



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

**DESARROLLO DE UNA ESTRATEGIA PARA SELECCIONAR MÉTODOS**  
**FISICOQUÍMICOS PARA LA RETENCIÓN DE FÓSFORO EN CUERPOS DE**  
**AGUA Y DESCARGAS**

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

PRESENTA  
ING. STACEY LISELY ALPUCHE

TUTOR PRINCIPAL  
DRA. ANNE M. HANSEN, INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA

COMITÉ TUTOR  
DRA. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA, INSTITUTO DE INGENIERÍA  
DR. ENRIQUE CÉSAR VALDEZ, FACULTAD DE INGENIERÍA

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** Dra. María Teresa Orta Ledesma  
**Secretario:** Dra. Georgina Fernández Villagómez  
**Vocal:** Dr. Enrique César Valdez  
**1 er. Suplente:** M.I. Mercedes E. Ramírez Camperos  
**2 do. Suplente:** Dra. Anne M. Hansen Hansen

**LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:**

**Instituto Mexicano De Tecnología Del Agua**

**TUTOR DE TESIS:**

**DRA. ANNE M. HANSEN HANSEN**

-----  
**FIRMA**

## **Agradecimientos**

A Dios, por permitirme alcanzar una meta más en mi vida.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería (PMyDI) UNAM Campus Morelos, al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), y a CONACYT por la beca otorgada para la realización de estudios de Maestría en Ingeniería Ambiental

A mi director de tesis, Dra. Anne M. Hansen, por su paciencia, consejos y motivación, así como por la dirección de este trabajo.

A mis tutores, Dr. Enrique César Valdez y Dra. María Teresa Orta Ledesma cuyos comentarios y sugerencias sirvieron para enriquecer éste trabajo. Asimismo, a la Dra. Georgina Fernández Villagómez y M.I. Mercedes E. Ramírez por aceptar formar parte de los jurados de examen de grado.

A mis compañeros y amigos del laboratorio de hidrogeoquímica en el IMTA, Abel Ruiz, Teresa García, Adriana Villa, Luis Cueto, Axel Falcón y Gonzalo Jayme y en especial a Carlos Corzo por su apoyo y colaboración.

## **Dedicatoria**

Dedico esta tesis a mis padres: Lorena e Israel Alpuche por todo el amor y comprensión que me han brindado en todo este tiempo, sin su apoyo no hubiera logrado esta meta y a mis hermanos: Betty y Johann Alpuche por inspirarme y motivarme a seguir adelante con todo lo que me proponga, los amo.

---

---

## Índice

<b>1. Introducción</b> .....	1
1.1 Justificación .....	2
1.2 Relevancia e impacto .....	2
1.3 Alcance .....	3
1.4 Objetivo general.....	3
1.5 Objetivos específicos.....	3
1.6 Hipótesis.....	3
<b>2. Antecedentes</b> .....	4
2.1 Guías para la selección de métodos de retención de P.....	4
2.2 Parámetros fisicoquímicos que influyen en la retención de P.....	5
2.3 Descarga porcina.....	6
2.4 Descarga doméstica .....	7
2.5 Agua eutroficado.....	8
<b>3. Marco Teórico</b> .....	10
3.1 Adsorción con Phoslock®.....	10
3.2 Intercambio iónico con hidrotalcita de Mg.....	12
3.3 Oxigenación.....	15
3.4 Precipitación química con formación de estruvita.....	16
3.5 Floculación y coagulación con sulfato de aluminio .....	18
<b>4. Metodología</b> .....	20
4.1 Recopilación de parámetros fisicoquímicos de tres tipos de agua .....	20
4.2 Determinación de la cantidad de sustrato necesario para concentraciones de P en cada tipo de agua .....	20
4.3 Obtención de intervalos de pH y Eh eficientes de cada método para la retención de P en tres tipos de agua .....	21

---

---

4.3.1	Desarrollo de diagramas Eh-pH.....	22
4.3.2	Modelación de sorción de P .....	25
4.4	Desarrollo de la estrategia de selección de los métodos más adecuados	27
<b>5.</b>	<b>Resultados y discusión</b> .....	<b>29</b>
5.1	Caracterización de tipos de agua por recopilación de datos reportados en la literatura.....	29
5.2	Adsorción con Phoslock®.....	31
5.3	Intercambio iónico con hidrotalcita de Mg.....	35
5.4	Oxigenación.....	38
5.5	Precipitación como estruvita .....	42
5.6	Coagulación-floculación con $Al_2(SO_4)_3$ .....	45
5.7	Descarga porcina.....	48
5.8	Descarga doméstica .....	50
5.9	Agua eutroficada.....	53
5.10	Desarrollo de estrategia de selección.....	56
<b>6.</b>	<b>Conclusiones</b> .....	<b>58</b>
<b>7.</b>	<b>Referencias</b> .....	<b>60</b>
<b>Anexos</b>	.....	<b>71</b>
	Anexo 1: Conversión de concentración a actividad .....	71
	Anexo 2: Conversión de DQO a $CH_3COO^-$ .....	73

---

**Índice de figuras**

<b>Figura 1</b> Retención de P utilizando Phoslock® .....	11
<b>Figura 2</b> Retención de P por HDC-Mg .....	13
<b>Figura 3</b> Cono Speece utilizado para inyectar O <sub>2</sub> al agua. ....	16
<b>Figura 4</b> Hoja de entrada a modelo de especiación de HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> en agua sin aplicación de método de retención de P para la construcción del diagrama Eh-pH .....	23
<b>Figura 5</b> Hoja de entrada a modelo de especiación de HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> en agua con la aplicación de método de retención de P para construcción del diagrama Eh-pH .....	24
<b>Figura 6</b> Hoja de entrada a modelo de especiación del ion activo del método de retención de P en agua para construcción del diagrama Eh-pH .....	25
<b>Figura 7</b> Evaluación de Phoslock® para retención de P en tres diferentes tipos de agua .....	33
<b>Figura 8</b> Evaluación de HDC-Mg para la retención de P en tres diferentes tipos de agua .....	37
<b>Figura 9</b> Evaluación de Oxigenación para la retención de P en tres diferentes tipos de agua .....	41
<b>Figura 10</b> Evaluación de la formación de estruvita para la retención de P en tres diferentes tipos de agua .....	44
<b>Figura 11</b> Evaluación de sulfato de aluminio para la retención de P en tres diferentes tipos de agua .....	47
<b>Figura 12</b> Retención de P en descarga porcina.....	49
<b>Figura 13</b> Retención de P en descarga doméstica .....	52
<b>Figura 14</b> Retención de P en agua eutroficada .....	55
<b>Figura 15</b> Diagrama de flujo de estrategia de selección de metodo para retención de P en agua.....	57

---

**Índice de tablas**

<b>Tabla 1</b> Tipos de adsorbentes utilizados para la retención de P .....	11
<b>Tabla 2</b> Aplicaciones de Phoslock® para la retención de P .....	12
<b>Tabla 3</b> Tipos de intercambiadores iónicos utilizados para la retención de P .....	13
<b>Tabla 4</b> Aplicaciones de HDC-Mg para la retención de P .....	14
<b>Tabla 5</b> Tipos de minerales formados para la retención de P .....	17
<b>Tabla 6</b> Tipos de coagulantes utilizados para la retención de P .....	18
<b>Tabla 7</b> Aplicaciones de $Al(SO_4)_3$ para la retención de P .....	19
<b>Tabla 8</b> Cantidad de sustrato necesario para retener P en los tres tipos de agua	21
<b>Tabla 9</b> Reacciones de sorción de iones en superficie de Lantano .....	26
<b>Tabla 10</b> Reacciones de sorción de iones en superficie de $MgCO_3$ .....	27
<b>Tabla 11</b> Reacciones de sorción de iones en superficie de $FeOOH$ .....	27
<b>Tabla 12</b> Resultados de caracterización de los tres tipos de agua mediante recopilación de literatura .....	30
<b>Tabla 13</b> Conversión de concentración a actividad de iones en descarga porcina	71
<b>Tabla 14</b> Conversión de concentración a actividad de iones en descarga doméstica.....	71
<b>Tabla 15</b> Conversión de concentración a actividad de iones en agua eutroficada	72

## Resumen

El aumento en concentraciones de fósforo (P) en cuerpos de agua, causa problemas de eutroficación, afectando a los ecosistemas acuáticos. Este nutriente llega a los cuerpos de agua a partir de fuentes puntuales y difusas, desde descargas domésticas, agropecuarias (fertilizantes y desechos de ganadería) e industriales. Con el objetivo de desarrollar una estrategia para seleccionar el proceso más adecuado para controlar P en descargas porcinas, descargas domésticas y en cuerpos de agua eutrofizados, se evaluaron cinco procesos fisicoquímicos (1) adsorción con Phoslock<sup>®</sup>, (2) intercambio iónico con hidrotalcita de magnesio (HDC-Mg), (3) oxigenación, (4) precipitación química con formación de estruvita ( $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y (5) coagulación-floculación con sulfato de aluminio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Mediante modelación hidrogeoquímica se determinó cómo influyen las variaciones de pH, potencial redox (Eh) así como la presencia de otros iones, en la eficiencia de control de P en los tres tipos de agua. La modelación se realizó con concentraciones reportadas de ortofosfato ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ), iones mayores y pH en los tres tipos de agua, obtenidas mediante recopilación bibliográfica. Con el software Geochemist's Workbench<sup>®</sup>, se obtuvieron diagramas de Eh-pH y de sorción en superficie, determinando las eficiencias de control de P mediante cada método. Para una descarga porcina la formación de estruvita y aplicación de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  resultaron ser los más eficientes para retener P al precipitar en ambientes oxidados y reducidos y entre pH 5 -10. HDC-Mg asimismo resultó ser eficiente al intercambiar el 0.7 de la fracción inicial de  $\text{HPO}_4^{2-}$  entre pH 5.6 y 7.3 en un ambiente oxidado. Utilizando oxigenación se obtuvo una sorción de 0.95 de la fracción inicial de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en hidróxidos de hierro ( $\text{FeOOH}$ ) formados durante el proceso entre pH 6.2-7 en ambientes oxidados y neutros. Phoslock<sup>®</sup> resultó ser ineficiente para la retención de P en una descarga porcina ya que solo sorbió el 0.45 de la fracción inicial de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en ambiente oxidado y 0.1 en ambiente reducido. Para una descarga doméstica la aplicación de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  resultó ser el más eficiente para retener P en ambientes oxidados y reducidos y entre pH 5 -10. Utilizando oxigenación se obtuvo una sorción de 0.95 de la fracción inicial de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en  $\text{FeOOH}$  entre pH 6.2-7 en un ambiente oxidado. Phoslock<sup>®</sup> resultó ser

eficiente para la retención de P en una descarga doméstica en ambiente oxidado al adsorber 0.6 de la fracción inicial de  $\text{HPO}_4^{2-}$  e ineficiente en un ambiente reducido al adsorber solo 0.1 de la fracción inicial. La formación de estruvita e intercambio iónico con HDC-Mg resultaron ser ineficientes para la retención de P en una descarga doméstica. Estruvita solo se formó en ambiente reducidos a pH arriba de 8 y HDC-Mg intercambio solo el 0.5 de la fracción inicial de  $\text{HPO}_4^{2-}$  entre pH 6.5 y 7.0 en un ambiente oxidado. Para un cuerpo de agua eutroficado oxigenación resultó ser más eficiente para controlar P al permitir la sorción de 0.9 de la fracción inicial de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en hidróxidos de hierro formados durante el proceso, mientras que Phoslock<sup>®</sup> adsorbió hasta 0.7 de la fracción inicial de  $\text{HPO}_4^{2-}$  pero solo en ambientes oxidados. La aplicación de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  fue eficiente en ambientes tanto oxidados como reducidos a pH entre 6.5-10, mientras que la formación de estruvita solo ocurrió en ambientes reducidos. El HDC-Mg resultó ser ineficiente para la retención de P a pH de agua eutroficada. Con los intervalos de Eh y pH eficientes obtenidos de cada método se desarrolló una estrategia de selección para cada tipo de agua en forma de un algoritmo.

*Palabras claves: intercambio iónico, adsorción, precipitación, oxigenación, coagulación-floculación, selección*

**Abstract**

The increase of phosphorus (P) concentrations in water bodies causes eutrophication problems and other adverse effects in aquatic ecosystems. Phosphorus in water bodies originate from both point and non-point sources, such as domestic, agricultural (fertilizers and animal waste) and industrial discharges. To select the most adequate processes to control P in swine effluents, urban wastewater effluents and eutrophic water bodies, five physico-chemical processes were evaluated (1) adsorption on Phoslock<sup>®</sup>, (2) ion exchange with Mg Hydrotalcite (HTlc-Mg), (3) oxygenation, (4) chemical precipitation as struvite ((NH<sub>4</sub>)MgPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) and (5) coagulation-flocculation with aluminum sulphate (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) and. Through hydrogeochemical modeling it was determined how variations in pH, redox potential (Eh) as well as the presence of other ions influenced the efficiency of P control in eutrophied water. The modeling was performed with reported concentrations of orthophosphate (HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), major ions, and pH in eutrophied water, obtained through a bibliographic compilation. Using the software The Geochemist's Workbench<sup>®</sup>, Eh-pH and surface sorption diagrams were obtained, determining the efficiencies of P control by each method. For a swine effluent the formation of struvite formation and application of Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> were the most efficient to retain P because it precipitated in oxidized and reduced environments between pH 5 -10. HTlc -Mg also proved to be efficient in exchanging the 0.7 of the initial fraction of HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> between pH 5.6 and 7.3 in an oxidized environment. Using oxygenation, sorption of 0.95 was obtained from the initial fraction of HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in iron hydroxides (FeOOH) formed during the process between pH 6.2-7 in oxidized environments. Phoslock<sup>®</sup> proved to be inefficient for the retention of P in a swine discharge since it only absorbed 0.45 of the initial fraction of HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in an oxidized environment and 0.1 in a reduced environment. For an urban wastewater effluent the application of Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> turned out to be the most efficient to retain P in oxidized and reduced environments and between pH 5 -10. Using oxygenation, there was a 0.95 sorption of the initial fraction of HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in FeOOH between pH 6.2-7 in an oxidized environment. Phoslock<sup>®</sup> proved to be efficient for the retention of P in an urban wastewater effluent in an oxidized

environment by adsorbing 0.6 of the initial fraction of  $\text{HPO}_4^{2-}$  and inefficient in a reduced environment by adsorbing only 0.1 of the initial fraction. The formation of struvite and ion exchange with HDC-Mg were found to be inefficient for the retention of P in an urban wastewater effluent. Struvite was only formed in a reduced environment above pH 8 and HDC-Mg exchanged only 0.5 of the initial fraction of  $\text{HPO}_4^{2-}$  between pH 6.5 and 7.0 in an oxidized environment. Oxygenation proved to be most efficient method to control P by allowing sorption of 0.9 of the initial fraction of  $\text{HPO}_4^{2-}$  on the iron hydroxides formed during the oxygenation process; Phoslock<sup>®</sup> sorbed a maximum of 0.7 of the initial fraction of  $\text{HPO}_4^{2-}$  but only in oxidized environments. The application  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  was efficient in both oxidized and reduced environments, but only at pH between 6.5 and 10, whereas struvite formation occurred only in a reduced environment. DLH-Mg was found to be inefficient for P control at pH of eutrophied water. With the efficient intervals of Eh and pH obtained for each method a strategy of selection was developed for each type of water in the form of an algorithm.

*Key words: ion exchange, adsorption, precipitation, oxygenation, coagulation-flocculation, selection*

### 1. Introducción

En las últimas décadas se han estudiado ampliamente diferentes métodos para el control de los nutrientes nitrógeno (N) y fósforo (P) por su contribución al crecimiento excesivo de algas en cuerpos de agua (Conley et al., 2009). En la mayoría de los casos el P es el nutriente limitante para el crecimiento del fitoplancton (Salas y Martino, 2001) y es el nutriente que se puede regular en los cuerpos de agua (Cooke et al., 2005); es por eso que para controlar la eutroficación se debe retener el P disuelto de la columna de agua para controlar el que se libera del sedimento (Asaoka y Yamamoto, 2010). La retención de P se clasifica de acuerdo al tipo de implementación, es decir, ya sea que se aplique en las descargas (control de carga externa, CE) o directamente en el cuerpo de agua (control de carga interna, CI). El CE incluye las descargas directas y escorrentía hacia el cuerpo de agua mientras que el CI se produce cuando se libera el P asociado a minerales o materia orgánica en el sedimento es liberado (Søndergaard, 2007).

Existen diferentes procesos utilizados para retener el P de CE y CI en agua y se pueden clasificar como físicos, químicos, fisicoquímicos y biológicos (Cooke et al., 2005). Estos procesos incluyen métodos como dragado de sedimentos, aireación y oxigenación, (Spears et al., 2013), coagulación y sedimentación de P con sales de aluminio (Al), de hierro (Fe) o de calcio (Ca) (Reitzel et al., 2006), construcción de humedales artificiales y remoción biológica mejorada de fósforo (EBPR, por sus siglas en inglés) (Muñoz-Paredes y Ramos, 2014) y retención de P en agua en el sedimento con adsorbentes unidos electrostáticamente (Meis et al., 2012). Los procesos fisicoquímicos han resultado ser los más consistentes en la reducción de P en agua (Pratt et al., 2012). Este trabajo se enfocará en los procesos fisicoquímicos de adsorción, intercambio iónico, precipitación química, coagulación-floculación y oxigenación para la retención de P en agua.

De cada uno de estos procesos fisicoquímicos se seleccionó un método utilizado para la retención de P; adsorción con Phoslock<sup>®</sup>, intercambio iónico con

hidrotalcita de Mg (HDC-Mg), oxigenación, precipitación química con estruvita ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ) y coagulación-floculación con sulfato de aluminio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Cada uno de los métodos fisicoquímicos tiene un rango de pH y Eh donde son más eficientes en retener P y utiliza un ion activo que se encarga de reaccionar con P para controlar su presencia en el agua.

