

UNIVERSIDAD NACIONAL DE ASUNCIÓN

NÚCLEO DISCIPLINARIO/COMITÉ ACADÉMICO/MEDIO AMBIENTE

**PRECIPITACIÓN DE ESTRUVITA CON HIDRÓXIDO DE
MAGNESIO: UNA ALTERNATIVA DE REMOCIÓN DE NUTRIENTES
EN EFLUENTES AGROINDUSTRIALES**

AUTOR: Estudiante de Ingeniería Química María José Matto

CO-AUTOR: Ing. Quím. M.Eng. Claudia Santiviago Petzoldt

ORIENTADORA: Ing. Quím. M.Eng. Claudia Santiviago Petzoldt

CORREO ELECTRÓNICO DEL AUTOR: majomatto@gmail.com

PALABRAS CLAVE: Efluentes frigoríficos, Fósforo, Nitrógeno, Estruvita

1. INTRODUCCIÓN

La digestión anaerobia es el proceso más utilizado para estabilizar residuos sólidos orgánicos, incluyendo desechos agroindustriales y lodos aerobios excedentes provenientes del tratamiento de aguas residuales [1-3]. Sin embargo, con la digestión anaerobia, sólo se consigue una baja remoción de nutrientes (nitrógeno y fósforo) [4], por lo que la concentración de los mismos en la fase líquida a la salida del reactor anaerobio es por lo general alta.

El exceso de nutrientes puede causar eutrofización de cauces hídricos, dificultades para el suministro de agua e incrustaciones por precipitación incontrolada de sales fosfatadas en los sistemas de tratamiento de aguas residuales. Por otra parte, en los últimos años, la recuperación de nutrientes se ha vuelto cada vez más importante debido al incremento en la demanda de los mismos. Esta necesidad de recuperación es particularmente importante para el fósforo, ya que constituye un recurso limitado.

En el tratamiento de aguas residuales, los procesos biológicos constituyen el método tradicional de remoción de nutrientes. La remoción biológica de fósforo (RBP) se aplica para eliminar P, mientras que para el N se emplean procesos de nitrificación/desnitrificación [5]. Sin embargo, la aplicación de estos métodos genera una gran cantidad de lodos, que deben ser estabilizados antes de su disposición final, siendo como se ha mencionado anteriormente, la digestión anaerobia el proceso más comúnmente empleado.

En el caso de la estabilización de lodos generados en el tratamiento de aguas residuales, el licor (sobrenadante) separado por centrifugación o filtrado de los lodos digeridos anaeróbicamente, retorna por lo general a cabeza de planta; con lo que se incrementa la carga de fósforo en la línea principal del proceso de remoción de nutrientes.

Una alternativa de remoción desarrollada últimamente constituye la cristalización controlada de estruvita (fosfato doble de magnesio y amonio hexahidratado: $MgNH_4PO_6 \cdot 6H_2O$) en medio alcalino y con la utilización de una fuente de magnesio. La estruvita es además un subproducto del proceso, ya que puede ser comercializada como fertilizante de liberación lenta, aplicable a suelos con pH relativamente bajo [6], constituyendo de este modo una alternativa sustentable a las rocas fosfóricas para los

sistemas de producción agrícola. Además, la estruvita puede ser utilizada como materia prima en la industria del P, en la fabricación de paneles ignífugos y como material aglomerante en cementos [7, 8].

Se debe notar que; el potencial de precipitación de estruvita aumenta con la digestión anaerobia, debido a las transformaciones que tienen lugar durante la degradación de materia orgánica. Durante la digestión anaerobia se incrementa la concentración de amonio debido a la degradación de proteínas, mientras que la concentración de magnesio y fosfato se incrementan debido a la lisis celular. Por tanto, como solo la fracción disuelta de estos componentes es capaz de formar precipitados, el potencial de precipitación es mayor luego del proceso de digestión anaerobia [9].

La cristalización controlada de estruvita en el sobrenadante de digestores anaerobios de lodos derivados de la RBP ha sido presentada por [10]. El sistema propuesto (Figura 1), es presentado como una alternativa para disminuir la carga de nutrientes en la línea principal de una planta de tratamiento de aguas residuales mientras se recuperan nutrientes. Los resultados de esta investigación fueron prometedores y concluyeron que la precipitación de estruvita es una tecnología adecuada para la recuperación de fósforo del sobrenadante, particularmente en plantas con inclusión de RBP en el sistema de tratamiento secundario.

