veces superior a la de principios de mes. Estos resultados anticiparon la explosión de casos de COVID-19 a principios de enero de 2021 y la cuarta ola.

Es importante notar en la Figura 10.3 y en la Figura 10.4 que hubo una disminución del impacto de COVID-19 en marzo-mayo de 2021 (con ~5% a ~30% de personas completamente vacunadas, respectivamente) pero la disminución de casos nuevos y activos no se correspondió con la reducción de la carga viral en el agua bruta de la EDAR.

Tabla 10.2. Carga viral en el agua bruta a la entrada de la EDAR de Baiona anticipando la ola de contagios de COVID-19 en enero de 2021.

Fecha	Carga viral (copias/L)		
	Gen N1	Gen N2	Gen E
14-Nov-20	7.30×10^4		
17-Nov-20	2.13×10^4		
25-Nov-20	8.93×10^3		
26-Nov-20	1.06×10^4		
2-Dec-20	6.86×10^3		
14-Dec-20	3.64×10^4		
29-Dec-20	1.30×10^5	2.59×10^5	3.90×10^4
4-Jan-21	2.87×10^5	5.16×10^5	1.89×10^5
9-Jan-21	1.98×10^5	2.22×10^5	4.37×10^5
16-Jan-21	3.60×10^5	2.90×10^5	4.91×10^5
20-Jan-21	1.06×10^5	3.58×10^4	7.32×10^4
25-Jan-21	5.59×10^4	3.68×10^4	2.96×10^4
30-Jan-21	3.77×10^4	2.12×10^4	1.86×10^3
31-Jan-21	4.52×10^4	2.73×10^4	6.26×10^3

El análisis del material genético del SARS-CoV-2 en el efluente final de salida de la EDAR (M3), el efluente del decantador secundario (M2) y el lodo concentrado (M5) mostraron un impacto muy bajo en lo que se refiere a la presencia de material genético del virus. Solo el 1% de M3, el 3% de M2 y el 4% de las muestras de M5 fueron positivas. Además, no existe una relación clara entre la alta carga viral en el agua residual bruta y la detección del ARN viral en el efluente final de vertido de la EDAR o en otros puntos intermedios de la planta. Estos resultados sugieren que el tratamiento biológico y la desinfección de aguas residuales (con cloro o luz ultravioleta, Tabla 10.1) en la planta de tratamiento de aguas residuales lograron degradar y/o eliminar el material genético del virus de las aguas residuales. Por el contrario, en las plantas fisicoquímicas (p. ej., EDAR de Burela, Figura 10.2) se detectó ARN viral en el agua bruta y en puntos intermedios de

muestreo de la planta, lo que sugiere que la floculación química y las separaciones físicas no fueron completamente efectivas para eliminar el ARN viral del agua residual en la EDAR (a excepción de la EDAR de Melide en la que no existe un tratamiento específico de desinfección -solo un tratamiento terciario consistente en la eliminación de N- y para la que no se detectó ARN viral en el efluente).

La presencia del ARN viral en el medio marino se limitó principalmente a los puntos de vertido de las EDAR de Cambados y Muros (Tabla 10.3). El ARN viral no se detectó en sedimentos marinos; solo se detectó en mejillones (bioindicador) y agua de mar. Se cree que la presencia del ARN viral en el ambiente marino estuvo asociada con puntos de descarga no controlados y by-pass de aguas residuales en las EDAR directamente al punto de vertido sin ser tratadas. Además, el ARN viral se detectó principalmente en el medio marino en julio-noviembre de 2020, pero no en enero de 2021 cuando se detectaron las cargas virales más altas (más de 10^6 copias/mL) en el agua bruta de la EDAR durante la 4ª ola de COVID-19.

Tabla 10.3. Impacto de SARS-CoV-2 en el medio mariano (Muestras positivas/ Número total de muestras).

EDAR	Baiona	Nigrán	Gondomar	Cambados	Muros	Ares
M4	0/2	1/11	0/10	4/52	2/13	0/2
Biolnd	0/9	0/19	1/19	1/10	-/-	0/1
Biolnd-A	-/-	0/1	-/-	4/42	-/-	-/-
Biolnd-S	-/-	0/11	0/10	0/11	0/13	0/2
Total	0/11	1/42	1/39	9/115	2/26	0/5

10.4. Discusión

La pandemia del SARS-CoV-2 se extendió rápidamente en Europa desde febrero de 2020 con un impacto significativo en España. Las políticas restrictivas a la población emitidas por el gobierno resultaron en un mínimo impacto del COVID-19 durante mayo-junio de 2020, por lo que en ese momento la detección y control de los nuevos brotes era de suma importancia para las autoridades sanitarias. El análisis de las aguas residuales para el virus y su material genético alcanzó una gran importancia (Ahmed et al., 2020; Randazzo et al., 2020; Cervantes-Avilés et al., 2021). En ese contexto, los resultados confirmaron la capacidad de la vigilancia de aguas residuales para seguir la evolución de la pandemia en la comunidad estudiada, a través de la monitorización del material genético de SARS-CoV-2 en aguas residuales de una serie de municipios representativos (tamaño mediano y sin descargas de hospitales). Además, y a diferencia de otras investigaciones realizadas sobre la presencia de SARS-CoV-2 en aguas residuales, este estudio también pretendía explorar la detección del virus en el medio marino y la capacidad de eliminación del virus de la EDAR, por razones de salud pública y por la relevante importancia de las actividades de pesca, marisqueo y acuicultura en Galicia. Los resultados confirmaron la capacidad de los reactores biológicos y el sistema de