Observando que los parámetros fisicoquímicos y composición química del agua influyen en la eficiencia de estos métodos en retener P, consecuentemente también influyen en la selección del método más adecuado. Con este trabajo se busca desarrollar una estrategia para la selección de los métodos más adecuados para la retención de P en agua según los parámetros fisicoquímicos (Eh, pH) y composición del agua.

### **1.1 Justificación**

Existiendo varios métodos fisicoquímicos para la retención de P en el agua es difícil determinar cuáles darán la eficiencia de remoción que se desea bajo las condiciones de su aplicación en distintos tipos de agua. Es por eso que es necesario desarrollar una estrategia para seleccionar el mejor método para ahorrar tiempo y dinero al aplicarlo a un cierto tipo de agua. Se conoce que no todos los procesos son igualmente eficientes para las mismas concentraciones de P o en el mismo rango de los parámetros fisicoquímicos que afectan la retención de P; entonces se deben relacionar estos parámetros con las características fisicoquímicas de los distintos tipos de agua. Con esta correlación se podrá determinar la estrategia para la selección del método óptimo de retención de P.

### **1.2 Relevancia e impacto**

Este trabajo funcionará como un instrumento para la selección del método de remoción de P más adecuado según las características del agua que se desea tratar. Mediante el análisis de la literatura reciente sobre los procesos de remoción de fósforo se podrán comparar estos métodos para desarrollar una estrategia para seleccionar el método más adecuado. Esta herramienta ahorrará tiempo y costo al

tomador de decisiones para determinar la eficiencia de cada método según las características y parámetros ambientales del tipo de agua.

### 1.3 Alcance

Esta tesis se limita a la aplicación de cinco métodos fisicoquímicos en tres tipos de agua de descarga porcina, descarga doméstica y agua eutroficado cuyas composición química se obtuvo de la revisión de literatura. Los resultados obtenidos son por modelación hidrogeoquímica utilizando el software Geochemist's Workbench<sup>®</sup> considerando Eh, pH, concentración de P y presencia de otros iones en cada agua.

### 1.4 Objetivo general

- Desarrollar una estrategia para la selección de métodos fisicoquímicos para la retención de fósforo en cuerpos de agua y descargas porcina y doméstica utilizando modelación hidrogeoquímica.

### 1.5 Objetivos específicos

- Mediante investigación en la literatura científica, identificar los métodos de retención de fósforo en el agua utilizados en los procesos de adsorción, intercambio iónico, precipitación química, coagulación-floculación y oxigenación.
- Determinar los intervalos de Eh, pH y concentración de P donde es más eficiente la retención de fósforo considerando cada método seleccionado.
- Proponer una estrategia para la selección de métodos de retención de fósforo empleando tres tipos de agua.

### 1.6 Hipótesis

- Se puede desarrollar una estrategia de selección de métodos fisicoquímicos para la retención de P en diferentes tipos de agua, considerando los intervalos de Eh y pH.

## **2. Antecedentes**

A continuación, se describen algunas metodologías que se utilizan para controlar P en agua y los tipos de agua (descarga porcina y doméstica y cuerpo de agua eutroficada) que son afectadas por las altas concentraciones de P.

### **2.1 Guías para la selección de métodos de retención de P**

Existen diversas metodologías para determinar la contaminación por P en cuerpos de agua, sin embargo, para alcanzar los objetivos de rehabilitación en un cuerpo de agua se requiere una selección adecuada del método para el control de P.

Schauser et al. (2003) desarrollaron para lagos un procedimiento de toma de decisiones para la selección del método más adecuado para la retención de P en el sedimento del lago. Los autores señalan que antes de seleccionar un método para el lago se debe definir el objetivo del método, se deben identificar los problemas del lago y se debe estimar la probabilidad de éxito. El trabajo separa la toma de decisiones en dos partes; la primera también se denomina preselección en donde se excluyen los métodos inapropiados y utiliza seis criterios, que se basan principalmente en un modelo simple de balance de masas, y los objetivos de restauración. Los criterios describen la magnitud de la carga de fósforo externa frente a la interna y la dinámica de la carga interna; la segunda parte considera información cualitativa como costos y área del lago.

Cooke et al. (2005) sugieren que para la selección del método más adecuado para la restauración de un lago eutroficado primero se deben separar los métodos en cuatro categorías según su objetivo a tratar; 1. Control de problemas causados por algas; 2. Control de biomasa excesiva; 3. Mejora de problemas de oxígeno; 4. Remoción de sedimento. Segundo se determina si se va tratar la CE o CI mediante las fuentes difusas o fuentes puntuales.

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA por sus siglas en inglés) formó un programa de lagos limpios en donde establece un manual con los criterios a considerar para seleccionar y justificar la aplicación de un método para

la restauración de un lago eutroficado (USEPA, 1980) con el fin de obtener financiamiento gubernamental para llevar a cabo la remediación. Entre los criterios de selección están los costos de implementación, desplazamiento de comunidades y espacios públicos, afectación a actividades agrícolas, efectos de corto y largo plazo, afectación a especies acuáticas y silvestres.

Cordell et al., (2011) desarrollaron un marco de trabajo para seleccionar la mejor opción para la recuperación y reúso de P. El marco de trabajo consiste de ocho etapas con el objetivo de facilitar la investigación y la toma de decisiones hacia los medios más rentables y eficientes desde el punto de vista energético para recuperar y reutilizar la mayor cantidad de P para alcanzar múltiples metas de seguridad alimentaria, protección ambiental, saneamiento sostenible y posiblemente generación de energía. El marco considera las fuentes de P, las tecnologías disponibles para recuperación, el ciclo de vida de la tecnología y las partes interesadas en invertir en el costo de la tecnología.

## **2.2 Parámetros fisicoquímicos que influyen en la retención de P**

Existen parámetros fisicoquímicos de calidad del agua que sirven como variables de control e influyen fuertemente en el comportamiento de muchos otros componentes en el agua (Weiner, 2008). Las principales variables que tienen un efecto en la química del agua son: pH, potencial redox (Eh), alcalinidad y temperatura. Mientras que los otros parámetros fisicoquímicos como concentración de amonio, carbonatos, fosfatos, metales disueltos y oxígeno disuelto están fuertemente afectados por los cambios en las variables de control.

La medición del pH es una de las pruebas más importantes y frecuentemente usadas en el análisis de la química del agua; es un factor importante en la determinación de las propiedades químicas y biológicas del agua. Afecta las formas químicas y los impactos ambientales de muchas sustancias químicas en el agua. Muchos metales se disuelven como iones a valores de pH más bajos, precipitan como hidróxidos y óxidos a pH más alto (Rittman et al., 2011).

El potencial redox (Eh) en el agua determina la disponibilidad del intercambio de electrones entre las especies químicas. Cuando el potencial redox de un cuerpo de agua es positivo, esto indica condiciones oxidantes, y que se encuentra una cantidad de oxígeno disuelto suficiente para disolver los metales y oxidar los compuestos orgánicos para realizar cambios químicos que afecten su toxicidad y solubilidad. Un potencial redox negativo representa condiciones anaerobias.

La retención de P del agua depende de las propiedades en el sedimento tales como pH, Eh, la cantidad de óxidos de Ca, Al y Fe presentes. Los aniones de fosfato son retenidos en el sedimento por la formación de compuestos insolubles, principalmente fosfatos de Fe, Ca y Al, y por adsorción a minerales en el sedimento. Las condiciones reducidas en el interfaz agua-sedimento aumentan la movilidad del fósforo porque el ion férrico (Fe (III)) insoluble al que P está fuertemente adsorbido, se reduce a ion ferroso (Fe (II)) soluble, liberando así el P adsorbido (Qing-Man et al., 2007).

### **2.3 Descarga porcina**

La industria alimentaria es una de las principales fuentes de contaminación del agua y del suelo, en particular la industria porcina. La producción de carne de cerdo en México ha crecido a una tasa promedio anual de 2.0 por ciento en el periodo de 2006 a 2015. Se pronostica que la producción nacional de carne de cerdo durante 2016 se ubique en 1.36 millones de toneladas, es decir, un crecimiento anual de 3.2 por ciento (Sagarpa, 2015)

Los residuos sólidos y líquidos generados en la producción de carne de cerdo ocasionan un impacto al ambiente, además del potencial de infección que pudieran causar estos desechos. Los efluentes de la industria porcícola presentan una concentración alta de sólidos, materia orgánica, nitrógeno y fósforo, la cual al carecer de tratamiento y bajo ciertas condiciones de tratamiento contamina el agua y por escurrimiento llegan a los cuerpos de agua cercanos.

Entre 2006 y 2007 algunas granjas porcinas de México comenzaron a instalar procesos de tratamiento más adecuados al tipo de residuos que generan (Garzón-

Zúñiga y Buelna, 2014). Los digestores anaerobios y las lagunas de estabilización son los procesos de tratamiento más utilizados en estos casos. Una alternativa para el manejo de las excretas porcinas, es la biodigestión, que puede representar un beneficio tanto económico como social. El biodigestor es un depósito o tanque, un recipiente de plástico o cámaras cerradas de geomembrana, donde se facilita el crecimiento y la proliferación de bacterias anaerobias metanogénicas, que descomponen y fermentan los residuos, dejando como resultado final un gas combustible conocido como biogás, que es una mezcla principalmente de metano y CO<sub>2</sub> (Cepero et al., 2012).

Se ha observado que el desempeño de estos procesos de tratamiento disminuye considerablemente la materia orgánica y los sólidos suspendidos, (remueven alrededor de 90% de la DQO, de la DBO y de los SST) (Escalante-Estrada y Garzón-Zuñiga, 2011). Sin embargo, a pesar del tratamiento la calidad del efluente no cumple con los límites máximos permisibles de descarga de la norma oficial mexicana, específicamente en lo que se refiere al P (NOM-001-SEMARNAT-1996). La propuesta es emplear un método fisicoquímico que permite remover el P del efluente y prevenir su escurrimiento a los cuerpos de agua para cumplir con lo señalado en la norma.

#### **2.4 Descarga doméstica**

La contaminación por descargas domésticas se debe al crecimiento exponencial de la zona urbana y no contar con un sistema de alcantarillado y planta de tratamiento con una operación eficiente para satisfacer la remoción adecuada de los contaminantes de estas descargas (Loan et al., 2014). Sus principales contaminantes son el nitrógeno y fósforo, compuestos orgánicos, bacterias coliformes fecales y materia orgánica (Sánchez y Gandara, 2004). La mayoría de las plantas de tratamiento de aguas residuales están diseñadas para eliminar sólo el 5% de los nutrientes como el nitrógeno y el fósforo antes de que se descarguen en los lagos (Zhang et al., 2004). Es por esto que el efluente de la planta de tratamiento que se descarga a un cuerpo de agua cercano aún tiene alto contenido de nutrientes presentes causando la proliferación de las algas y otros

precursores de la eutroficación. La USEPA recomienda que para controlar la eutroficación en cuerpos de agua, la concentración de fósforo total en una descarga directa no deberá exceder 1 mg/L de fósforo total (EPA, 2001).

Actualmente en México se generan 6.7 miles de millones de metros cúbicos de aguas residuales al año, y se espera que este volumen aumente a 9.2 miles de millones de metros cúbicos en 2030 (Conagua, 2012). En 2012 la cobertura nacional de tratamiento de aguas residuales fue de 47.5%, lo que significa el 52.5% de las aguas residuales colectadas (Programa Sectorial de Medio Ambiente y Recursos Naturales (PROMARNAT), (2013). Se busca seleccionar un método fisicoquímico que permite remover el P del efluente y que la concentración sea la mínima para evitar la eutroficación de los cuerpos de agua.

## **2.5 Agua eutroficado**

Un cuerpo de agua léntico es un cuerpo de agua cerrado que consiste de todas las aguas interiores que no presentan corriente continua por ejemplo los lagos y lagunas (Wetzel, 2001). El aumento de P en cuerpos de agua, causa problemas de eutroficación; proceso natural de maduración o envejecimiento de un lago, que consiste en el enriquecimiento del agua con nutrientes y genera el agotamiento del oxígeno por una cantidad elevada de estos contribuyendo a un desequilibrio ecológico (Sánchez y Gándara, 2004; Sibrell et al., 2009).

El P llega a los cuerpos de agua a partir de fuentes puntuales y difusas, desde descargas domésticas, agropecuarias (fertilizantes y desechos de ganadería) e industriales (Cordell et al., 2011). El P es extraído de reservas para ser empleado en la elaboración de fertilizantes; el uso de éstos en el suelo favorece el flujo de P desde las granjas a los cuerpos de agua (ríos, lagos y océanos) por escorrentía e infiltración. Para controlar la eutroficación se tiene que controlar la cantidad de P cuando esté se encuentra como el nutriente limitante para el crecimiento de algas, es por eso que para controlar la eutroficación se debe remover el P disuelto de la columna de agua y controlar el que se libera del sedimento (Bennett et al., 2001).

De acuerdo con la OECD, la concentración de fósforo total ( $P_T$ ) en un cuerpo de agua debe ser menor de 0.035 mg/L para considerar que no presenta problemas de eutroficación. En México, más de 70 por ciento de los cuerpos de agua presentan algún grado de contaminación lo que ocasiona graves problemas de disponibilidad y acceso a este recurso vital (Conagua, 2011). Se busca seleccionar un método fisicoquímico que permite retener el P en el cuerpo de agua para restaurar su equilibrio ecológico.

### 3. Marco Teórico

Los procesos fisicoquímicos: adsorción, intercambio iónico, precipitación química, coagulación-floculación y oxigenación han demostrado ser efectivos para la retención de P. Cada uno de estos procesos incluye distintos métodos especializados para controlar el P en la carga interna y desde las fuentes de carga externa en un cuerpo de agua. A continuación, se describirá cada uno de estos procesos y su método seleccionado.

#### 3.1 Adsorción con Phoslock®

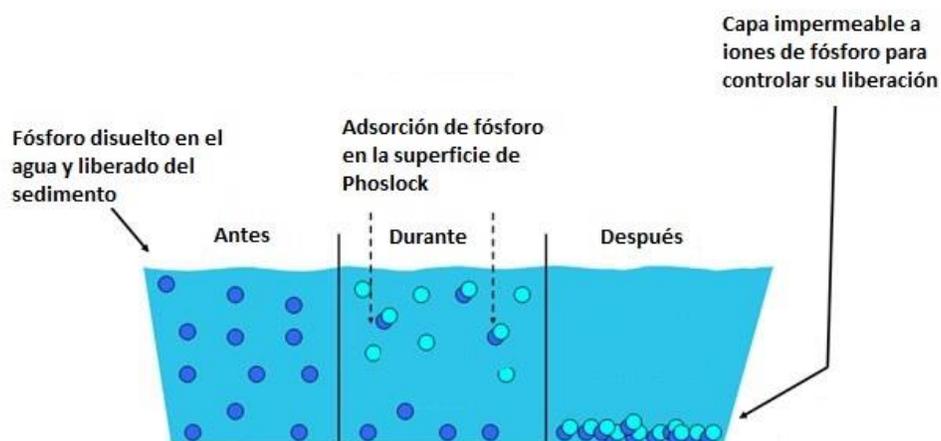
La adsorción se refiere a la adherencia de solutos a superficies (fase sólida) (Rittmann et al., 2011). Es el proceso por el cual iones son removidos de una solución, y acumulados en la superficie sólida, formando enlaces covalentes (Godfrey et al., 1996). La adsorción depende de las características de la solución, como son pH, fuerza iónica (I) y de la presencia de otros iones que pueden competir con la afinidad del soluto por la superficie del sólido (Wendling et al., 2013). La adsorción es uno de los principales procesos fisicoquímicos que se ha utilizado para la retención de P por su alto potencial de adherencia de P a óxidos de metales en el sedimento. Se han estudiado distintos materiales adsorbentes de P y algunos hasta han sido modificados para mejorar su capacidad de adsorción en agua y sedimento. En la **Tabla 1** se señalan algunos adsorbentes reportados en la literatura para la retención de P. Entre la lista se encuentra Phoslock®; un adsorbente de bentonita modificada con lantano (La) que sobresale por su alta capacidad y selectividad hacia la retención de P en un corto periodo de tiempo, su disponibilidad comercial y su amplia aplicación con éxito en la remediación de lagos eutroficados.

Phoslock® es uno de los adsorbentes que más se ha utilizado en los últimos años para la retención de P por su disponibilidad en el mercado y su alta eficiencia en remover el P disuelto sin dejar residuos tóxicos en el cuerpo de agua después de su reacción (Zamparas et al., 2015). Este adsorbente es una arcilla de bentonita modificada con iones de lantano ( $\text{La}^{3+}$ ), que es capaz de reaccionar con  $\text{HPO}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ . El  $\text{La}^{3+}$  en Phoslock® tiene una alta afinidad por los iones de P y se unen en

proporción molar 1:1, formando un compuesto llamado Rhabdofano ( $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (ecuación 1), que es insoluble en agua y que, de acuerdo con el fabricante, presenta baja toxicidad (Afsar y Groves, 2009) (**Figura 1**).

**Tabla 1** Tipos de adsorbentes utilizados para la retención de P

Adsorbente	Referencia
Dolomita	Karaca et al., 2004
Dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )	Mayer et al., 2013
Phoslock®	Copetti et al., 2015
Zeolita	Karapinar, 2009



**Figura 1** Retención de P utilizando Phoslock® (Modificada de Phoslock®, 2016)



El compuesto se deposita para formar parte del sedimento. Phoslock® generalmente se obtiene de forma granular y se aplica por aspersión en la superficie del agua o por inyección en el fondo. Las estrategias de aplicación pueden ser ajustadas a las características particulares del cuerpo de agua y se

requiere mantenerlo en suspensión con una relación de 1:100 de adsorbente (Reitzel et al., 2013).