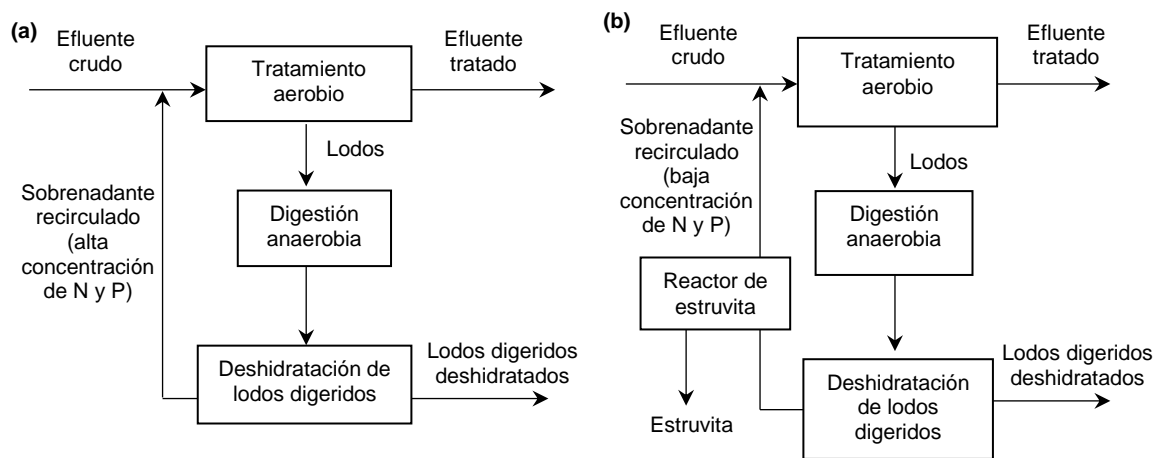


Figura 1. Configuraciones de remoción de nutrientes en aguas residuales (a) RBP convencional exclusiva (b) RBP + reactor de estruvita para remover nutrientes del sobrenadante proveniente de la digestión anaerobia de lodos que retorna a cabeza de planta. Fuente: Adaptado de [10].

Es necesario tener en cuenta que las concentraciones del sobrenadante separado tras la digestión anaerobia de lodos provenientes del tratamiento de RBP varían principalmente con las características del efluente crudo, del propio tratamiento de RBP y de la digestión anaerobia de los lodos. Por ejemplo, se han reportado valores de $P-PO_4^{3-}$ de 293 ppm y 775 ppm de $N-NH_4^+$ [11] o de 80 ppm $P-PO_4^{3-}$, 110 ppm de fósforo total (TP) y 750 ppm de $N-NH_4^+$ [12] para plantas de aguas residuales domésticas y agroindustriales respectivamente.

Generalmente la concentración de magnesio presente en el sobrenadante es menor que las concentraciones de N y P respectivamente, por lo que la reacción de precipitación de estruvita requiere la incorporación de una fuente adicional de magnesio para ajustar la relación molar Mg/P y optimizar el proceso de precipitación de estruvita [13].

La reacción de precipitación de la estruvita se representa mediante el producto de solubilidad de la estruvita, la cual se expresa en términos de la actividad (α) de los iones constituyentes de la misma de acuerdo con la Eq. (1).

$$K_{PS} = \alpha_{Mg^{2+}} \cdot \alpha_{NH_4^+} \cdot \alpha_{PO_4^{3-}} \quad (1)$$

La actividad de los iones resulta menor a la concentración molar puesto que en solución existen interacciones intermoleculares que ocasionan la estabilización de la solución, lo cual disminuye la tendencia de precipitación. La fuerza iónica, resulta ser una medida de estas interacciones moleculares. A la vez la concentración de los iones que forman la estruvita depende del pH, e indirectamente de la actividad de H^+ , tal como se indica en la Eq. (2).

$$pH = -\log \alpha_{H^+} \quad (2)$$

Por lo mencionado, los principales factores que influyen en la precipitación de estruvita son: la relación molar Mg/P (a $-NH_4^+$ constante), la fuerza iónica, y el pH, siendo la optimización del proceso de precipitación de estruvita, desde el punto de vista de los parámetros operacionales, una de las claves para el avance de esta tecnología.