desinfección en las EDAR para eliminar el virus (Balboa et al., 2021; Serra-Compte et al., 2021). El impacto en el medio marino fue de menor importancia y la detección del virus en agua de mar y mejillones silvestres y de acuicultura puede asociarse a vertidos no controlados de aguas residuales y alivios de agua no tratada en la red de alcantarillado y EDAR. En cuanto a los bioindicadores, recientemente Le Guernic et al. (2022) también detectaron la presencia de material genético de SARS-CoV-2 en mejillones cebra expuestos a aguas residuales brutas y tratadas, lo que confirma que estos moluscos son buenos indicadores ambientales que pueden usarse para la vigilancia activa de microorganismos patógenos en aguas naturales. Es importante señalar aquí que el análisis RT-qPCR en este trabajo se dirige a secuencias de genes de ARN específicas y no se puede utilizar para evaluar la infectividad. Sin embargo, varios estudios que exploran la estabilidad y la replicación del SARS-CoV-2 en el medio ambiente respaldaron que, después del tratamiento de aguas residuales, es poco probable que se liberen partículas virales infecciosas (Rimoldi et al., 2020; Westhaus et al., 2021).

En este estudio se ha observado que la carga viral promedio en todas las EDAR alcanzó su punto máximo antes de que el sistema de salud informara del crecimiento de casos de infectados en las comunidades en estudio, en las oleadas más importantes como fue en nov-2020 y ene-2021. El efecto del programa de vacunación puede explicar las concentraciones relativamente altas de ARN viral en las aguas residuales a pesar de la disminución de la cantidad de casos detectados por el sistema nacional de salud (como porcentaje de personas infectadas que están vacunadas y con menos síntomas podrían pasar desapercibidas) en marzo-mayo de 2021 (con un ~5 % y ~30 % de la población completamente vacunada, respectivamente). Bivins y Bibby (2021) midieron concentraciones más bajas de material genético viral en las aguas residuales después de la vacunación masiva en un campus universitario (estudio realizado en una comunidad cerrada con mayor conocimiento de las condiciones de la población).

10.5. Conclusiones

Este estudio confirmó que el análisis del material genético del SARS-CoV-2 en las aguas residuales a la entrada de las EDAR es un método sensible y práctico para detectar nuevos brotes de COVID-19 y evaluar la evolución de la pandemia en la comunidad en estudio. El tratamiento de aguas residuales en reactores biológicos y la posterior desinfección favorece la eliminación del virus de las aguas residuales tratadas. El estudio de presencia de virus en el medio marino en el punto de vertido de la EDAR reveló un impacto menor del SARS-CoV-2 en agua de mar, sedimentos marinos y mejillones silvestres y de acuicultura.

10.6. Agradecimientos

Se agradece el apoyo a este trabajo a través del proyecto “DIMCoVAR” financiado en el programa “Fondo Supera COVID” de la CRUE (Universidades Españolas)-Fundación Santander. También se agradece a Aguas de Galicia y Consellería de Sanidade - Xunta de Galicia por su apoyo y financiación de este estudio.

10.7. Bibliografía

- Ahmed, W., Angel, N., Edson, J., ... & Mueller, J.F., 2020. First confirmed detection of SARS-CoV-2 in untreated wastewater in Australia: A proof of concept for the wastewater surveillance of COVID-19 in the community. *Sci. Total Environ.* 728, 138764. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138764>
- Balboa, S., Mauricio-Iglesias, M., Rodriguez, S., Martínez-Lamas, L., Vasallo, F.J., Regueiro, B., Lema, J.M., 2021. The fate of SARS-COV-2 in WWTPS points out the sludge line as a suitable spot for detection of COVID-19. *Sci. Total Environ.* 772, 145268. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145268>
- Bivins, A., Bibby, K., 2021. Wastewater Surveillance during Mass COVID-19 Vaccination on a College Campus. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 8, 792–798. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00519>
- Bivins, A., North, D., Ahmad, A., ... & Bibby, K., 2020. Wastewater-Based Epidemiology: Global Collaborative to Maximize Contributions in the Fight Against COVID-19. *Environ. Sci. Technol.* 54, 7754–7757. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02388>
- Cervantes-Avilés, P., Moreno-Andrade, I., Carrillo-Reyes, J., 2021. Approaches applied to detect SARS-CoV-2 in wastewater and perspectives post-COVID-19. *J. Water Process Eng.* 40, 101947. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101947>
- Chen, Y., Chen, L., Deng, Q., ... & Cheng, Z., 2020. The presence of SARS-CoV-2 RNA in the feces of COVID-19 patients. *J. Med. Virol.* 92, 833–840. <https://doi.org/10.1002/jmv.25825>
- Corman, V.M., Landt, O., Kaiser, M., ... & Drosten, C., 2020. Detection of 2019 novel coronavirus (2019-nCoV) by real-time RT-PCR. *Euro Surveill* 25, 2000045. <https://doi.org/10.2807/1560-7917.ES.2020.25.3.2000045>
- European Commission, 2021. HERA Incubator: Anticipating together the threat of COVID-19 variants. https://ec.europa.eu/info/sites/default/files/communication-hera-incubator-anticipating-threat-covid-19-variants_en.pdf (accessed 3 October 2021).
- Fielding-Miller, R., Karthikeyan, S., Gaines, T., ... & Knight, R., 2021. Wastewater and surface monitoring to detect COVID-19 in elementary school settings: The Safer at School Early Alert project. *medRxiv* 2021.10.19.21265226. <https://doi.org/10.1101/2021.10.19.21265226>
- Foladori, P., Cutrupi, F., Segata, N., Manara, S., Pinto, F., Malpei, F., Bruni, L., La Rosa, G., 2020. SARS-CoV-2 from faeces to wastewater treatment: What do we know? A review. *Sci. Total Environ.* 743, 140444. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140444>
- Gibas, C., Lambirth, K., Mittal, N., ... & Munir, M., 2021. Implementing building-level SARS-CoV-2 wastewater surveillance on a university campus. *Sci. Total Environ.* 782, 146749. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146749>