**Tabla 2** Aplicaciones de Phoslock® para la retención de P

[P] inicial (mg/l)	[P] final (mg/l)	Referencia
5.32	0.50	Copetti et al., 2015
0.10	0.02	Zamparas et al., 2015
0.54	0.06	Reitzel et al., 2013
0.08	0.02	Spears et al., 2013
5.20	0.40	Waajen et al., 2015

Por los buenos resultados en el control de la eutroficación, en los últimos años se ha aumentado el número de casos de aplicación de Phoslock® para control de P en lagos y embalses (Spears et al., 2013; Waajen et al., 2015; Zamparas et al., 2015) (**Tabla 2**). Phoslock® ha sido ampliamente aplicado para control de la eutroficación en lagos de Alemania, los Países Bajos, Italia, Rusia, Australia, Nueva Zelanda y Estados Unidos.

### 3.2 Intercambio iónico con hidrotalcita de Mg

El Intercambio iónico es un proceso de separación que ocurre cuando un ion en solución se intercambia por otro ion de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil (Blaney et al., 2007). Es un proceso por el cual se intercambian iones disueltos por iones en un sólido, basándose en la diferencia de electronegatividad de los iones y formando enlaces iónicos (Crittenden et al., 2012). Los intercambiadores iónicos se han utilizado para la retención de P por su selectividad y eficiencia en remover iones de P. En la **Tabla 3** se señalan algunos intercambiadores iónicos reportados en la literatura para la retención de P. Entre la lista se encuentra los hidróxidos de doble capa (HDC), también conocidos como hidrotalcita que se están utilizando para la retención de P por ser un método

selectivo para la retención de P y su capacidad de poder recuperar el P para ser reutilizado.

**Tabla 3** Tipos de intercambiadores iónicos utilizados para la retención de P

Intercambiador iónico	Referencia
Hidróxido de doble capa o hidrotalcita	Li et al., 2016
Polímeros intercambiadores	Zhao y Sengupta, 1996
Resinas metálicas	Rittmann et al., 2011

La aplicación de un hidróxido de doble capa es una técnica innovadora del cual se aprovecha su alta eficiencia de remoción en una solución debido a su selectividad hacia los iones de P (Lv et al., 2008). Los HDC son materiales inorgánicos formados por una estructura de doble capa con la fórmula general de  $[M_{1-x}M_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$ , donde  $M^{2+}$  es un catión divalente (Mg, Cu, etc.),  $M^{3+}$  es un catión trivalente (Al, Fe, etc.) y  $A^{n-}$  es el anión unido entre las capas de la matriz donde ocurre el intercambio iónico (Sun et al., 2014). La composición de los iones permite la variación de propiedades fisicoquímicas en los HDC lo cual favorece la recuperación selectiva de ciertos iones. La capacidad de intercambio iónico de los HDC depende de las siguientes características: 1) la estructura de la doble capa de los HDC, 2) el área de superficie, 3) el carácter dispersivo de los HDC; estas características dependen de los iones con que se producen (Meng et al., 2003)



**Figura 2** Retención de P por HDC-Mg (Modificada de Yang et al., 2014)

El P es adsorbido por atracción electrostática, intercambio de ligandos e intercambio iónico donde los grupos hidroxilo contribuyen en el proceso de adsorción en donde ésta comienza con el intercambio de los grupos hidroxilo en la superficie del HDC por los del fosfato (Yang et al., 2014). El mecanismo propone la atracción de los fosfatos cargados negativamente (un proceso dependiente del pH) por los grupos OH<sup>+</sup> que se encuentran cargados positivamente en el HDC, lo que permite el intercambio de ligandos en la superficie, liberando el grupo OH en la solución. El intercambio iónico se lleva a cabo entre las capas de los HDC donde los fosfatos remplazan al anión (CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, entre otros) siendo un proceso dependiente de la concentración y el pH (Yang et al., 2014).

**Tabla 4** Aplicaciones de HDC-Mg para la retención de P

[P] inicial (mg/l)	[P] final (mg/l)	Referencia
50	7.2	Li et al., 2016
1	0.009	Lv et al., 2008
200	20	Yang et al., 2014
200	20	Kuzawa et al., 2006
100	28.8	Novillo et al., 2014

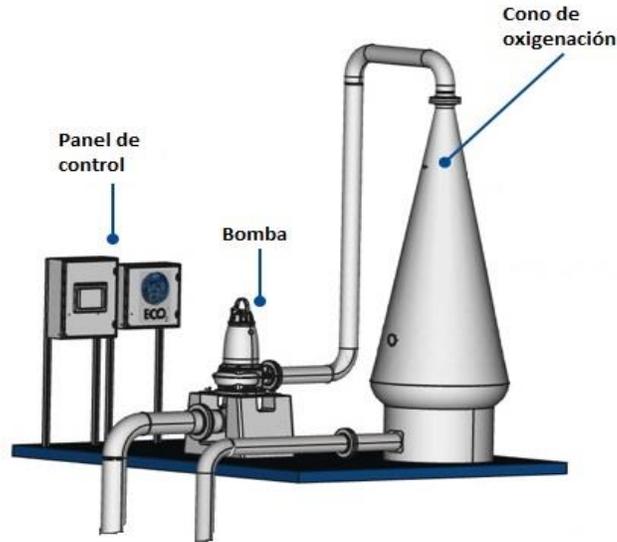
Kuzawa y otros (2006), indican que un HDC con Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> como anión es un eficiente recuperador de P y que por cada mol de P recuperado se libera un ion de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Se han realizados varios experimentos para evaluar la retención y recuperación de P con HDC-Mg-Al en descargas de aguas domésticas y descargas porcinas (Kuzawa et al., 2006; Lv et al., 2008; Novillo et al., 2014) (**Tabla 4**) en donde muestran la efectividad de recuperación el nutriente para ser reutilizado.

### 3.3 Oxigenación

Es el proceso que busca satisfacer la demanda de oxígeno del sedimento y aumentar el potencial redox en la interfaz sedimento-agua, limitando la liberación estacional de nutrientes de los sedimentos del fondo en la columna de agua (Toffolon et al., 2013). La falta de suministro de oxígeno hacia el hipolimnio, la parte baja de la columna de agua en los lagos estratificados, es uno de los primeros indicadores de la eutroficación y se le conoce como anoxia. Este agotamiento de oxígeno produce cambios no deseables en la calidad del agua incluyendo la liberación acelerada de nutrientes y de Fe y Mn desde los sedimentos. Dos tipos de procesos para oxidar el interfaz agua-sedimento son aeración y oxigenación (Cooke et al., 2005); aeración consiste en la inyección de aire y oxigenación consiste en la inyección de oxígeno disuelto. La oxigenación hipolimnetica con equipos como el cono de Speece (**Figura 3**) ha resultado ser más efectivos en la retención de P (Gerling et al., 2014) que solo un mecanismo de aeración debido a que en la aeración las burbujas pueden llegar a la superficie rompiendo la estratificación en el cuerpo de agua.

El proceso de oxigenación consiste en la inyección de oxígeno disuelto en las zonas profundas de cuerpos de agua, donde la solubilidad del oxígeno es mayor debido a la baja temperatura y elevada presión (Søndergaard et al., 2007). Su uso se ha intensificado debido a los beneficios que ofrece, ya que además de mantener oxigenado el cuerpo de agua también inhibe la liberación de Fe, manganeso (Mn) y con esto también la liberación de P del sedimento al cambiar la interfaz de reducido a oxidado (Gerling et al., 2014), además de prevenir la formación de burbujas de gases de metano y ácido sulfhídrico en el hipolímnio.

El cono de Speece se utiliza para la oxigenación, es un equipo de tipo “Partial-lift aerator” o de levantamiento parcial. La tecnología fue inventada y desarrollada por la empresa ECO2 y se encuentra entre las tecnologías que se aplican con mayor frecuencia en la actualidad por su capacidad de transferencia de oxígeno.



**Figura 3** Cono Speece utilizado para inyectar  $O_2$  al agua. (Modificado de ECO2, 2015)

Consiste en un sistema de bombeo de agua del hipolimnio a través de un cono de transferencia de oxígeno, dentro del que se produce un burbujeo fino que genera una interfaz agua-oxígeno, lo que permite una transferencia de oxígeno gas a oxígeno disuelto con eficiencia mayor a 90% (Speece, 1994). Posteriormente, el agua saturada es inyectada horizontalmente en el hipolimnio. El cono de Speece puede ser colocado fuera o dentro del cuerpo de agua que se desee tratar. La ventaja de instalarlo en la parte profunda de los cuerpos de agua, es que se aprovecha la presión de la columna de agua y la menor temperatura en el fondo, para una eficiente disolución del oxígeno en el agua.

Se ha implementado el uso de oxigenación en varios cuerpos de agua eutroficados y se ha estudiado su efecto en la liberación de P; Zhang et al. (2004) encontraron una reducción de P a 0.03 mg/l de una concentración de 1 mg/l después de 30 días de oxigenación.

### 3.4 Precipitación química con formación de estruvita

Es el proceso por el cual se forma un sólido por iones que reaccionan y exceden su límite de solubilidad (Weiner, 2008). El proceso de precipitación depende de la composición del agua, solubilidad de los compuestos y parámetros físicos, como

temperatura, pH y Eh (Peleka y Deliyanni, 2008). En la precipitación química los iones más utilizados son los metálicos bivalentes o trivalentes de magnesio ( $Mg^{2+}$ ), calcio ( $Ca^{2+}$ ), aluminio ( $Al^{3+}$ ) o hierro ( $Fe^{3+}$ ) (Morse et al., 1998). En la **Tabla 5** se señalan algunos minerales reportados en la literatura que se forman para la retención de P. Entre la lista se encuentra estruvita ( $MgNH_4PO_4$ ), que ha demostrado ser un mineral efectivo en la retención de P por precipitación química debido a que es producto de una reacción espontánea entre Mg, amonio ( $NH_4$ ) y fosfato ( $PO_4$ ) (ecuación 2) reduciendo la concentración de estos iones disueltos en el agua y facilitando su reúso como fertilizante.

**Tabla 5** Tipos de minerales formados para la retención de P

Mineral precipitante	Referencia
Hidroxiapatita ( $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ )	Bellier et al., 2006
Estruvita ( $MgNH_4PO_4$ )	Forrest et al., 2008

Una manera efectiva para la recuperación de P y N de las descargas es en la forma de  $MgNH_4PO_4$  ya que este subproducto puede utilizarse como fertilizante (Forrest et al., 2008). Los iones disueltos de  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$  y  $PO_4^{3-}$  dependen del pH para obtener la especie necesaria para reaccionar y exceder su límite de solubilidad, para luego combinarse y reaccionar de manera espontánea precipitando como una sustancia (Bouropoulos et al., 2000).



Stratful et al., (2004) analizaron la recuperación de estruvita de plantas de tratamiento de agua residual mientras que Ye et al., (2011) analizaron su recuperación de descargas porcinas obteniendo una remoción de 134.91 mg/l de P inicial del efluente. Doyle y Parsons, (2002) y Jordaan et al., (2010) formaron estruvita en una descarga doméstica y descarga porcina a partir de concentración de 14.3 mg/l y 41.5 mg/l de P respectivamente. La estruvita recuperada es un excelente fertilizante de liberación lenta que no daña las raíces de las plantas,

como los fertilizantes tradicionales a base de fosfato de amonio (Kofina y Koutsoukos, 2005). Otros usos de estruvita es en detergentes, cosméticos y cemento (Gaterell et al., 2000; De-Bashan y Bashan, 2004).

### 3.5 Floculación y coagulación con sulfato de aluminio

Floculación y coagulación son procesos en donde se desestabilizan las partículas y se aglutinan en masas para que puedan sedimentar (Cooke et al., 2005). Se lleva a cabo mediante una agitación lenta del agua que contiene un floculante, incrementando los choques o colisiones de las partículas sin que se rompan los flóculos ya formados (Bratby, 2016). Se clasifican estos coagulantes de tipo aluminio y de tipo hierro en la **Tabla 6**. Los coagulantes de aluminio son los más utilizados para la retención de P por su fácil disponibilidad y su bajo costo. El sulfato de aluminio ( $Al_2(SO_4)_3$ ) es el más utilizado para el control de P en plantas de tratamiento y en cuerpos de agua.

**Tabla 6** Tipos de coagulantes utilizados para la retención de P (Bratby, 2008)

Coagulantes de aluminio	Coagulantes de hierro
Sulfato de aluminio $Al_2(SO_4)_3$	Sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ )
Cloruro de aluminio ( $AlCl_3$ )	Sulfato ferroso ( $FeSO_4$ )
Aluminato de sodio ( $NaAlO_2$ )	Cloruro férrico ( $FeCl_3$ )
Clorhidrato de aluminio ( $Al_2Cl(OH)_5$ )	Sulfato de cloruro férrico ( $FeClSO_4$ )

La liberación interna de P es una de las fuentes más importantes que limitan la restauración de la calidad del agua de un lago. La liberación de P del sedimento puede ser controlada agregando sales de aluminio a la columna de agua resultando en la formación de flóculos de hidróxido de aluminio ( $Al(OH)_3$ ) que se sedimentan en la superficie formando una barrera para limitar su liberación (Bratby, 2016).

El sulfato de aluminio es uno de los compuestos más utilizados en los últimos 30 a 40 años para la restauración de lagos eutroficados (Cooke et al., 2005) y con ello se ha obtenido una eficiente remoción de P al ser adsorbido en el sedimento y así ser removido del agua. El sulfato de aluminio ( $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ ) se agrega al cuerpo de agua en donde se disuelve para formar iones de aluminio que se hidratan inmediatamente mientras que el sulfato se disuelve. Después ocurre una serie de reacciones progresivas de hidrólisis en donde se forma hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  un flóculo con propiedades de coagulación para adsorber altas cantidades de P disuelto y particulado. El flóculo que se forma al sedimentar, arrastra partículas de materia orgánica e inorgánica, dejando transparente el agua y formando un precipitado en la superficie del sedimento (Afsar y Groves, 2009).

**Tabla 7** Aplicaciones de  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  para la retención de P

[P] inicial (mg/l)	[P] final (mg/l)	Referencia
7.2	1.08	Lewandoswski et al., 2003
0.15	0.02	Cooke et al., 1993
1	0.03	Donnert y Salecker, 1999

Además de su aplicación en cuerpos de agua el  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (Cooke et al., 1993; Cooke et al., 2005; Donnert y Salecker, 1999) (**Tabla 7**); también se utiliza en las plantas de tratamiento de agua residual (De-Bashan y Bashan, 2004).

## 4. Metodología

En este capítulo se presenta los pasos que se tomaron para cumplir con los objetivos de la tesis y probar las hipótesis planteadas.

### 4.1 Recopilación de parámetros fisicoquímicos de tres tipos de agua

Fue necesario realizar una caracterización de la composición de los tres tipos de agua mediante revisión de la literatura. Se determinaron los valores promedio de pH, Eh, demanda química de oxígeno (DQO) y las concentraciones de los iones mayores ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{Total}}$ ) en descargas de agua doméstica, descargas de agua porcina y para cuerpos de agua eutroficados. Estos parámetros se consideraron por su influencia en la eficiencia de los métodos para la retención de P en agua. Para una descarga porcina las concentraciones recopiladas fueron aquellas reportadas después de ser tratada por un digestor anaerobio porque es después de este tratamiento que se deposita directamente al suelo; las concentraciones recopiladas para una descarga doméstica son de aguas residuales doméstica sin tratamiento para que el método seleccionado pueda ser empleado dentro de un tren de tratamiento. El agua eutroficado se caracterizó con concentraciones de lagos que rebasan el LMP (límite máximo permisible) de P y se clasifican como lago eutrófico.

### 4.2 Determinación de la cantidad de sustrato necesario para concentraciones de P en cada tipo de agua

A continuación, se describe el procedimiento para determinar las cantidades necesarias a aplicar de Phoslock<sup>®</sup>, HDC-Mg y sulfato de aluminio, para reducir la concentración de P en cada tipo de agua evaluada.

Para determinar la cantidad necesaria de Phoslock<sup>®</sup> a emplear, se consideró la dosis de aplicación de Phoslock/P- $\text{PO}_4$  recomendada por el fabricante (Meis et al. 2012; Afsar y Groves, 2009) de 100:1 (w/w). También se consideró solo el 5% de  $\text{La}^{3+}$  que se encuentra en cada g de Phoslock<sup>®</sup> ya que esta concentración es la que reaccionará con el  $\text{HPO}_4^{2-}$  (Davies, 2011). En la **Tabla 8** se muestra la

concentración necesaria de  $\text{La}^{3+}$  para reaccionar con  $\text{HPO}_4^{2-}$  en los tres tipos de agua.

La dosis aplicada de HDC-Mg se calculó de acuerdo a lo determinado por Yang et al., (2014) de 10 g de HDC-Mg por cada g de P; con esta dosis los autores obtuvieron una adsorción máxima del 96% de la concentración inicial de P en el agua. En la **Tabla 8** se muestra la cantidad necesaria de HDC-Mg para reaccionar con  $\text{HPO}_4^{2-}$  en los tres tipos de agua.

La dosis aplicada de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  se determinó de acuerdo a lo recomendado por Cooke et al., (2005) de 100 g de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  por cada g de P. James (2011) demostró que esta dosis fue suficiente para retener el P en un lago para volverlo mesotrófico. En la **Tabla 8** se muestra la cantidad necesaria de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  para reaccionar con  $\text{HPO}_4^{2-}$  en los tres tipos de agua.

**Tabla 8** Cantidad de sustrato necesario para retener P en los tres tipos de agua

	$[\text{HPO}_4^{2-}]$ (mg/l)	La en Phoslock (mg/l)	HDC-Mg (mg/l)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mg/l)
<b>Descarga porcina</b>	351	1755	3510	35100
<b>Descarga doméstica</b>	12	60	120	1200
<b>Agua eutroficada</b>	0.3	1.5	3	30

#### 4.3 Obtención de intervalos de pH y Eh eficientes de cada método para la retención de P en tres tipos de agua

Los intervalos de pH y Eh eficientes de cada método se determinaron mediante las aplicaciones disponibles del software hidrogeoquímico Geochemist's Workbench (GWB) versión 11.0.6. GWB es un software interactivo con un conjunto de herramientas integradas para resolver problemas de hidrogeoquímica. Se destaca de otros paquetes de modelación geoquímica por su interfaz de usuario amigable.