Para ajustar la relación molar Mg/P la mayoría de las investigaciones han empleado $MgCl_2$ como fuente de Mg^{2+} , sin embargo, el elevado costo de este reactivo ha promovido la búsqueda de fuentes alternativas. Una de estas alternativas es el

hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, que presenta menor costo comparado con el $MgCl_2$, sin embargo, su uso supone un incremento del tiempo de reacción, puesto que la velocidad de disociación es menor comparada con la del $MgCl_2$, debido a la baja solubilidad del $Mg(OH)_2$ [10]. Otro inconveniente, es la imposibilidad de regular el pH de forma independiente a la proporción Mg/P utilizada [13]. Para salvaguardar estos inconvenientes, el $Mg(OH)_2$ puede disolverse previamente a su uso en HCl (c), siendo el costo de estos reactivos en conjunto incluso más bajos que el costo del $MgCl_2$.

En este contexto, con concentraciones de 200 ppm $P-PO_4^{3-}$ y 750 ppm $N-NH_4^+$, representativas del sobrenadante separado tras la digestión anaerobia de los lodos procedentes de la RBP de aguas residuales agroindustriales, el presente trabajo evalúa la influencia de las variables: pH, relación molar Mg/P y fuerza iónica provocada por iones no reactivos presentes en el sistema (I^*) en el rendimiento de remoción de P como estruvita (RP) utilizando una solución sintética, $Mg(OH)_2$ disuelto en HCl como precipitante y NaOH como ajustador de pH.

2. OBJETIVO

Estudiar el impacto de variables combinadas de: pH, relación molar Mg/P y fuerza iónica (I^*), en la precipitación de estruvita en discontinuo con concentraciones de 200 ppm $P-PO_4^{3-}$ y 750 ppm $N-NH_4^+$, representativas del sobrenadante típico separado tras la digestión anaerobia de los lodos procedentes de la RBP de aguas residuales agroindustriales, empleando $Mg(OH)_2$ como reactivo precipitante y NaOH como ajustador de pH. Con el modelo matemático obtenido mediante un diseño experimental central compuesto se determinan las condiciones óptimas de operación para el rango estudiado.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Los experimentos fueron realizados a 20 °C, en discontinuo, utilizando un Jar tester (Flocumatix) de 4 contenedores de 1 L cada uno, con una agitación de 200 rpm durante 30 minutos. Las alimentaciones sintéticas se prepararon con concentraciones de 200 ppm $P-PO_4^{3-}$ y 750 ppm $N-NH_4^+$ respectivamente, por disolución en agua destilada de $(NH_4)_2HPO_4$ y NH_4Cl (Cicarelli).

La solución madre de 8000 ppm de Mg^{2+} , empleada como agente precipitante, se preparó por disolución de $Mg(OH)_2$ (Sigma - Aldrich), en una cantidad estequiométrica de HCl (c) (Sigma - Aldrich) y posterior disolución en agua destilada.

Las experimentaciones se realizaron de acuerdo con el diseño experimental factorial central compuesto ($\alpha = 1.63$), con el fin de determinar la influencia e interacción de las variables pH, relación Mg/P (RMol) y fuerza iónica (I^*) en la remoción porcentual de fósforo (RP, variable de respuesta), tal como se define en la Ec. (3).

$$RP = \frac{P_0 - P_f}{P_0} \cdot 100 \quad (3)$$

Donde P_0 y P_f son las concentraciones inicial y final de $P-PO_4^{3-}$, en ppm.