- Haak, L., Delic, B., Li, L., Guarin, T., Mazurowski, L., Dastjerdi, N.G., Dewan, A., Pagilla, K., 2022. Spatial and temporal variability and data bias in wastewater surveillance of SARS-CoV-2 in a sewer system. *Sci. Total Environ.* 805, 150390. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150390>
- Kitajima, M., Ahmed, W., Bibby, K., ... & Rose, J.B., 2020. SARS-CoV-2 in wastewater: State of the knowledge and research needs. *Sci. Total Environ.* 739, 139076. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139076>
- Larsen, D.A., Wigginton, K.R., 2020. Tracking COVID-19 with wastewater. *Nat. Biotechnol.* 38, 1151–1153. <https://doi.org/10.1038/s41587-020-0690-1>
- Lastra, A., Botello, J., Pinilla, A., ... & Flores, J., 2022. SARS-CoV-2 detection in wastewater as an early warning indicator for COVID-19 pandemic. Madrid region case study. *Environ. Res.* 203, 111852. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111852>
- LaTurner, Z.W., Zong, D.M., Kalvapalle, P., ... & Stadler, L.B., 2021. Evaluating recovery, cost, and throughput of different concentration methods for SARS-CoV-2 wastewater-based epidemiology. *Water Res.* 197, 117043. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117043>
- Le Guernic, A., Palos Ladeiro, M., Boudaud, N., ... & Geffard, A., 2022. First evidence of SARS-CoV-2 genome detection in zebra mussel (*Dreissena polymorpha*). *J. Environ. Manage.* 301, 113866. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113866>
- Medema, G., Heijnen, L., Elsinga, G., Italiaander, R., Brouwer, A., 2020. Presence of SARS-Coronavirus-2 RNA in Sewage and Correlation with Reported COVID-19 Prevalence in the Early Stage of the Epidemic in The Netherlands. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 7, 511–516. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00357>
- Novoa, B., Ríos-Castro, R., Otero-Muras, I., Gouveia, S., Cabo, A., Saco, A., ... & Cameselle, C. (2022). Wastewater and marine bioindicators surveillance to anticipate COVID-19 prevalence and to explore SARS-CoV-2 diversity by next generation sequencing: One-year study. *Science of the Total Environment*, 833, 155140.
- Peccia, J., Zulli, A., Brackney, D.E., ... & Omer, S.B., 2020. Measurement of SARS-CoV-2 RNA in wastewater tracks community infection dynamics. *Nat. Biotechnol.* 38, 1164–1167. <https://doi.org/10.1038/s41587-020-0684-z>
- Randazzo, W., Piqueras, J., Evtoski, Z., Sastre, G., Sancho, R., Gonzalez, C., Sánchez, G., 2019. Interlaboratory Comparative Study to Detect Potentially Infectious Human Enteric Viruses in Influent and Effluent Waters. *Food Environ. Virol.* 11, 350–363. <https://doi.org/10.1007/s12560-019-09392-2>
- Randazzo, W., Truchado, P., Cuevas-Ferrando, E., Simón, P., Allende, A., Sánchez, G., 2020. SARS-CoV-2 RNA in wastewater anticipated COVID-19 occurrence in a low prevalence area. *Water Res.* 181, 115942. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115942>
- Rimoldi, S. G., Stefani, F., Gigantiello, A., Polesello, S., Comandatore, F., Mileto, D., Maresca, M., Longobardi, C., Mancon, A., Romeri, F., Pagani, C., Cappelli, F., Roscioli, C., Moja, L., Gismondo, M. R., & Salerno, F., 2020. Presence and infectivity of SARS-CoV-2 virus in wastewaters and rivers. *Sci. Total Environ.* 744, 140911. [doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140911](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140911).
- Serra-Compte, A., González, S., Arnaldos, M., ... & Litrico, X., 2021. Elimination of SARS-CoV-2 along wastewater and sludge treatment processes. *Water Res.* 202, 117435. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117435>
- Westhaus, S., Weber, F. A., Schiwy, S., Linnemann, V., Brinkmann, M., Widera, M., Greve, C., Janke, A., Hollert, H., Wintgens, T., & Ciesek, S., 2021. Detection of SARS-CoV-2 in raw and