GWB fue desarrollado por el Departamento de Geología de la Universidad de Illinois en 1978. Actualmente está comercializado por "Aqueous Solutions LLC" (<http://www.gwb.com/>).

El software permite una rápida evaluación de los problemas comúnmente encontrados en el modelado geoquímico: balance de reacciones, especiación en soluciones acuosa, modelos de interacción agua-roca y mezcla de fluidos en condiciones de "modelo discontinuo" (Bethke 2008). GWB además puede utilizarse para calcular diagramas de estabilidad y estados de equilibrio de las aguas naturales, rastrear los procesos de reacción y modelar el transporte reactivo. GWB utiliza una base de datos termodinámicos con constantes de equilibrio (compilados de 0 a 300 °C) para un amplio rango de reacciones para la formación de sólidos y soluciones acuosas.

#### 4.3.1 Desarrollo de diagramas Eh-pH

En un diagrama de Eh-pH se muestran las posibles fases estables (de equilibrio) en un sistema, representando las especies acuosas dominantes y las fases sólidas estables. Se realizaron diagramas de Eh-pH con la composición de cada tipo de agua en estudio, para establecer los rangos de Eh y pH donde los métodos de retención son más eficientes de acuerdo al equilibrio químico.

Para la construcción de los diagramas Eh-pH se utilizó la función *Act2* de GWB. Esta función permite seleccionar un ion de interés para obtener su especiación en un rango determinado de pH y Eh con la presencia de otros iones. Se utilizó  $\text{HPO}_4^{2-}$  (fósforo),  $\text{La}^{3+}$  (Phoslock®),  $\text{Mg}^{2+}$  (HDC-Mg),  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (oxigenación),  $\text{NH}_4^+$  (formación de estruvita) y  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ).

Primero se realizó la especiación de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en los tres tipos de agua sin la aplicación de algún tratamiento para conocer cuáles son los minerales y soluciones acuosas que se forman con P (**Figura 4**). Posteriormente se construyó el diagrama Eh-pH con la especiación de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en los tres tipos de agua con el ion activo de cada método aplicado al agua para la retención de P (**Figura 5**). Esto nos permitió indagar si existe o no una reacción y el intervalo de Eh y pH donde el

$\text{HPO}_4^{2-}$  es más afín al ion del método aplicado. Por último, se desarrollaron los diagramas Eh-pH con la especiación del ion activo de cada método para observar el intervalo de Eh y pH donde el ion es afín a reaccionar con el  $\text{HPO}_4^{2-}$  formando minerales con P (**Figura 6**).

Act2 Student Edition : HPO4-La-DP-New4.ac2 - C:\Users\ahansenaux8\Dropbox\Eh-pH\Tesis

File Edit Run Config Plot View Help

**Basis** Command Results Plot

diagram species

HPO4--  $\updownarrow$  -3.176 log activity

on axes

H+  $\updownarrow$  on x axis

pH from 5.0 to 10.0 increment 0.5

e-  $\updownarrow$  O2(aq) on y axis

Eh from -0.4 to 0.3 increment 0.1

in the presence of

H2O	1.0	activity	solvent
Fe+++ $\updownarrow$ Fe++	-6.492	log activity	
Cl- $\updownarrow$	-1.568	log activity	
SO4-- $\updownarrow$	-3.373	log activity	
HCO3- $\updownarrow$	-1.205	log activity	
Ca++ $\updownarrow$	-3.401	log activity	
Mg++ $\updownarrow$	-3.226	log activity	
Na+ $\updownarrow$	-1.609	log activity	
K+ $\updownarrow$	-1.331	log activity	
Acetate- $\updownarrow$	-1.74	log activity	
NH4+ $\updownarrow$	-1.284	log activity	
NO3- $\updownarrow$	-3.579	log activity	
temperature	25.0	C	
pressure	1.0	atm	

add delete

**Figura 4** Hoja de entrada a modelo de especiación de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en agua sin aplicación de método de retención de P para la construcción del diagrama Eh-pH

La función de Act2 requiere introducir las concentraciones de los iones en solución como actividad química. Esta conversión se realizó mediante la función Spec8 de GWB. Esta conversión se encuentra en Anexo 1. Una consideración que se realizó en el modelo fue la conversión de DQO a concentración de acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )

debido a que el modelo no permite que se ingrese de esa forma. Esta conversión se encuentra en Anexo 2. Una parte fundamental en la construcción de los diagramas Eh-pH es la elección de la base de datos termodinámicos. Se utilizó la base de datos thermo.dat de GWB por ser una base de datos completa con todas las reacciones necesarias para observar la formación de minerales y soluciones acuosas de P con los otros iones.

Act2 Student Edition : HPO4-La-DP-New4.ac2 - C:\Users\ahansenaux8\Dropbox\Eh-pH\Tesis

File Edit Run Config Plot View Help

**Basis** Command Results Plot

diagram species

HPO4--  log activity

on axes

H+ on x axis

pH from 5.0 to 10.0 increment 0.5

e- O2(aq) on y axis

Eh from -0.4 to 0.3 increment 0.1

in the presence of

H2O	<input type="text" value="1.0"/>	activity	solvent
Fe+++ <input type="checkbox"/> Fe++	<input type="text" value="-6.492"/>	log activity	
Cl- <input type="checkbox"/>	<input type="text" value="-1.568"/>	log activity	
SO4-- <input type="checkbox"/>	<input type="text" value="-3.373"/>	log activity	
HCO3- <input type="checkbox"/>	<input type="text" value="-1.205"/>	log activity	
Ca++ <input type="checkbox"/>	<input type="text" value="-3.401"/>	log activity	
Mg++ <input type="checkbox"/>	<input type="text" value="-3.226"/>	log activity	
Na+ <input type="checkbox"/>	<input type="text" value="-1.609"/>	log activity	
K+ <input type="checkbox"/>	<input type="text" value="-1.331"/>	log activity	
Acetate- <input type="checkbox"/>	<input type="text" value="-1.74"/>	log activity	
NH4+ <input type="checkbox"/>	<input type="text" value="-1.284"/>	log activity	
NO3- <input type="checkbox"/>	<input type="text" value="-3.579"/>	log activity	
La+++ <input type="checkbox"/>	<input type="text" value="-2.54"/>	log activity	
temperature	<input type="text" value="25.0"/>	C	
pressure	<input type="text" value="1.0"/>	atm	

add delete

**Figura 5** Hoja de entrada a modelo de especiación de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en agua con la aplicación de método de retención de P para construcción del diagrama Eh-pH

Act2 Student Edition : HPO4-La-DP-New4.ac2 - C:\Users\ahhansenaux8\Dropbox\Eh-pH\Tesis

File Edit Run Config Plot View Help

**Basis** **Command** **Results** **Plot**

diagram species

La<sup>+++</sup>  -2.54 log activity

on axes

H<sup>+</sup>  on x axis  
 pH from 5.0 to 10.0 increment 0.5

e<sup>-</sup>  O<sub>2</sub>(aq) on y axis  
 Eh from -0.4 to 0.3 increment 0.1

in the presence of

H <sub>2</sub> O	1.0	activity	solvent
Fe <sup>+++</sup> <input type="checkbox"/> Fe <sup>++</sup>	-6.492	log activity	
Cl <sup>-</sup> <input type="checkbox"/>	-1.568	log activity	
SO <sub>4</sub> <sup>--</sup> <input type="checkbox"/>	-3.373	log activity	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> <input type="checkbox"/>	-1.205	log activity	
Ca <sup>++</sup> <input type="checkbox"/>	-3.401	log activity	
Mg <sup>++</sup> <input type="checkbox"/>	-3.226	log activity	
Na <sup>+</sup> <input type="checkbox"/>	-1.609	log activity	
K <sup>+</sup> <input type="checkbox"/>	-1.331	log activity	
Acetate <sup>-</sup> <input type="checkbox"/>	-1.74	log activity	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> <input type="checkbox"/>	-1.284	log activity	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> <input type="checkbox"/>	-3.579	log activity	
HPO <sub>4</sub> <sup>--</sup> <input type="checkbox"/>	-3.176	log activity	
temperature	25.0	C	
pressure	1.0	atm	

add delete

**Figura 6** Hoja de entrada a modelo de especiación del ion activo del método de retención de P en agua para construcción del diagrama Eh-pH

#### 4.3.2 Modelación de sorción de P

El mecanismo que emplean los métodos Phoslock<sup>®</sup>, HDC-Mg y oxigenación para retener el P es la sorción. Se realizó la modelación para Eh reducido y oxidado y a un rango de pH de 5 a 10 y utilizando las concentraciones promedio de los iones en los tres tipos de agua. GWB permite modelar la sorción de iones en una

solución en superficies de minerales mediante la función *React*. Una parte esencial en esta modelación es la base de datos de la sorción de superficies y las reacciones de los iones capaces o que puedan ser adsorbidos con sus constantes de sorción.

Para modelar la sorción de P en Phoslock® se consideró una superficie de La<sup>3+</sup> con área superficial de 153.3 m<sup>2</sup>/g y una capacidad de sorción de 107.52 mg/g de P (Xie et al., 2014). Se elaboró una base de datos con reacciones de sorción de La y los iones presentes en los tres tipos de agua que compiten con P por los sitios de sorción (**Tabla 9**).

**Tabla 9** Reacciones de sorción de iones en superficie de Lantano

Reacción	Log K
$>La^{2+} + HPO_4^{2-} = >La(HPO_4)$	5.10
$>La^{2+} + Cl^- = >LaCl^+$	-0.31
$>La^{2+} + HCO_3^- = >LaHCO_3^+$	3.20
$>La^{2+} + NO_3^- = >LaNO_3^+$	0.58
$>La^{2+} + H_2O = >LaO + 2H^+$	-18.17
$>La^{2+} + 2H_2O = >LaO_2 + 4H^+$	-40.80
$>La^{2+} + H_2O = >LaOH + H^+$	8.63
$>La^{2+} + SO_4^{2-} = >LaSO_4$	3.72

Para realizar la modelación del intercambio iónico que ocurre entre el HDC-Mg y P se elaboró una base de datos de sorción en superficies de MgCO<sub>3</sub> con área superficial de 104 m<sup>2</sup>/g y capacidad de sorción de 97.8 mg/g de P. Se realizó una base de datos de sorción en superficies con reacciones de Mg y los iones presentes en cada uno de los tres tipos de agua que compiten por sitios de sorción con P (**Tabla 10**).

**Tabla 10** Reacciones de sorción de iones en superficie de  $\text{MgCO}_3$ 

Reacción	Log K
$>\text{MgCO}_3^- + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ = >\text{Mg}(\text{HPO}_4) + \text{HCO}_3^-$	5.82
$>\text{MgCO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+ = >\text{MgCl} + \text{HCO}_3^-$	-21.80
$>\text{MgCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ = >\text{MgSO}_4^- + \text{HCO}_3^-$	-4.89

El método de oxigenación controla el P al oxidar el  $\text{Fe}^{2+}$  en el agua a  $\text{Fe}^{3+}$  para formar los minerales oxi-hidróxidos que adsorben el P en el agua. Se utilizó la base de datos de superficie de sorción de  $\text{FeOOH}$  de GWB para realizar la modelación. Se utilizó el área superficial de  $600 \text{ m}^2/\text{g}$  con capacidad de sorción de  $97.8 \text{ mg/g}$  de P en minerales de goethita (**Tabla 11**).

**Tabla 11** Reacciones de sorción de iones en superficie de  $\text{FeOOH}$ 

Reacción	Log K
$>\text{FeOH} = >\text{FeO}^- + \text{H}^+$	-8.93
$>\text{FeOH} + 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = >\text{FeHPO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	25.39
$>\text{FeOH} + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = >\text{FePO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	17.72
$>\text{FeOH} + \text{Ca}^{2+} = >\text{FeOCa}^+ + \text{H}^+$	-5.85

#### 4.4 Desarrollo de la estrategia de selección de los métodos más adecuados

Se desarrolló una estrategia para la selección de los métodos más adecuados para cada tipo de agua analizado utilizando los intervalos de pH y Eh donde cada método es más eficiente en la retención de P.

Los diagramas Eh-pH sirvieron para obtener los intervalos de Eh y pH de los métodos que retienen el P al formar sólidos que precipitan al reaccionar con  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Las gráficas obtenidas en la modelación de sorción se utilizaron para obtener los intervalos de Eh y pH de los métodos que retienen P en su superficie.

Con los valores obtenidos de los dos tipos de modelación se pudo describir y analizar cuales métodos eran los más eficientes para cada tipo de agua.

Para poder desarrollar una estrategia de selección de métodos de acuerdo a la concentración de P en cada tipo de agua, el estado redox y pH se correlacionaron los intervalos con los métodos. Se establecieron 2 intervalos de pH que se obtienen de los métodos y los intervalos de Eh se clasificaron como reducido (-200mv) y oxidado (200mV). Con los intervalos establecidos se presentó la estrategia en forma de un algoritmo de tipo diagrama de flujo.

## 5. Resultados y discusión

En este apartado se presentan y se discuten los resultados de la recopilación de información reportada sobre la composición de los tres tipos de agua y los resultados de la modelación hidrogeoquímica.

### 5.1 Caracterización de tipos de agua por recopilación de datos reportados en la literatura

La composición promedio y desviación estándar de la información reportada en la literatura sobre descargas porcina, doméstica y cuerpo de agua eutroficado se presenta en la **Tabla 12**, incluyendo iones  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  así como  $\text{Fe}_{\text{Tot}}$ , pH, Eh y DQO para los tres tipos de agua.

Se observa, que la descarga porcina tiene un promedio de 351mg/L de P como  $\text{HPO}_4^{2-}$  demostrando que es una de las industrias que más contribuye a la alta concentración de P en los cuerpos de agua. Este promedio se obtuvo para agua descargada después del proceso de biodigestión, donde pH y Eh promedio eran de 8.3 y -250mV, respectivamente. La descarga doméstica presenta una concentración promedio de P como  $\text{HPO}_4^{2-}$  de 12 mg/L. Este promedio se obtuvo para agua doméstica cruda, donde se presentan promedios de pH y Eh de 7.5 y -315mV, respectivamente. Para agua en lagos eutroficados se obtuvo un promedio de P como  $\text{HPO}_4^{2-}$  de 0.3 mg/L. También se obtuvieron pH promedio de 8.4 y Eh promedio, de -209mV.

Estos parámetros fueron los principales a considerar en cada tipo de agua para correlacionar con los rangos eficientes, que se obtengan de cada método evaluado de retención de fósforo en el agua (adsorción, intercambio iónico, oxigenación, coagulación-floculación y precipitación química).

Otros parámetros que se consideraron fueron DQO (medida de la capacidad del agua para consumir oxígeno) y concentración de iones mayores, para evaluar la influencia que tienen en la retención de P. La concentración promedio de DQO en descarga porcina, es de 4663 mg/l, en descarga doméstica, de 328 mg/l y de cuerpo de agua eutroficada, donde es de 30 mg/l.

Tabla 12 Resultados de caracterización de los tres tipos de agua mediante recopilación de literatura

Parámetro (mg/L) excepto donde se indica otra unidad	Descarga porcina		Descarga doméstica		Cuerpo de agua eutroficado	
	Prom. ± Desv. Est. (n)	Ref.	Prom. ± Desv. Est (n)	Ref.	Prom. ± Desv. Est (n)	Ref.
pH	8.3 ± 0.4 (5)	1,2,3,5,12	7.5 ± 0.1 (3)	6,9	8.4 ± 0.7 (5)	8,10
Eh (mV)	-250	15	-318	15	-206	13
Nitrato	23 ± 20 (3)	5,11,12	5 ± 6 (3)	6,7,9	0.3 ± 0.2 (5)	8,10
Amonio	1,344 ± 134 (5)	1,2,3,4,5	15 ± 8 (3)	6,7	0.1 ± 0.1 (4)	8
Ortofosfato	351 ± 174 (5)	2,4,11,12,15	12 ± 9 (3)	7,9	0.3 ± 0.3 (4)	8,10
Cloruro	1,355 ± 167 (3)	5,14	87 ± 38 (3)	7,9	58 ± 17 (3)	10,13
Sulfato	182 ± 256 (3)	1,14	35	7	36 ± 4 (3)	10,13
Carbonato	5,590 ± 112 (3)	3	75 ± 11 (3)	7	68 ± 8 (3)	10,13
Calcio	91 ± 54 (3)	5,14	37 ± 7 (3)	7,9	33 ± 19 (3)	10,13
Magnesio	72 ± 18 (3)	5,14	29 ± 31 (3)	7,9	34 ± 0.6 (3)	10,13
Sodio	831 ± 693 (3)	5,14	22 ± 0.8 (3)	7,9	6 ± 4 (3)	10,13
Potasio	2,585 ± 253 (3)	2,5	8 ± 1 (3)	7,9	9 ± 1 (3)	10,13
Hierro total	31 ± 1 (3)	5,14	12 ± 4 (3)	7,9	5 ± 2 (3)	10,13
DQO	4663 ± 300 (5)	1,2,3,4,5	328 ± 27 (3)	6,7	30 ± 22 (4)	8

<sup>1</sup>Martin (2003) <sup>2</sup>Cheng et al. (2004) <sup>3</sup>Rodríguez y Lomas (2002) <sup>4</sup>Ra et al. (2000) <sup>5</sup>Meers et al. (2006) <sup>6</sup>Semayun et al. (2015) <sup>7</sup>Metcalf y Eddy (2013) <sup>8</sup>SEMARNAT (2013) <sup>9</sup>Thapliyal et al. (2011) <sup>10</sup>Chappuis et al. (2014) <sup>11</sup>Ga et al. (2009) <sup>12</sup>Kishida et al. (2003) <sup>13</sup>Isaac et al. (2008) <sup>14</sup>Ye et al. (2011) <sup>15</sup>Geochemist's Workbench (2013)

Los iones mayores incluyen  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Estos iones influyen en la fuerza iónica del agua. Asimismo, por tener carga negativa los aniones pueden competir con  $\text{HPO}_4^{2-}$  por sitios de sorción y formación de precipitados. Por su parte, los cationes, por tener carga positiva, pueden competir con los iones activos de cada método. Los balances de cargas de los iones, arrojaron porcentajes de error aceptables para los tres tipos de agua.