A volúmenes de alimentación de 500 mL se adicionaron los volúmenes equivalentes de:

- NaCl (3.0 M), para ajustar la fuerza iónica en $mol \cdot L^{-1}$ a: 0.00 ($I^* = -1.63$), 0.03 ($I^* = -1.00$), 0.09 ($I^* = 0.00$), 0.14 ($I^* = 1.00$) y 0.18 ($I^* = 1.63$).
- Mg^{2+} (8000 ppm), para conseguir relación en moles de Mg a P de: 1.0 (RMol = -1.63), 1.2 (RMol = -1.0), 1.5 (RMol = 0.0), 1.8 (RMol = 1.0), y 2 (RMol = 1.63).
- NaOH 1.00 N para ajustar el pH a: 8.00 (pH = -1.63), 9.25 (pH = 0), 10.0 (pH = 1), y 10.5 (pH = 1.63); midiéndose el pH con un pHmetro (SX-711).

La aleatoriedad de las corridas, así como el análisis estadístico de los resultados se realizaron utilizando el software *Action*, que es un complemento para Microsoft Excel que funciona como una interfaz gráfica para análisis de experimentos implementado en R.

Muestras de 50 mL fueron tomadas de cada tratamiento y centrifugadas durante 15 minutos en una centrífuga (Nahita 2690) a 5000 rpm para separar la estruvita precipitada antes de medir el $P-PO_4^{3-}$ residual disuelto. La concentración final de $P-PO_4^{3-}$ disuelto en las muestras se midió utilizando el método del vanadomolibdato de amonio [14] utilizando un espectrofotómetro UV – Vis (Thermo Scientific Genesys 10S).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra la RP para cada uno de los tratamientos aplicados en el orden aleatorio en que fueron realizados con variables codificadas.

Tabla 1. Remoción de P (RP) para los diversos tratamientos aplicados

pH	RMol	I*	RP
0.00	0	0.00	98.66
0.00	0	0.00	98.86
1.00	-1	1.00	98.60
1.00	1	-1.00	99.44
0.00	0	0.00	99.49
1.00	-1	-1.00	99.16
-1.00	1	-1.00	78.78
-1.00	1	1.00	81.33
-1.00	-1	-1.00	79.89
0.00	0	0.00	99.21
0.00	0	0.00	98.46
0.00	1.63	0.00	98.63
0.00	0	1.63	98.94
-1.63	0	0.00	54.47
0.00	-1.63	0.00	96.66
0.00	0	0.00	99.65
0.00	0	-1.63	99.73
1.63	0	0.00	99.81

Del análisis de regresión lineal se obtiene el modelo con variables sin codificar señalado en la Ec. (4), con las restricciones indicadas en las Ecs. (5) a (7).

$$RP = 46.57 pH - 250.08 RMol - 3.93 pH^2 + 27.07 pH \cdot RMol \quad (4)$$

$$0 \leq RP \leq 100 \quad (5)$$

$$8.0 \leq pH \leq 10.5 \quad (6)$$

$$1.0 \leq RMol \leq 2.0 \quad (7)$$

Según el modelo de regresión ajustado ($R^2=0.99$), la fuerza iónica producida por iones no reactivos I* no influye en la remoción de P en el rango ensayado. Esto podría deberse a que el impacto de la fuerza iónica se agrupa al impacto provocado por el pH

en una única variable, existe un efecto de colinealidad entre I^* y pH, como consecuencia del cambio de la actividad de H^+ provocado por la variación de la fuerza iónica I^* .

A pHs bajos, un incremento en el pH (RMol = constante) provoca una mejora en la RP (coeficientes positivos del primer y último término de la Ec. (2)), sin embargo, a pHs más altos el término del pH al cuadrado (coeficiente negativo), se torna más importante produciendo una disminución en la remoción. Esto significa que, si bien la alcalinidad favorece la RP como estruvita, cuando ésta es muy alta el efecto se invierte.

La interacción pH-RMol establece que incrementar la concentración de Mg relativa al P en el medio, a la par que se incrementa el pH, tiene un efecto favorable en la remoción de P hasta ciertos valores combinados de pH-RMol.

La RP máxima, es decir del 100 % calculada a partir de la Ec. (4) puede obtenerse para varias combinaciones pH-RMol, tal como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 1. Remoción máxima de $P-PO_4^{3-}$ (RP = 100 %) para diversas combinaciones pH-RMol

pH	RMol
8.00	1.55
8.33	1.60
8.87	1.68
9.03	1.70
10.02	1.84
10.50	1.91

De este modo, buscando minimizar el consumo de reactivos, es decir intentando operar al pH menos alcalino posible y con la mínima proporción RMol posible para remover el 100 % del $P-PO_4^{3-}$ presente en el sistema que constituye el reactivo limitante, se establece como un punto operacional interesante la siguiente combinación: pH = 8.00; RMol = 1.55 ya que podría resultar en un formato operativo más económico que aquél en el cual se utiliza $MgCl_2$ como fuente de magnesio.