- treated wastewater in Germany - Suitability for COVID-19 surveillance and potential transmission risks. *Sci. Total Environ.* 751, 141750. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141750.
- WHO, 2020. Naming the coronavirus disease (COVID-19) and the virus that causes it [WWW Document]. URL [https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/technical-guidance/naming-the-coronavirus-disease-\(covid-2019\)-and-the-virus-that-causes-it](https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/technical-guidance/naming-the-coronavirus-disease-(covid-2019)-and-the-virus-that-causes-it) (accessed 10.28.21).
- Wu, Y., Guo, C., Tang, L., ... & Huang, X., 2020. Prolonged presence of SARS-CoV-2 viral RNA in faecal samples. *Lancet Gastroenterol. Hepatol.* 5, 434–435. [https://doi.org/10.1016/S2468-1253\(20\)30083-2](https://doi.org/10.1016/S2468-1253(20)30083-2)
- Wurtzer, S., Marechal, V., Mouchel, J.M., Maday, Y., Teyssou, R., Richard, E., Almayrac, J.L. and Moulin, L., 2020. Evaluation of lockdown effect on SARS-CoV-2 dynamics through viral genome quantification in waste water, Greater Paris, France, 5 March to 23 April 2020. *Euro Surveill.* 25(50), 2000776. <https://doi.org/10.2807/1560-7917.ES.2020.25.50.2000776>
- Xiao, F., Sun, J., Xu, Y., ... & Zhao, J., 2020. Infectious SARS-CoV-2 in Feces of Patient with Severe COVID-19. *Emerg. Infect. Dis.* 26, 1920–1922. <https://doi.org/10.3201/eid2608.200681>

11. RESUMEN Y CONCLUSIONES

La eliminación de fosfato en aguas residuales es un proceso técnicamente viable mediante diferentes métodos, cada uno con sus ventajas y limitaciones. La precipitación química con sales de Fe^{3+} y Al^{3+} es efectiva y rápida, sin alterar significativamente el pH o la conductividad del agua tratada. Este método es comúnmente utilizado en EDAR debido a su simplicidad y eficacia. Sin embargo, para asegurar la eliminación completa del fosfato, es necesario añadir un exceso de reactivo, ya que otros elementos presentes en el agua residual pueden consumir parte del reactivo. Este exceso de dosificación para asegurar una eliminación adecuada de fosfato, por debajo del límite legal permitido, puede dar lugar a un consumo excesivo de reactivo, y por tanto a un elevado coste del proceso, si no se analiza y se monitoriza la concentración de fosfato en el agua en la EDAR, para ajustar la dosificación a la dosis real necesaria.

El tratamiento electroquímico ha demostrado ser altamente eficaz, logrando eliminaciones superiores al 90% en tiempo cortos y consumo eléctrico ajustado. Este método es particularmente interesante debido a su capacidad para operar tanto en procesos en batch como en continuo. La eficiencia del proceso depende de la conductividad eléctrica del agua y del tipo de ánodo utilizado, siendo los ánodos de hierro más efectivos que los de aluminio. Aumentar la conductividad del agua puede acelerar la eliminación de fosfato, aunque esto conlleva un mayor consumo eléctrico y la posibilidad de reacciones paralelas no deseadas, entre las que destaca la electrolisis del agua. Para optimizar el proceso, es crucial encontrar una solución de compromiso entre la velocidad de eliminación de fosfato y el consumo eléctrico.

La electrodiálisis se presenta como una alternativa prometedora para la recuperación de fosfato, combinando eficiencia y un coste energético razonable. Este método permite una recuperación rápida y eficaz del fosfato, siendo la superficie de las membranas y la conductividad del agua factores críticos para optimizar el proceso. Se ha determinado que para aguas residuales urbanas, un voltaje de 30 V es óptimo para maximizar la

eliminación y recuperación de fosfato, logrando un equilibrio adecuado entre el consumo eléctrico y la eficiencia del proceso.

El uso de analizadores automáticos, como el PHOSPO-H 4200 o el TP-4200 de Humas Co. Ltd. (República de Corea), ha demostrado ser una herramienta precisa y fiable para la monitorización continua de fosfato y fósforo total en aguas residuales. Estos dispositivos permiten obtener concentraciones de fosfato muy exactas y precisas, facilitando el ajuste de la dosificación de reactivos de manera eficiente. Esto asegura el cumplimiento de los límites legales de fosfato en el efluente de descarga y optimiza el consumo de reactivos, resultando en ahorros significativos. La operación continua del analizador automatizado ha demostrado ser estable y precisa, con la necesidad de recalibración y renovación de reactivos cada 2-3 semanas para mantener un rendimiento óptimo.