Se utilizaron estas concentraciones promedio de los diferentes tipos de agua para desarrollar los diagramas Eh-pH para los métodos evaluados de retención de P y para modelar la sorción, para los casos de adsorción, intercambio iónico y oxigenación.

## 5.2 Adsorción con Phoslock®

Para obtener los intervalos de Eh y pH donde Phoslock® sorbe P con mayor eficiencia en los diferentes tipos de agua, en la **Figura 7** se presentan las variaciones de P en función de Eh y pH en agua sin tratamiento de retención de P y de P y La en agua tratada con Phoslock®, y de P sorbido en Phoslock®, en función de pH para agua oxidada (200mV) y agua reducida (-200mV).

La especiación de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en descarga porcina sin tratamiento (**Figura 7:a**) sugiere, que se forma hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ ) entre pH 6.5 y 10 en todo el intervalo de Eh; en descarga doméstica, la precipitación ocurre a partir de pH 7 (**Figura 7:b**) y en agua eutrofizada, a partir de pH 8.8 (**Figura 7:c**). Se ha reportado la formación de este mineral para retención de P en descargas; sin embargo, se requiere de elevados pH para que en realidad se precipite (Rittman et al., 2011).

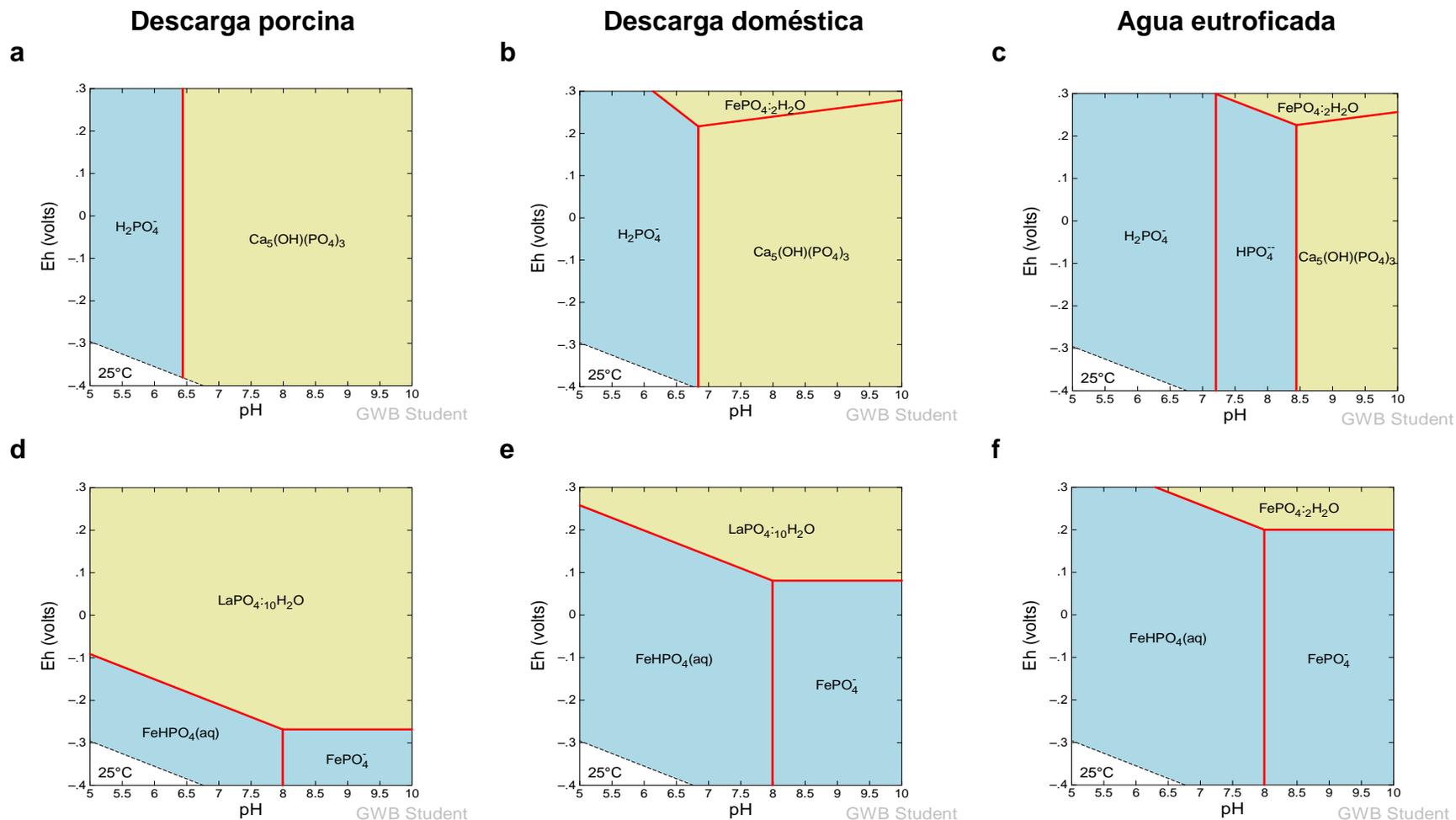
Agregando Phoslock® a descarga porcina, se observa la formación del mineral Rhodofano ( $\text{LaPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) entre pH 5 y 10 y en todo el intervalo de Eh, mientras que en descarga doméstica, este mineral se forma entre pH 5 y 10 y sólo en ambiente oxidado, mientras que predomina la formación de Strengita ( $\text{FePO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) en agua eutrofizada (**Figuras 7:d-f**). Se forman también los complejos disueltos de P con Fe:  $\text{FeHPO}_4$  y  $\text{FePO}_4^-$  y se observa que las

relaciones  $\text{HPO}_4:\text{Fe}$  influye en su formación. Mientras que en descarga porcina existe una relación 1:0.15 de P- $\text{HPO}_4:\text{Fe}$ , en descarga doméstica ésta relación es de 1:1.72 y en agua eutroficada, de 1:6.59, mostrando que cuando es mayor la concentración de Fe, P no precipita como  $\text{LaPO}_4:10\text{H}_2\text{O}$  sino forma complejos disueltos y precipita con Fe. Esto indica la importancia que este metal tiene en la eficiencia de Phoslock® en la retención de P.

En las **Figuras 7:g-i** se muestra la especiación de  $\text{La}^{3+}$  en los tres tipos de agua. Las gráficas Eh-pH de  $\text{La}^{3+}$  son idénticas para los tres tipos de agua, demostrando que La es afín a formar sólidos con  $\text{HPO}_4^{2-}$ , formando  $\text{LaPO}_4:10\text{H}_2\text{O}$  en todo el intervalo de Eh y pH entre 5 y 10.

La modelación de la sorción de P en una superficie que tiene intercambiado iónicamente  $\text{La}^{3+}$ , en descarga porcina se obtuvo hasta 50% de adsorción de  $\text{HPO}_4^{2-}$  entre pH 6 y 9.8 en ambiente oxidado y 20% de adsorción entre pH 7.8 y 8.9 en ambiente reducido. En descarga doméstica y agua eutroficada no se observó adsorción de P en ambiente reducido. En ambientes oxidados se adsorbió hasta 60% de  $\text{HPO}_4^{2-}$  entre pH de 6 y 8.2 en descarga doméstica, mientras que en el agua eutroficada se adsorbió 82% de  $\text{HPO}_4^{2-}$  entre pH 6.5 y 8.2 (**Figuras 7:j-l**).

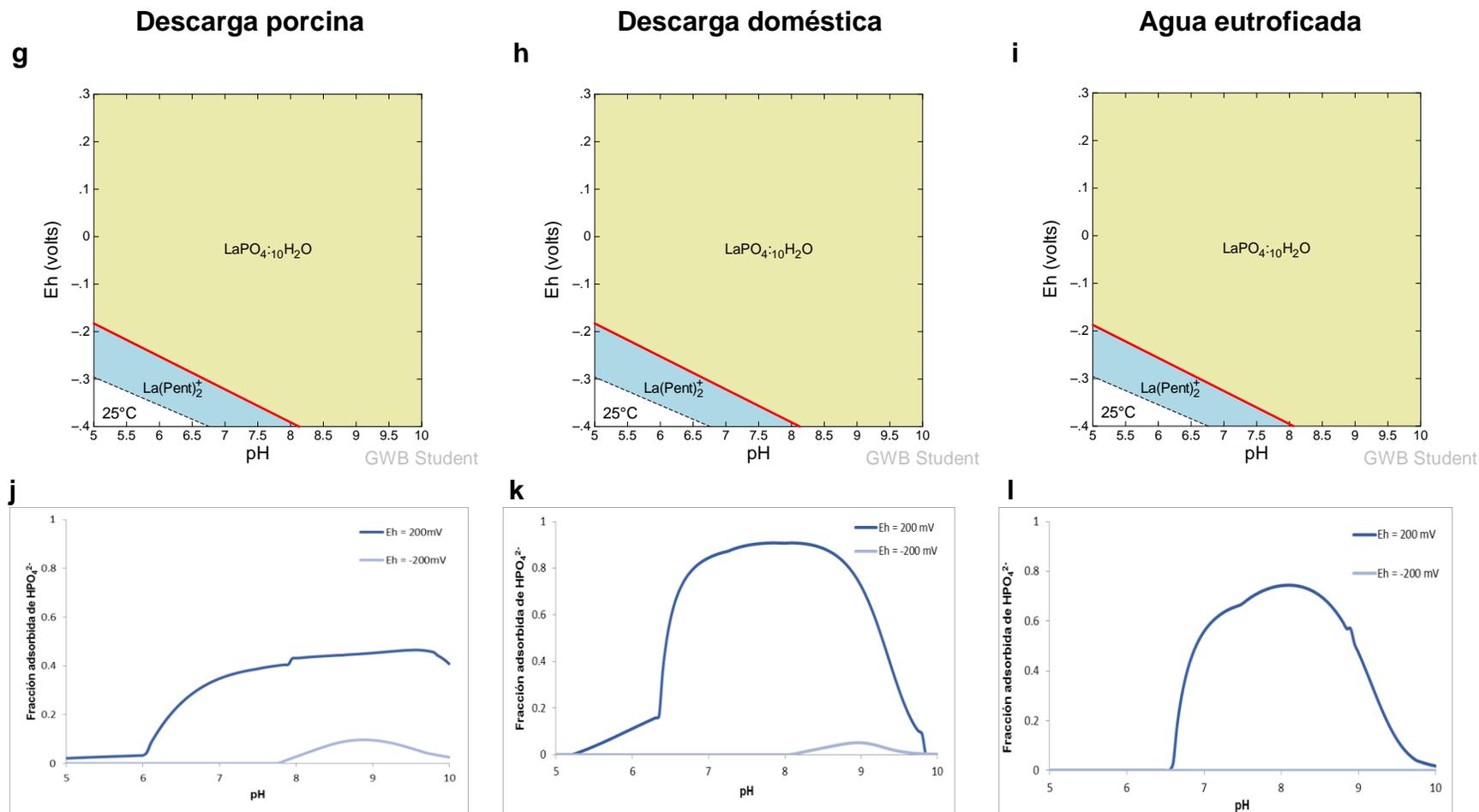
Los resultados obtenidos sugieren, que la sorción sólo ocurre en ambientes oxidados mientras que la formación del mineral Rhabdofano ( $\text{LaPO}_4:10\text{H}_2\text{O}$ ) ocurre en ambientes tanto oxidados como reducidos, debido a que desde que se precipite el La con el fosfato este no se disuelve fácilmente y lo mantiene retenido y en adsorción el enlace covalente no permite que se libere el P. Phoslock® tiene como ventaja de que su eficiencia no disminuye con respecto al potencial redox ya que aumenta la concentración de OD (oxígeno disuelto) después del proceso de retención de P y actividad microbiana (Yamada-Ferraz et al., 2015).



**Figura 7.** Evaluación de Phoslock® para retención de P en tres diferentes tipos de agua

Composición de los tipos de agua en **Tabla 12**

**a – c** Especiación de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en agua sin tratamiento; **d - f** Especiación de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en agua con tratamiento



**Figura 7 cont.** Evaluación de Phoslock® para retención de P en tres diferentes tipos de agua

Composición de los tipos de agua en **Tabla 12**

**g – i** Especiación de  $\text{La}^{3+}$  en cada tipo de agua; **j – l** Modelación de sorción de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en superficie de  $\text{La}^{3+}$

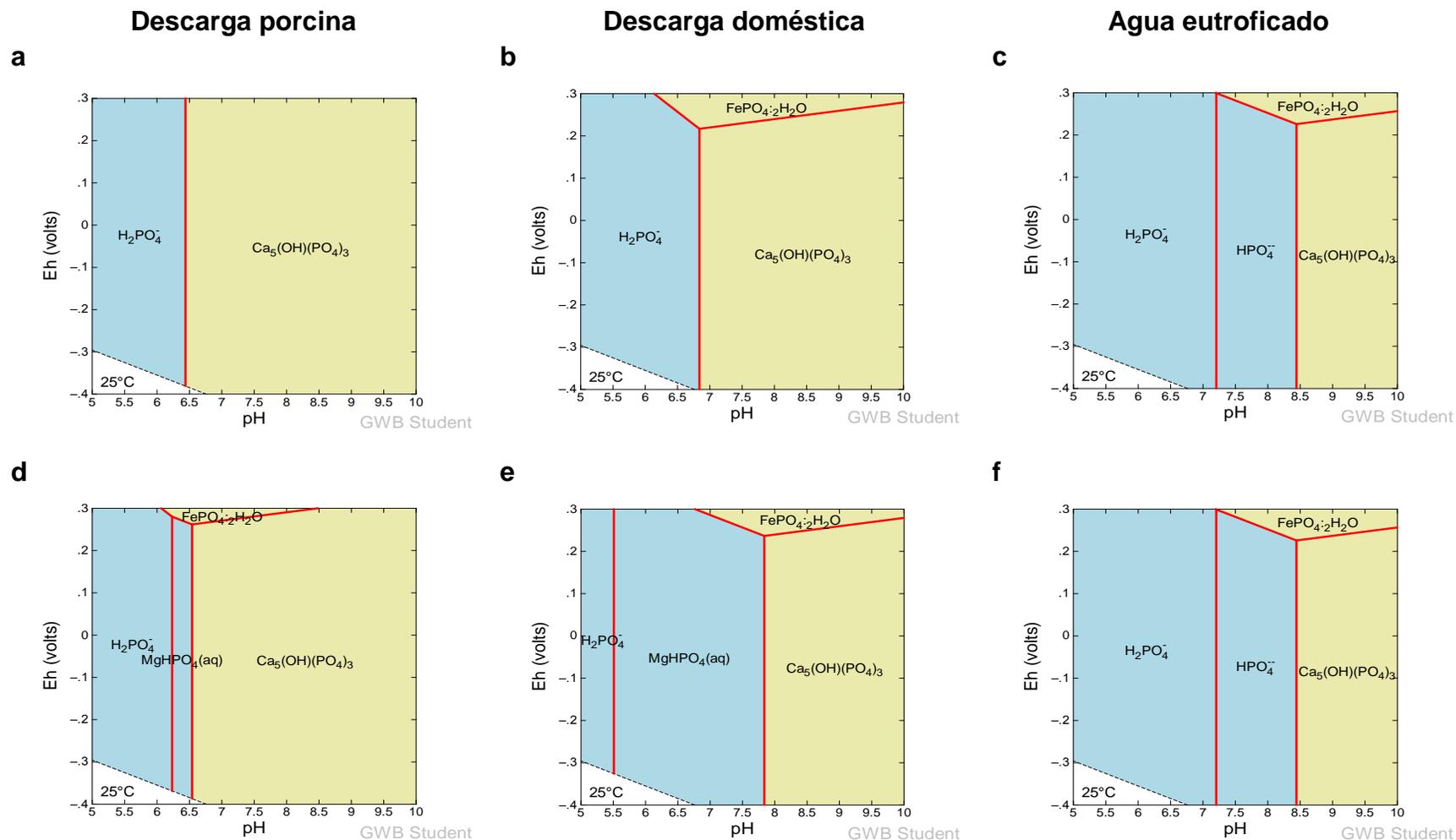
### 5.3 Intercambio iónico con hidrotalcita de Mg

Para obtener los intervalos de Eh y pH donde la hidrotalcita de Mg (HDC-Mg) intercambia P con mayor eficiencia en los diferentes tipos de agua, en la **Figura 8** se presentan las variaciones de P en función de Eh y pH en agua sin tratamiento de retención de P y de P y Mg en agua tratada con HDC-Mg, y de P intercambiado en HDC-Mg, en función de pH para agua oxidada (200 mV) y agua reducida (-200 mV).

La especiación de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en descarga porcina, descarga doméstica y en agua eutrofizada sin tratamiento (**Figura 8:a-c**) se describen y discuten en la sección 5.2.

Agregando HDC-Mg se muestra la especiación del  $\text{HPO}_4^{2-}$  con presencia de  $\text{Mg}^{2+}$  para los tres tipos de agua. Se busca identificar los minerales que se formen de Mg y P, sin embargo, predomina la formación de minerales de Ca y P mostrando que la cantidad de Mg agregado al agua de la HDC no es suficiente para controlar el P mediante precipitación. En la descarga porcina se forma  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$  entre pH 6.5 y 10 y entre pH 6.2 y 6.5 se forma la solución acuosa de  $\text{MgHPO}_4$  (**Figura 8:d**). En la descarga doméstica se obtiene la solución de  $\text{MgHPO}_4$  desde pH 5.5 a 7.9 y  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$  de 7.9 a 10 (**Figuras 8:e**). En el agua eutrofizada se forma  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$  arriba de pH 8.5 y no se forma soluciones con Mg (**Figuras 8:f**).