5. CONCLUSIONES

El modelo ajustado para remoción de nutrientes utilizando $Mg(OH)_2$ acidificado con HCl como reactivo precipitante y NaOH como ajustador de pH, muestra que es posible

remover el 100 % del fósforo en un efluente con concentraciones de 200 ppm P-PO₄³⁻ y 750 ppm N-NH₄⁺, utilizando varias combinaciones de pH / relación de moles Mg/P (RMol). De cara a minimizar el consumo de reactivos se establece como la condición más adecuada de operación la combinación, RMol = 1.55 - pH = 8.00 constituyéndose ésta en una técnica prometedora de remoción de nutrientes que podría reducir los costos asociados al proceso de precipitación de estruvita a escala real, frente a la técnica más extendida actualmente que utiliza MgCl₂ como reactivo precipitante. La determinación inequívoca de esto sugiere como trabajo futuro la realización de un análisis económico que compare la utilización de ambos reactivos en reactores a escala real.

6. AGRADECIMIENTOS

La investigación que da origen a los resultados presentados en la presente publicación son parte de los Proyectos de Investigación 14-INV-282 y 14-INV-392 financiados por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología del Paraguay.

7. REFERENCIAS

- [1] Mata-Alvarez, J., Macé, S. y Llabrés, P. (2000). Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology*, 74 (1), 3 – 16.
- [2] Appels L., Baeyens J., Degrève J. y Dewil R. (2008) Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion*, 34(6), 755 – 781.
- [3] Khalid, A., Arshad, M., Anjum, Mahmood, T. y Dawson, L. (2011). The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management*, 31(8), 1737–1744.
- [4] van Lier, J.B, Mahmoud, N. y Zeeman, G. (2008). “Anaerobic Wastewater Treatment”. En M. Henze, M.C.M. van Loosdrecht, G.A. Ekama y D. Brdjanovic (eds), *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modeling and Design*. London, UK, IWA Publishing, 415–456.

- [5] Cooper, P., Day, M. y Thomas, V. (1994). "Process options for phosphorus and nitrogen removal from wastewater". En: Journal of the Institution of Water and Environmental Management. 84–92.
- [6] Uysal, A., Yilmazel, Y.D. y Demirer, G.N. The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. (2010). Hazardous Materials, 181 (1-3), 248 – 254.
- [7] Sarkar, A.K. (1990). Phosphate cement-based fast-setting binders. American Ceramic Society Bulletin, 69 (2), 234 – 238.
- [8] Schuiling. R.D y Andrade, A. (1999). Recovery of struvite from calf manure. Environmental Technology, 20 (7), 765 – 768.
- [9] Bhuiyan, M.I.H., Mavinic, D. y Beckie, R.D. (2007). A solubility and Thermodynamic Study of Struvite. Environmental Technology, 28 (9), 1015 – 1026.
- [10] Münch, E.; Barr, K. 2000. Controlled Struvite Crystallisation for Removing Phosphorus from Anaerobic digester Sidestreams. Water Research, 35 (1), 151 – 159.
- [11] Webb, K., Bhargava, S., Fraci, A., Priestley, A., Booker, N. y Conney, E. (1995). Struvite precipitation: potential for nutrient removal and re-use from wastewaters. Chemistry in Australia, 42-44.
- [12] Williamns, S. (1998). "Adapting strategies for avoiding struvite build-up in plants transforming them into strategies for recovery". Presented at International conference on phosphorus recovery from sewage and animal waste. Warwick University. UK.
- [13] Rahman, M., Mohamad, A., Salleh, M., Rashid, U., Ahsan, A., Mujaffar, M. y Six. C. (2014). Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization: A review. Arabian Journal of Chemistry, 7(1), 139 – 155. .
- [14] APHA. (2005). Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater. Washington. DC. USA. APHA - AWWA - WEF.