La detección del material genético del virus SARS-CoV-2 en aguas residuales se ha realizado de forma complementaria y simultánea a este estudio. El análisis del material genético del SARS-CoV-2 en aguas residuales ha sido validado como un método sensible y práctico para la detección temprana de brotes de COVID-19. Este enfoque proporciona una herramienta valiosa para la gestión de la pandemia y otros problemas de salud pública que puedan surgir en el futuro, permitiendo detectar nuevos brotes y evaluar la evolución de la enfermedad en la comunidad. El tratamiento de aguas residuales en reactores biológicos y la posterior desinfección han demostrado ser efectivos para la eliminación del virus, minimizando su impacto en el medio ambiente.

La combinación de métodos químicos, electroquímicos y de monitorización automatizada ofrece un enfoque integral y eficiente para la eliminación y recuperación de fosfato en aguas residuales. Estos métodos no solo contribuyen a la mejora de la calidad del agua, sino que también aseguran el cumplimiento de las normativas ambientales y optimizan el uso de recursos. La implementación de estas tecnologías a mayor escala puede resultar en beneficios significativos tanto para la gestión de aguas residuales como para la protección del medio ambiente.

11.1. Análisis del fosfato en las aguas residuales en EDAR

Los resultados de este estudio muestran que es posible la eliminación y posible recuperación de fósforo de las aguas residuales, empleando métodos de precipitación electroquímica o separación por electrodiálisis. Sin embargo, la implantación de cualquiera de estos métodos requiere un estudio detallado de la concentración de fósforo a la entrada de la depuradora, así como su especiación (fosfato, fósforo condensado y fósforo orgánico), para definir la capacidad máxima de recuperación de fósforo y el dimensionamiento del sistema de eliminación/recuperación, incluyendo el consumo de materiales, energía y reactivos.

Para ello se ha realizado un estudio de la concentración de fósforo a la entrada de 11 depuradoras de agua residual urbana en Galicia. En la Figura 11.1 se muestran las

ubicaciones y las zonas a las que dan servicio las 11 EDAR empleadas en este estudio sobre la concentración de fósforo a la entrada en el agua bruta. Se han seleccionado estaciones depuradoras de la zona hidrográfica Galicia costa repartidas desde el norte hasta el sur en localidades de tamaño medio. La Figura 11.2 muestra las concentraciones de fósforo total a la entrada en el agua bruta en las 11 EDAR durante los años 2020 y 2021. Como se puede observar la concentración de fósforo total (PT) varía entre 0.5 y 18 mg/L siendo los valores muy dependientes de la ubicación geográfica. Por ejemplo, Gondomar recibe un agua residual muy diluida, con una carga orgánica baja, y se puede observar que la concentración de PT se encuentra entre 0.5 y 2 mg/L a lo largo de los dos años de estudio. Sin embargo, otras EDAR muestran concentraciones mucho más altas entre 8 y 14 mg/L como se puede observar para Porto do Son, Noia, Nigrán y Ares. Es de destacar que el clima y los movimientos de la población tienen una influencia decisiva en la concentración de fósforo a la entrada de las EDAR.