En las **Figuras 8:g-i** se grafica la especiación de la concentración necesaria de Mg en el HDC para cada tipo de agua. En la descarga porcina y doméstica se observa la formación del mineral  $\text{MgHPO}_4$  debajo del pH 5.5 y el mineral  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  de pH 5.5 a 10; mostrando que el Mg es más afín a formar minerales con Ca y  $\text{CO}_3$  que con P. En el agua eutrofizada se observa la formación del único sólido  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . Estos diagramas demuestran que no se puede esperar una formación de sólidos de Mg y P para controlar el P.



**Figura 8** Evaluación de HDC-Mg para la retención de P en tres diferentes tipos de agua

Composición de los tipos de agua en **Tabla 12**

**a – c** Especiación de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en agua sin tratamiento; **d - f** Especiación de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en agua con tratamiento

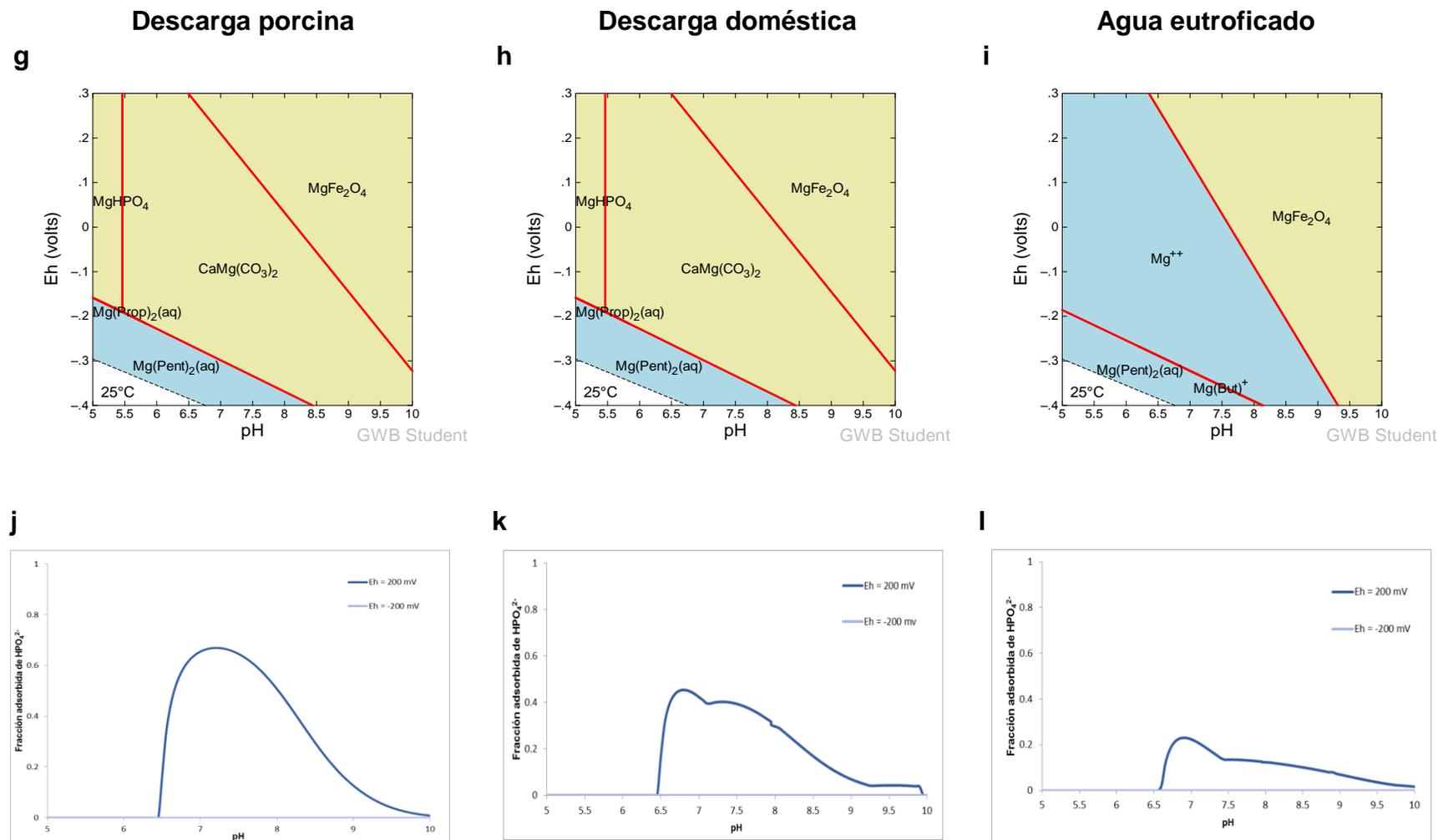


Figura 8 cont. Evaluación de HDC-Mg para la retención de P en tres diferentes tipos de agua

Composición de los tipos de agua en **Tabla 12**

**g – i** Especiación de  $Mg^{2+}$  en cada tipo de agua; **j – l** Modelación de sorción de  $HPO_4^{2-}$  en superficie de  $MgCO_3$

El mecanismo por el cual el HDC-Mg controla P es por la atracción del  $\text{HPO}_4^{2-}$  por los grupos  $\text{OH}^-$  superficiales e intercambio iónico en HDC-Mg, donde  $\text{HPO}_4^{2-}$  reemplaza  $\text{CO}_3^{2-}$  (Yang et al., 2014). En las **Figuras 8:j-l** se observa los resultados de la modelación de intercambio iónico de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en una superficie de  $\text{MgCO}_3$ .

En la descarga porcina se observa una sorción del 70% de la fracción inicial de  $\text{HPO}_4^{2-}$  entre pH 6.5 y 7.3; en la descarga doméstica se obtuvo una sorción del 50% de la fracción inicial de  $\text{HPO}_4^{2-}$  entre pH 6.5 y 7; en agua eutroficada se obtuvo una sorción del 20% de la fracción inicial de  $\text{HPO}_4^{2-}$  entre pH 6.5 y 7. Estos resultados muestran la eficiencia del HDC-Mg para retener P solo en descarga porcina. Se realizó la modelación para Eh 200 mV y -200mV, de los cuales solo se obtuvo una sorción en ambientes oxidados; mostrando la sorción en superficie de  $\text{MgCO}_3$ . Deng y Shi, (2015) observaron que la coexistencia los iones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  en el agua influye en la sorción de P por el HDC-Mg. Esto coincide con los sitios ocupados por la superficie modelados por estos iones a Eh reducido que no permiten el intercambio con P.

#### 5.4 Oxigenación

Para obtener los intervalos de Eh y pH donde oxigenación retiene con mayor eficiencia el P en los diferentes tipos de agua, en la **Figura 9** se presentan las variaciones de P en función de Eh y pH en agua sin tratamiento de retención de P y de P y Fe en agua tratada con oxigenación, y de P adsorbido en  $\text{FeOOH}$ , en función de pH para agua oxidada (200 mV) y agua reducida (-200 mV).

La especiación de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en descarga porcina, descarga doméstica y en agua eutroficada sin tratamiento (**Figura 9:a-c**) se describen y discuten en la sección 5.2.

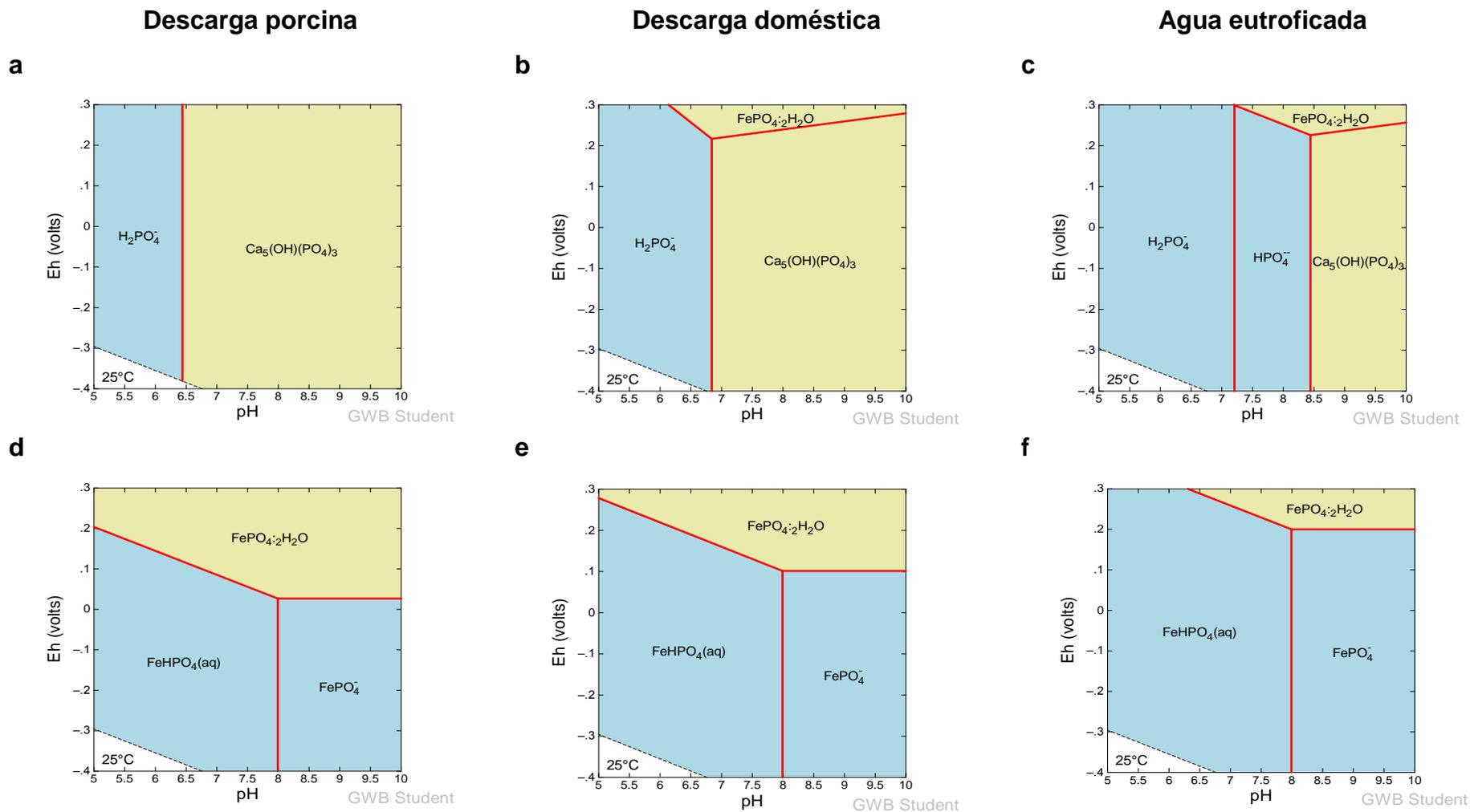
Las **Figuras 9:d-f** muestran la especiación del  $\text{HPO}_4^{2-}$  con la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  y los otros iones en los 3 tipos de agua. En la descarga porcina y doméstica se observa la formación del mineral strengita ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) entre pH 5 – 10 y solo en ambiente oxidado. En el cuerpo de agua eutroficado se obtuvo la formación del  $\text{FePO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  entre pH 6.5 – 10 y a Eh mayor de 200mV. Los compuestos

acuosos de  $\text{FeHPO}_4$  y  $\text{FePO}_4^-$  también se formaron en los 3 tipos de agua por la afinación que existe del P hacia el Fe.

En las **Figuras 9:g-i** se muestra la especiación de Fe en los tres tipos de agua. En la descarga porcina se observa la formación del mineral  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$  y  $\text{FeS}_2$ ; en la descarga doméstica y agua eutroficada se observa la formación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeS}_2$ . Esto demuestra que el Fe se oxida para formar minerales de óxidos de hierro y pirita, mostrando que está más afín a reaccionar con azufre (S).

En las **Figuras 9:j-l** se muestra la modelación de adsorción de P en una superficie de  $\text{FeOOH}$  en los tres tipos de agua para ambientes oxidados en un rango de pH 5 – 10. En la descarga porcina se obtuvo una adsorción del 95% de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en pH de 6.5 – 7.0 y en un ambiente neutro adsorbió el 95% entre pH 7.0 y 7.5. En la descarga doméstica se adsorbió el 95% de  $\text{HPO}_4^{2-}$  entre pH de 6 y 7.8 en ambiente oxidado y neutro mientras que en el agua eutroficada adsorbió el 90% de  $\text{HPO}_4^{2-}$  entre pH de 6.5 y 8.5 solo en ambiente oxidado y neutro.

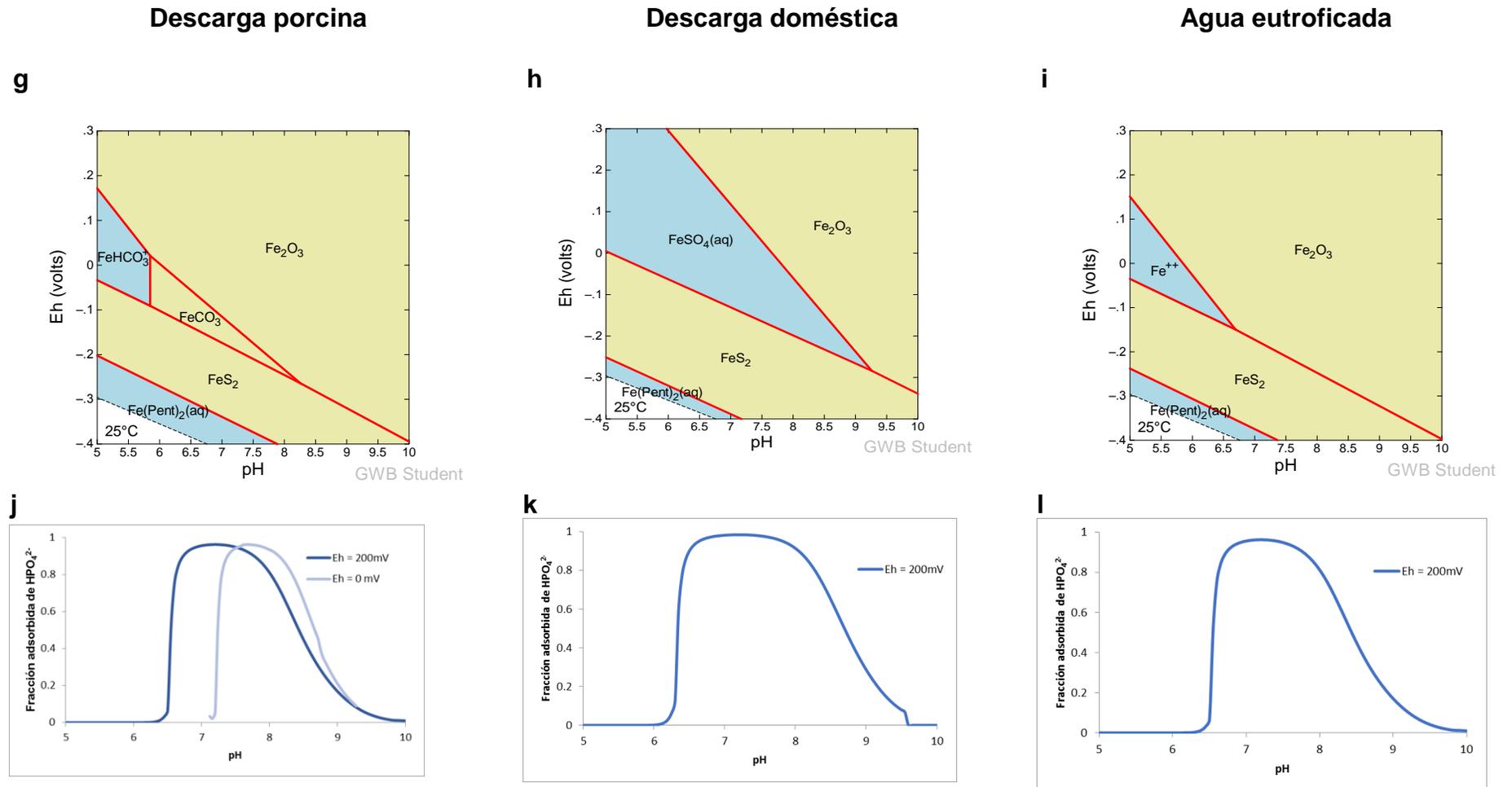
El método de oxigenación controla P al introducir oxígeno disuelto en el agua para mantener un ambiente oxidado e inhibir la liberación de hierro y manganeso, que mantienen P sorbido en la interfaz agua-sedimento (Gerling et al., 2014). Estos resultados sugieren que el método de oxigenación es el más eficiente para controlar P en agua eutroficada, seguido por Phoslock®.