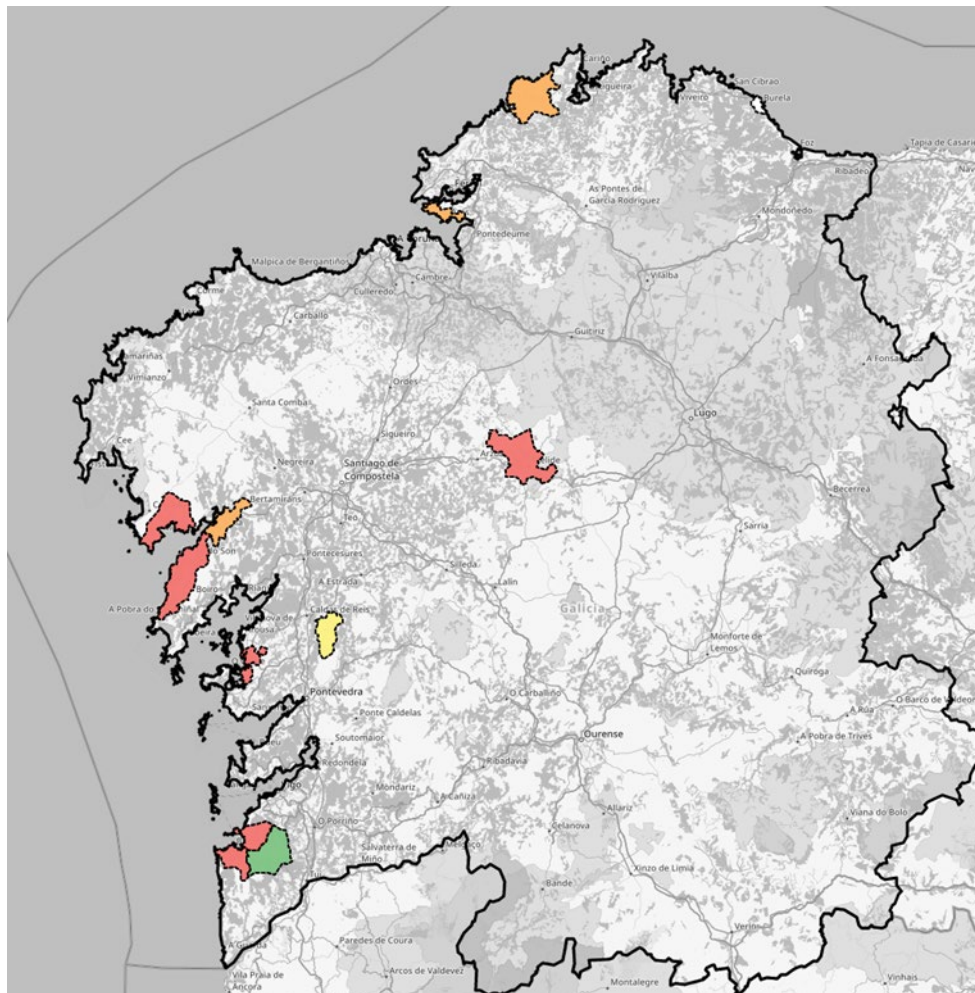


Figura 11.1. Ubicación de las EDAR en Galicia en el estudio de la concentración de fósforo en el agua bruta de entrada.

En la Figura 11.2 se puede observar que muchas de las EDAR presentan concentraciones de PT a la entrada más bajas en invierno debido a las frecuentes lluvias que diluyen el agua residual. Sin embargo, en verano, debido al turismo y la afluencia de visitantes a localidades costeras, se observa una mayor carga contaminante en el agua residual, y también de fósforo. En la Figura 11.2 se observa una tendencia general donde la concentración de fósforo en el agua bruta de entrada aumenta en los meses de verano, de junio a septiembre, y disminuye a valores mínimos en otoño-invierno, en los meses de diciembre y enero.

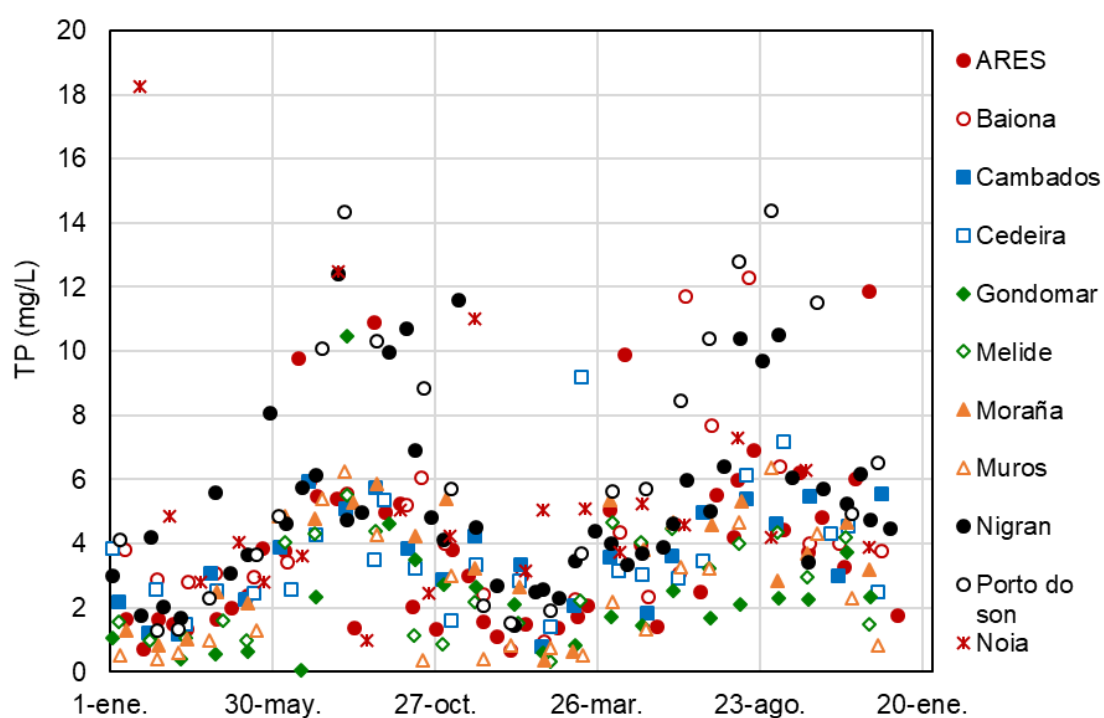


Figura 11.2. Concentración de fósforo total a la entrada de la EDAR en el agua bruta durante dos años, 2020-2021, en 11 EDAR en la zona hidrográfica Galicia costa.

Los métodos estudiados para la eliminación/recuperación de fósforo en el agua residual se basan en la separación de fosfato. Es por esto que es interesante conocer la especiación de fósforo en las EDAR. En el agua de bruta de entrada, el fósforo puede encontrarse como fosfato, fósforo condensado o fósforo orgánico. Los tratamientos en la EDAR, especialmente el reactor biológico, permiten descomponer la materia orgánica liberando el fósforo orgánico como fosfato, y al mismo tiempo, la hidrólisis del fósforo condensado da lugar a más fosfato. La biomasa del reactor biológico asimila una pequeña fracción de fosfato como nutriente esencial para su desarrollo, y el resto del fosfato quedará en el agua como contaminante residual. Es en este punto, después del tratamiento biológico y de los decantadores secundarios, donde se tiene un efluente depurado sin carga de sólidos, pero que contiene el fósforo residual que puede ser

separado y recuperado. Los análisis en los capítulos 8 y 9 de esta tesis muestran que, en el efluente final tras la depuración biológica, prácticamente todo el fósforo en el agua tratada se encuentra en forma de fosfato. Los análisis dan una presencia de fosfato del 98% o superior respecto al PT en el efluente final. En la Figura 11.3 se muestra la relación entre el PT y el fosfato en el agua bruta. Como se puede ver, por término medio para todas las EDAR en el estudio, tanto en verano como en invierno, la presencia de fosfato representa un 78% del fósforo total.

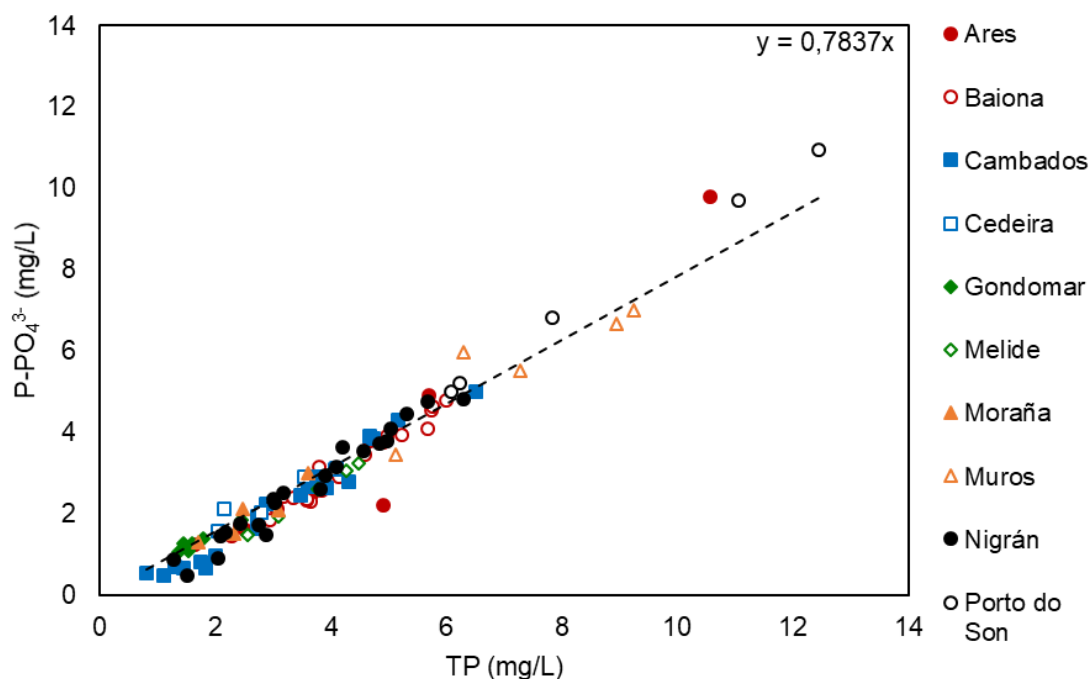


Figura 11.3. Relación entre fosfato y fósforo total en las muestras de agua bruta de entrada en 10 EDAR.

Los análisis de PT y fosfato en las EDAR en los capítulos 5 y 6 muestran las concentraciones fósforo en las diferentes corrientes de agua bruta de entrada, vertido final, entrada y salida del reactor biológico, recirculación de lodos, etc. Estos valores están afectados por los sistemas de precipitación química implementados en las EDAR para precipitar el fosfato en el reactor biológico y separarlo con el lodo en los decantadores secundarios, por lo que los valores de fosfato a la salida del reactor biológico y en el efluente final van a ser mucho más bajos que sin el sistema de precipitación química. A pesar de esto, los resultados de la Tabla 5.4 y Tabla 6.1 muestran que la corriente de rechazo en el espesado del lodo muestra unos valores muy altos de fósforo, del orden de 50 mg/L (Figura 5.1 y Figura 6.1). Esta corriente resulta muy interesante para la implementación de un sistema de recuperación de fósforo a escala piloto debido a su alta concentración de fosforo (presente como fosfato según lo comentado anteriormente) y baja concentración de sólidos. La ampliación del sistema

de eliminación y recuperación de fósforo en la EDAR implicaría eliminar los actuales sistemas de precipitación química y sustituirlos por sistemas electroquímicos y separación con membranas ubicados en el efluente de salida de los decantadores secundarios, ya que ese efluente contendría todo el fósforo como fosfato y no presentaría sólidos en suspensión que afectasen a la operación.

11.2. Futuras actividades

Tomando como base los resultados de este estudio, se plantea como actividades futuras, el diseño, construcción e implementación de un prototipo basado en concentración de fosfato con membranas por electrodiálisis y precipitación electroquímica. Se prevé la instalación y operación durante el periodo estival debido a que es el momento con mayor carga de fósforo y por tanto el sistema puede obtener mejores rendimientos y ayudar a controlar el fósforo en la EDAR para mantener el vertido final por debajo del límite de descarga. En la Figura 11.4 se muestra un esquema de la EDAR donde se propone instalar el prototipo para la eliminación de fósforo de la corriente de rechazo en el espesado de lodos.