**Figura 9** Evaluación de Oxigenación para la retención de P en tres diferentes tipos de agua

Composición de los tipos de agua en **Tabla 12**

**a – c** Especiación de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en agua sin tratamiento; **d - f** Especiación de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en agua con tratamiento



**Figura 9 cont.** Evaluación de Oxigenación para la retención de P en tres diferentes tipos de agua

Composición de los tipos de agua en **Tabla 12**

**g – i** Especiación de Fe en cada tipo de agua; **j – l** Modelación de sorción de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en superficie de  $\text{FeOOH}$

### 5.5 Precipitación como estruvita

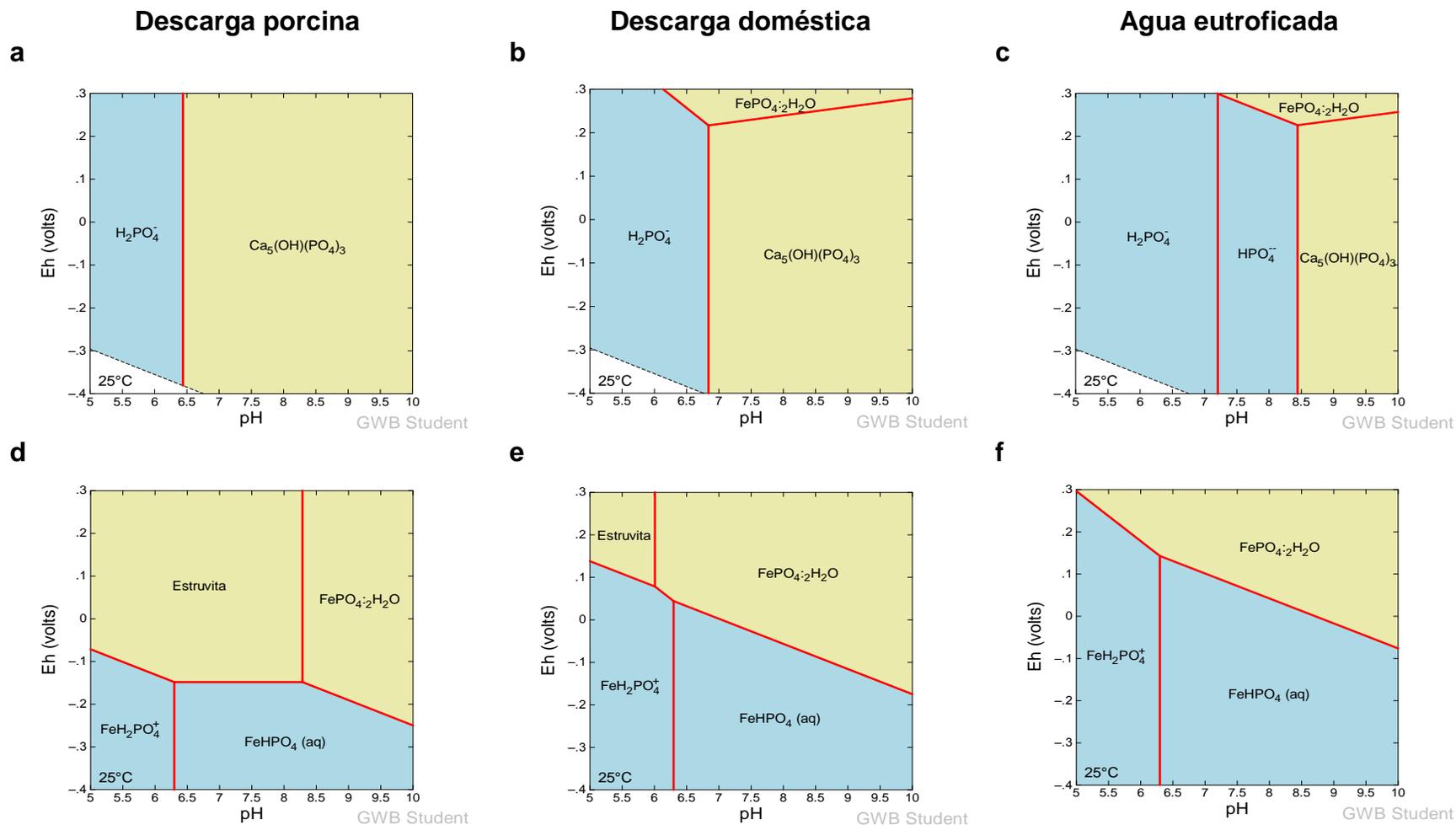
Para obtener los intervalos de Eh y pH donde la formación de estruvita retiene con mayor eficiencia el P en los diferentes tipos de agua, en la **Figura 10** se presentan las variaciones de P en función de Eh y pH en agua sin tratamiento de retención de P y de P y  $\text{NH}_4$  en agua tratada para la formación de estruvita.

La especiación de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en descarga porcina, descarga doméstica y en agua eutrofizada sin tratamiento (**Figura 10:a-c**) se describen y discuten en la sección 5.2.

Las **Figuras 10:d-f** nos muestra la especiación del  $\text{HPO}_4^{2-}$  en presencia del  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y los otros iones en los tres tipos de agua. En la descarga porcina se observa la formación del mineral estruvita en ambientes oxidados y entre pH de 5 y 8. En la descarga doméstica se observa la formación de estruvita en ambiente oxidado y entre pH 5 y 6. En el agua eutrofizada no se formó estruvita. Estos resultados muestran que el  $\text{HPO}_4^{2-}$  es más afín a formar minerales con Fe en los tres tipos de agua y no con estruvita.

En las **Figuras 10:g-i** se muestra la especiación de  $\text{NH}_4^+$  en los tres tipos de agua. En la descarga porcina se observa la formación de estruvita entre pH 5 y 10 y en ambientes oxidados y reducidos. En la descarga doméstica se observa la formación de estruvita arriba de pH 7.5 y en ambiente reducido, mientras que en el agua eutrofizado se observa la formación del mineral entre pH 5 y 10 solo en ambiente reducido.

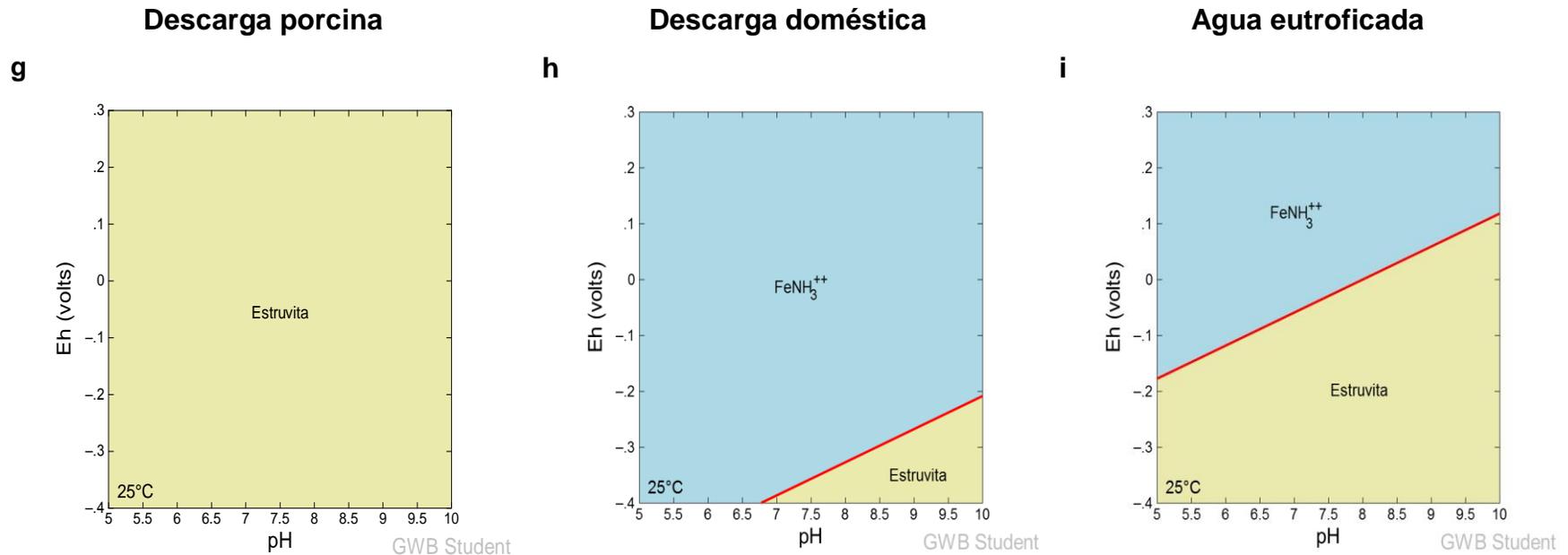
La precipitación de estruvita es un proceso efectivo para el control de P, ya que además elimina una parte de nitrógeno en forma de amonio (Perera et al., 2009). Sin embargo, la formación de este mineral es compleja porque influyen otros parámetros como pH, potencial redox y presencia de otros iones (Nelson et al., 2003). El diagrama Eh-pH de este proceso sugiere, que se puede controlar P en una descarga porcina donde se ve la formación en ambos ambientes.



**Figura 10** Evaluación de la formación de estruvita para la retención de P en tres diferentes tipos de agua

Composición de los tipos de agua en **Tabla 12**

**a – c** Especiación de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en agua sin tratamiento; **d - f** Especiación de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en agua con tratamiento



**Figura 10 cont.** Evaluación de la formación de estruvita para la retención de P en tres diferentes tipos de agua

Composición de los tipos de agua en **Tabla 12**

**g – i** Especiación de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en cada tipo de agua

## 5.6 Coagulación-floculación con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

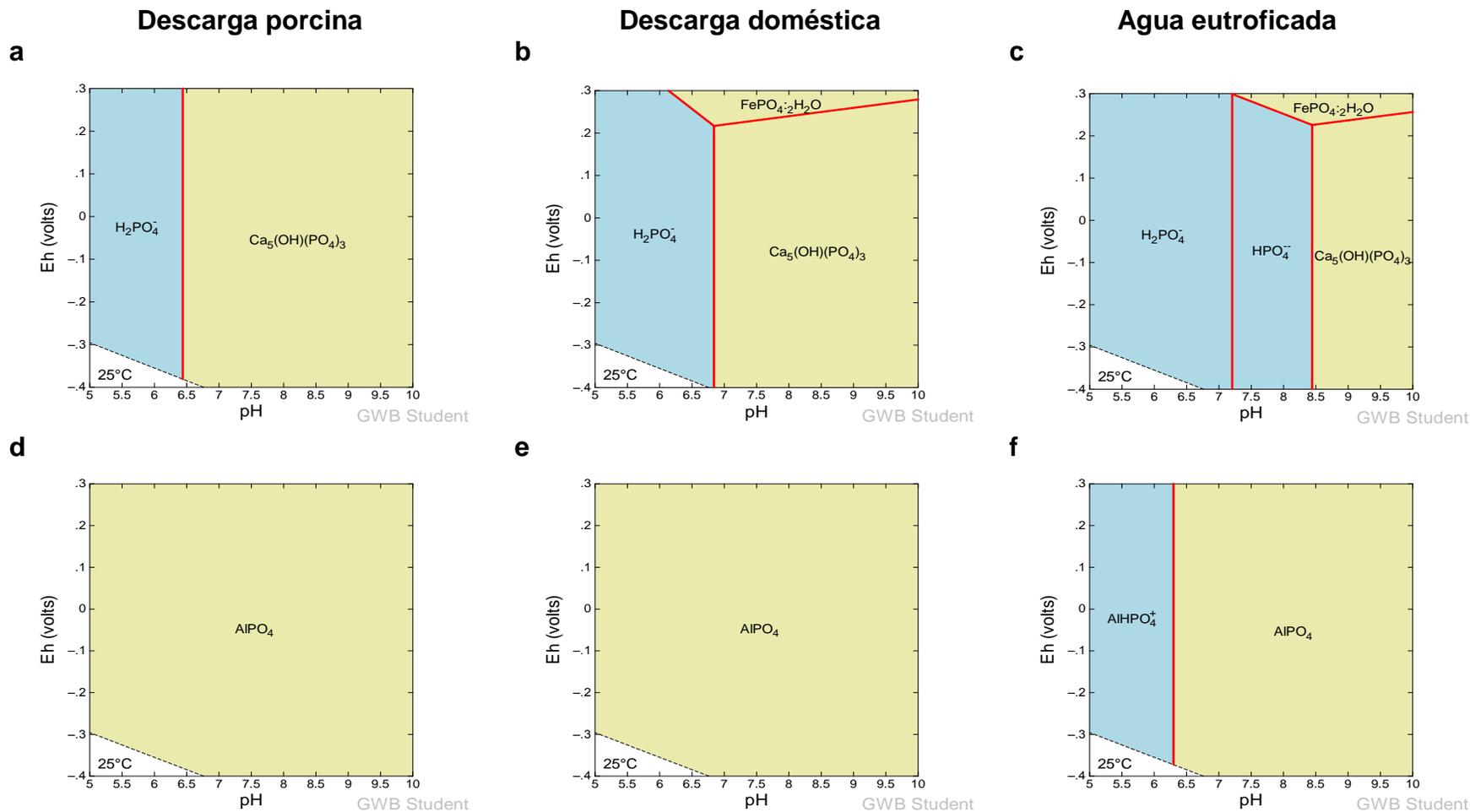
Para obtener los intervalos de Eh y pH donde  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  retiene con mayor eficiencia P en los diferentes tipos de agua, en la **Figura 11** se presentan las variaciones de P en función de Eh y pH en agua sin tratamiento de retención de P y de P y Al en agua tratada con  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

La especiación de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en descarga porcina, descarga doméstica y en agua eutrofizada sin tratamiento (**Figura 11:a-c**) se describen y discuten en la sección 5.2.

Las **Figuras 11:d-f** nos muestra la especiación del  $\text{HPO}_4^{2-}$  en presencia del  $\text{Al}^{3+}$  y los otros iones en los 3 tipos de agua. En la descarga porcina y doméstica se observa la formación del mineral  $\text{AlPO}_4$  en pH 5 – 10 y en ambos ambientes redox mientras que en el agua eutrofizado, se formó entre pH 6.5 -10 y en ambos ambientes redox.

En las **Figuras 11:g-i** se muestra la especiación de  $\text{Al}^{3+}$  en los tres tipos de agua. En la descarga porcina y agua eutrofizada se observa la formación del mineral  $\text{AlPO}_4$  abajo del pH 5.5 y el mineral  $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$  entre pH 5.5 y 9.8 en ambientes oxidados y reducidos. En la descarga doméstica se observa la formación del mineral  $\text{AlHO}_2$  y  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  mostrando que el  $\text{Al}^{3+}$  no tiene tanta afinidad por el  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

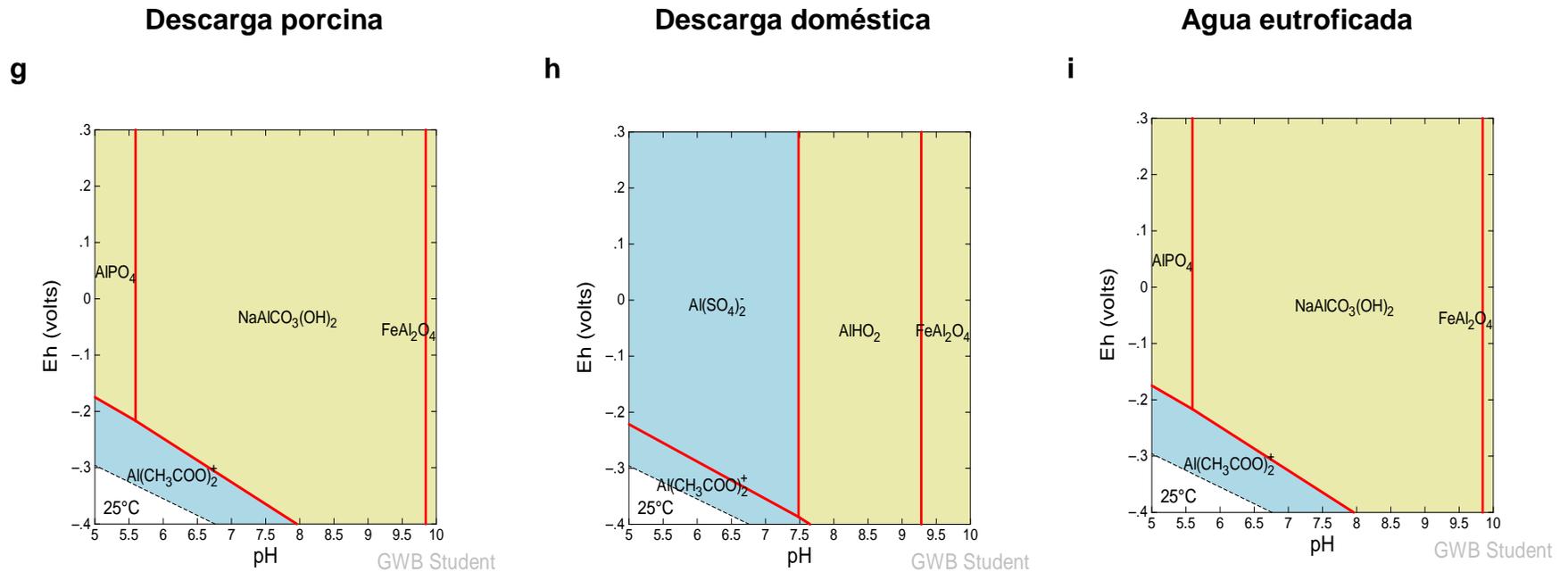
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  es un coagulante-floculante comúnmente utilizado para el control de P tanto en descargas como en cuerpos de agua eutrofizados (Cooke, 2005). Se disuelve en agua para formar iones de aluminio (Al), que se hidrolizan para formar  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , que es un flóculo con propiedades coagulantes, que permiten adsorber P y formar un precipitado de  $\text{AlPO}_4$  (Bratby, 2015). Los resultados de señalan, que se forma un precipitado en ambientes oxidados y reducidos; y el Al se disuelve a pH menor a 6.5 en agua eutrofizada, haciendo que este método sea ineficiente abajo de este pH, donde se libera Al tóxico al agua. Sin embargo el método muestra ser eficiente para su uso en descargas porcinas y descargas domésticas.



**Figura 11** Evaluación de sulfato de aluminio para la retención de P en tres diferentes tipos de agua

Composición de los tipos de agua en **Tabla 12**

**a – c** Especiación de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en agua sin tratamiento; **d - f** Especiación de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en agua con tratamiento



**Figura 11 cont.** Evaluación de sulfato de aluminio para la retención de P en tres diferentes tipos de agua

Composición de los tipos de agua en **Tabla 12**

**g – i** Especiación de  $\text{Al}^{2+}$  en cada tipo de agua

## 5.7 Descarga porcina

Se observa la modelación hidrogeoquímica de la retención de P en una descarga porcina utilizando los cinco procesos fisicoquímicos en la **Figura 12**.