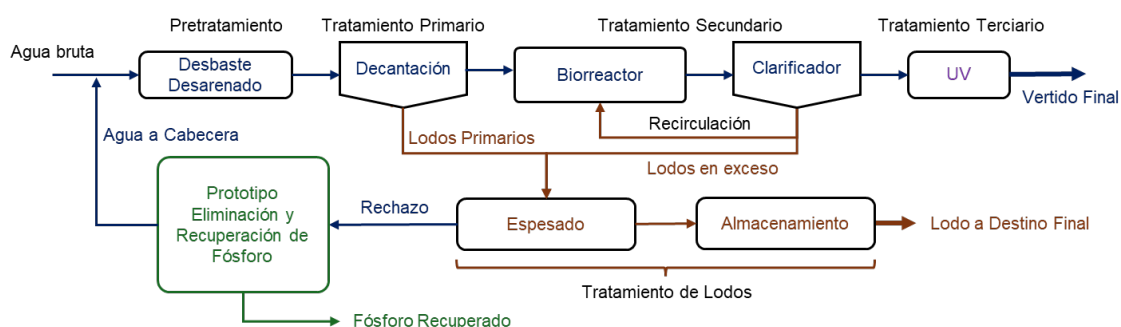


Figura 11.4. Esquema de la EDAR con la instalación del prototipo para la eliminación y recuperación de fósforo.

La Figura 11.5 presenta tres propuestas de prototipo. En la primera opción se plantea una concentración del fosfato por electrodiálisis para ser recuperado como estruvita por adición de amonio, y magnesio si fuese necesario. La estruvita es una sal de fosfato con una aplicación directa como fertilizante en agricultura. La segunda opción incluye una precipitación electroquímica con ánodos de hierro como las estudiadas en esta tesis. El fosfato de hierro se recupera como precipitado por decantación y el agua clarificada se recircula a cabecera de planta. Aunque no se indica en el esquema de la figura, habría que añadir una operación de filtración o deshidratación para recuperar el fosfato de hierro como sólido. La tercera de las opciones contempla una concentración del fosfato por electrodiálisis seguida de una precipitación electroquímica.

Los resultados de este tratamiento de eliminación y recuperación de fósforo en la corriente de rechazo del espesado de lodos, puede dar información valiosa para el escalado de este proceso y su aplicación en la línea del agua de una EDAR con el objetivo de recuperar el fósforo y asegurar un vertido mínimo por debajo del límite legal en el medio receptor.

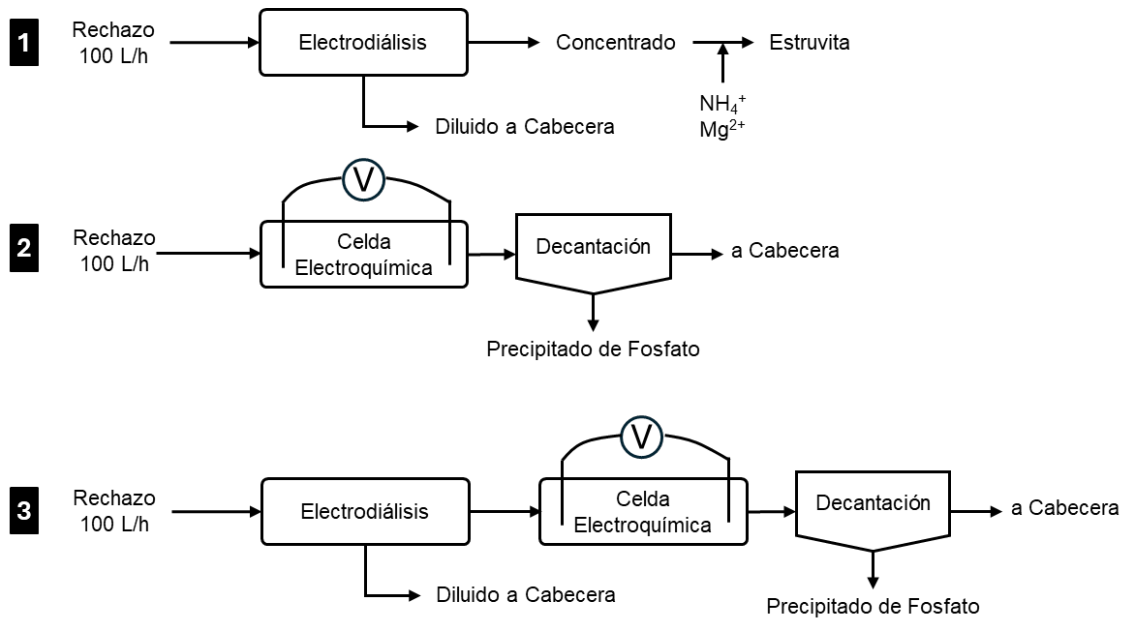


Figura 11.5. Sistemas propuestos para el prototipo de eliminación y recuperación de fósforo en EDAR que incluye un sistema de electrodiálisis con precipitación química, un sistema electroquímico y un sistema combinado con concentración por electrodiálisis y precipitación electroquímica.