En la **Figura 12:d** se observa la modelación de retención de P por sorción en una superficie de  $\text{La}^{3+}$ , donde se observa una sorción del 45% de la fracción inicial de P en  $\text{La}^{3+}$  en un ambiente oxidado y un sorción de 10% en un ambiente reducido. Phoslock® también se ha descrito que retiene el P mediante precipitación en superficie, en la **Figura 12:a** se observa la precipitación en forma del mineral rhabdofano ( $\text{LaPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) en ambientes oxidados y reducidos y entre pH 5 y 10.

El mecanismo por el cual el HDC-Mg controla P es por la atracción del  $\text{HPO}_4^{2-}$  por los grupos  $-\text{OH}^{2+}$  superficiales e intercambio iónico en HDC-Mg, donde  $\text{HPO}_4^{2-}$  reemplaza  $\text{CO}_3^{2-}$  (Yang et al., 2014). En la **Figura 12:b** se observa la formación del sólido  $\text{MgHPO}_4$  solo debajo del pH 5.5 mostrando que Mg favorece precipitar con Ca y  $\text{CO}_3$  en el rango de pH que se encuentra el agua. Se realizó la modelación de sorción en una superficie de  $\text{MgCO}_3$  buscando reemplazar el  $\text{CO}_3$  por el  $\text{HPO}_4^{2-}$  y se obtuvo una sorción del 70% de la fracción inicial de  $\text{HPO}_4^{2-}$  entre pH 6.5 y 7.3 (**Figura 12:d**); este resultado muestra la eficiencia del método para controlar P en una descarga porcina.

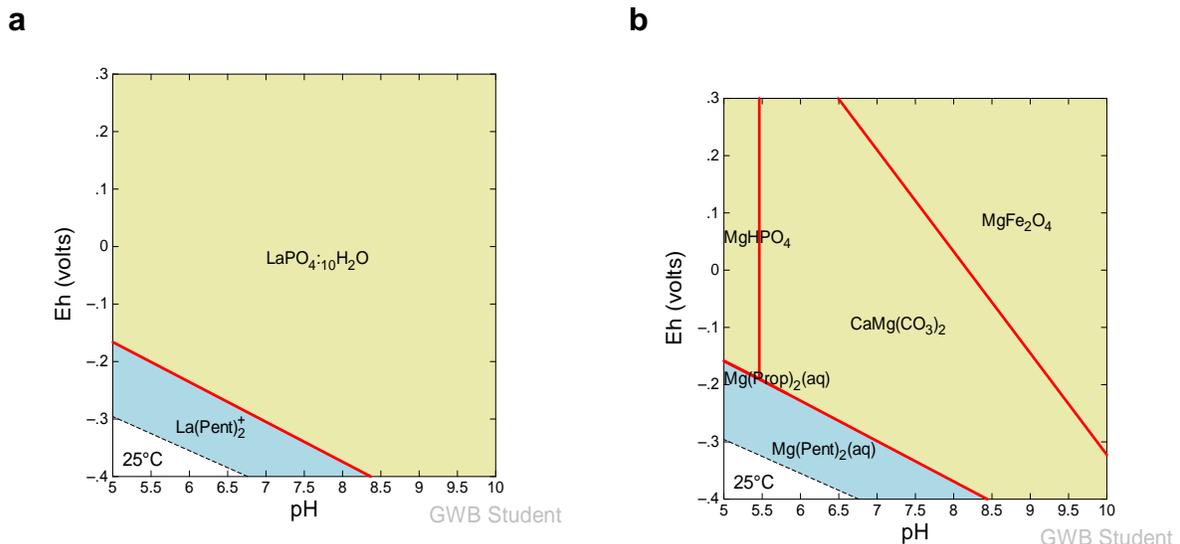
El método de oxigenación controla P al introducir oxígeno disuelto en el agua para mantener un ambiente oxidado e inhibir la liberación de hierro y manganeso, que mantienen al P sorbido en la interfaz agua-sedimento (Gerling et al., 2014). La **Figura 12:c** muestra la formación del mineral  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entre pH 5 y 10 en ambientes oxidados; la **Figura 12:d** muestra la sorción de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en la superficie de  $\text{FeOOH}$ , que sorbe 95% de la fracción inicial de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en Eh oxidado entre pH 6.2 y 7 y a Eh neutro entre pH 7 y 8. Este método demuestra ser eficiente para el control de P en una descarga porcina.

La precipitación de estruvita es un proceso efectivo para el control de P, ya que además elimina una parte de nitrógeno en forma de amonio (Perera et al., 2009).

El diagrama Eh-pH de este proceso (**Figura 12:e**) sugiere, que se puede controlar P en una descarga porcina mediante este proceso en ambientes oxidados y reducidos y entre pH 5 y 10.

Sulfato de aluminio es un coagulante-floculante comúnmente utilizado para el control de P tanto en descargas (Cooke, 2005). Se busca la formación del precipitado  $\text{AlPO}_4$  (Bratby, 2015). Nuestros resultados señalan, que se forma este precipitado en ambientes tanto oxidados como reducidos (**Figura 12:f**) entre pH 5 y 10. Este método muestra ser eficiente para el control de P en una descarga porcina.

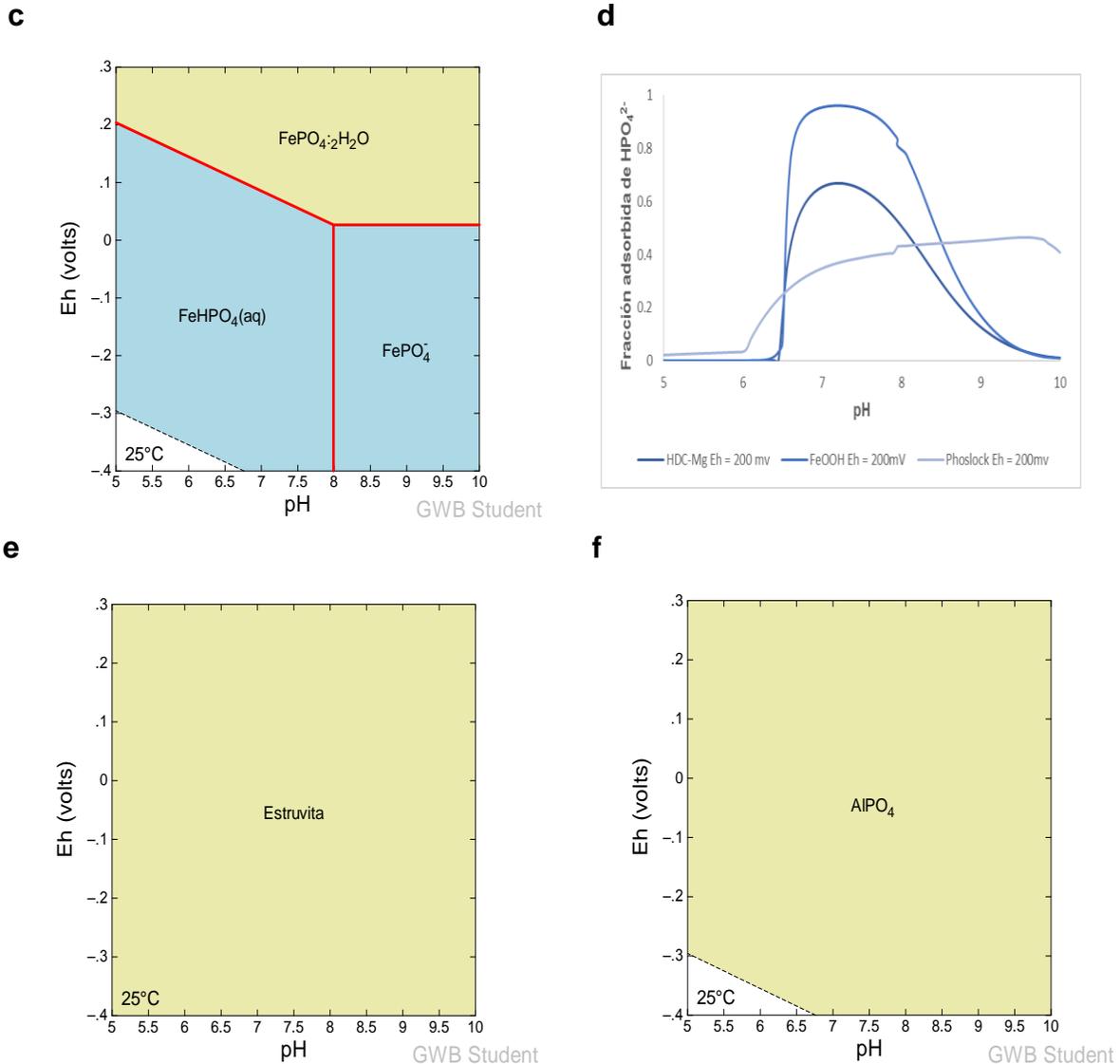
Comparando los cinco métodos para el control de P en una descarga porcina, se demuestra que la formación de estruvita, seguida por el uso de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y sorción en  $\text{FeOOH}$  y  $\text{MgCO}_3$  son los más eficientes para un agua con esta composición química. No se recomienda el control de P por adsorción con Phoslock®.



**Figura 12** Retención de P en descarga porcina

Composicion de descarga porcina **Tabla 12**

**a** aplicando Phoslock® **b** aplicando HDC-Mg



**Figura 12 cont.** Retención de P en descarga porcina

Composicion de descarga porcina **Tabla 12**

**c** aplicando oxigenacion **d** aplicando sorcion con Phoslock, HDC-Mg y Oxigenacion **e** aplicando formacion de estruvita **f** aplicando sulfato de aluminio

### 5.8 Descarga doméstica

Se observa la modelación hidrogeoquímica de la retención de P en una descarga doméstica utilizando los cinco métodos fisicoquímicos en la figura **Figura 13**.

En la **Figura 13:d** se observa el control de P por sorción mostrando que ocurre una sorción de 60% de la fracción inicial de P en  $\text{La}^{3+}$  en ambientes oxidados y del

10% en ambientes reducidos. Considerando el mecanismo de control de P por Phoslock® como precipitación en superficie **Figura 13:a** se observa la formación de  $\text{LaPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  en ambientes oxidados y reducidos.

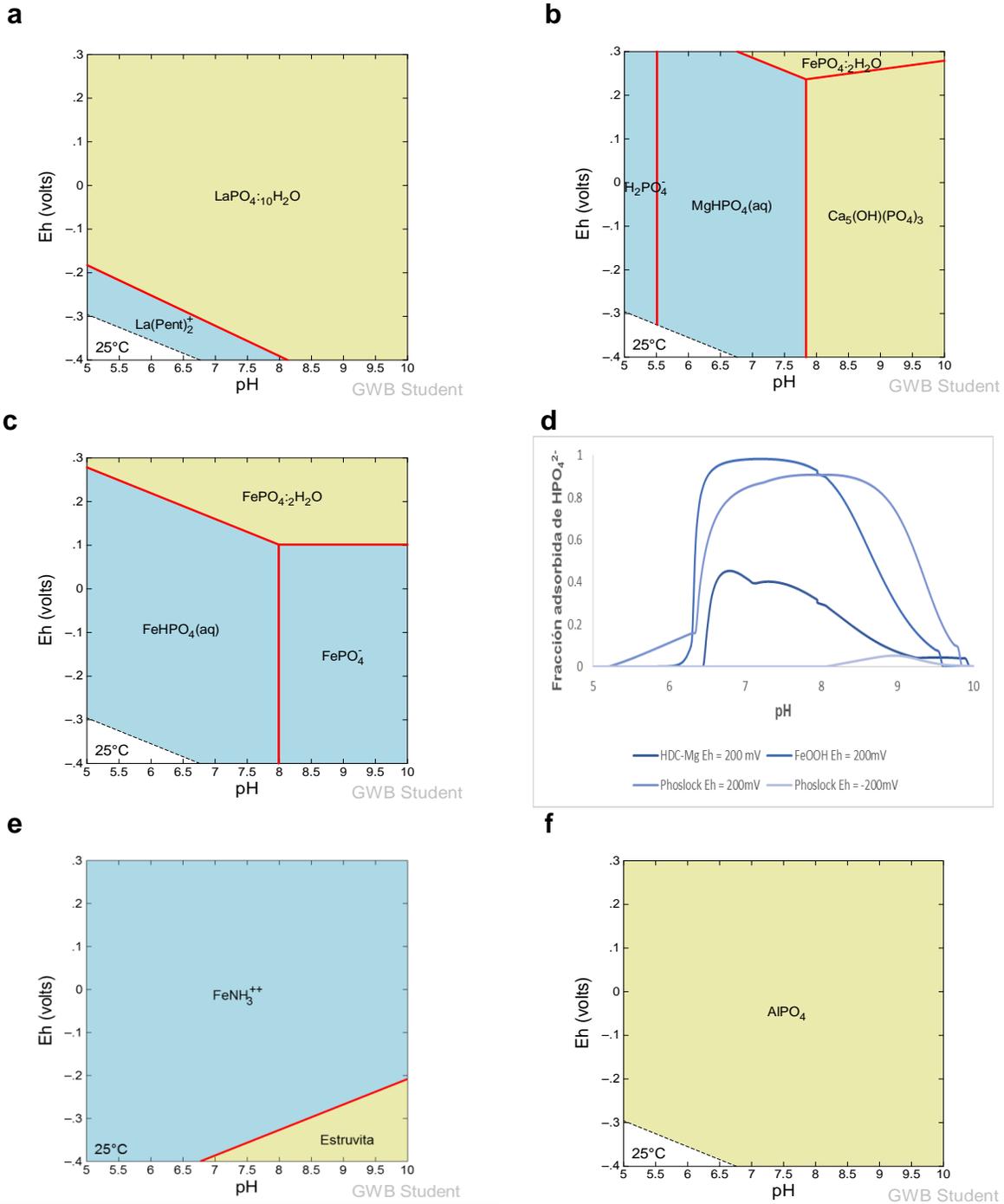
Se modeló la retención de P por HDC-Mg utilizando diagrama de Eh – pH e intercambio iónico en superficie. En la **Figura 13:b** solo se observa la formación del mineral  $\text{MgHPO}_4$  debajo de pH 5.5 mostrando que por precipitación este no es un método adecuado para el control de P. En la modelación de intercambio iónico en una superficie de  $\text{MgCO}_3$  donde se busca reemplazar el  $\text{CO}_3$  por  $\text{HPO}_4^{2-}$  se observa una sorción del 50% de la fracción inicial de  $\text{HPO}_4^{2-}$  entre pH 6.5 y 7 (**Figura 12:d**); este resultado muestra la ineficiencia del método para controlar P en una descarga doméstica.

Se modelo la retención de P por oxigenación utilizando el diagrama de Eh – pH e adsorción en superficie de  $\text{FeOOH}$ . La **Figura 13:d** muestra la formación del mineral  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entre pH 5 y 10 en ambientes oxidados; la **Figura 13.9:a** muestra la sorción de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en la superficie de  $\text{FeOOH}$ , que sorbe 95% de la fracción inicial de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en ambientes oxidados y entre pH 6.4 y 7.5.

La precipitación de estruvita es un proceso efectivo para el control de P, ya que además elimina una parte de nitrógeno en forma de amonio (Perera et al., 2009). El diagrama Eh-pH de este proceso (**Figura 13:e**) sugiere, que se puede controlar P en una descarga doméstica mediante este proceso solo en ambientes reducidos y arriba de pH 7.5.

Sulfato de aluminio retiene el P al formar un precipitado de  $\text{AlPO}_4$  (Bratby, 2015). Los resultados de este estudio señalan, que se forma este precipitado en ambientes tanto oxidados como reducidos (**Figura 13:f**).

Estos resultados sugieren que el método de sulfato de aluminio es el más eficiente para controlar P en una descarga doméstica, seguido por oxigenación y Phoslock®. Bajo estas condiciones, no se recomienda el control de P por precipitación como  $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ni intercambio iónico con HDC-Mg.



**Figura 13** Retención de P en descarga doméstica

Composición de descarga doméstica **Tabla 12**

**a** aplicando Phoslock® **b** aplicando HDC-Mg **c** aplicando oxigenación **d** aplicando sorcion con Phoslock, HDC-Mg y Oxigenación **e** aplicando formación de estruvita **f** aplicando sulfato de aluminio

## 5.9 Agua eutroficada

Se observa la modelación hidrogeoquímica de la retención de P en agua eutroficada utilizando los cinco procesos fisicoquímicos en la **Figura 14**.

Ross et al., 2008 observaron, que Phoslock® elimina hasta 99% de P a partir de pH 6; sin embargo, su capacidad de adsorción de  $\text{HPO}_4^{2-}$  disminuye a pH mayor a 8 por la formación de hidroxilos de lantano. Este análisis del control de P por sorción, muestra una sorción del 70% de la fracción inicial de P en  $\text{La}^{3+}$ , que es el ión activo de Phoslock® **Figura 14:d**. El mecanismo de control de P de Phoslock® es por sorción, aunque también se ha descrito como precipitación en superficie **Figura 14:a**. Nuestros resultados de este estudio sugieren que la sorción solo ocurre en ambientes oxidados mientras que la formación del mineral Rhabdofano ( $\text{LaPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ocurre en ambientes tanto oxidados como reducidos.

El mecanismo por el cual el HDC-Mg controla P es por la atracción del  $\text{HPO}_4^{2-}$  por los grupos  $-\text{OH}^{2+}$  superficiales e intercambio iónico en HDC-Mg, donde  $\text{HPO}_4^{2-}$  reemplaza  $\text{CO}_3^{2-}$  (Yang et al., 2014). En la **Figura 14:b** no se observa la formación de sólido alguna de Mg con  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Sin embargo, el HDC-Mg sorbe el 20% de la fracción inicial de  $\text{HPO}_4^{2-}$  a pH menor de 6.5 (**Figura 14:d**); este resultado muestra la ineficiencia del método para controlar P en agua eutroficada.

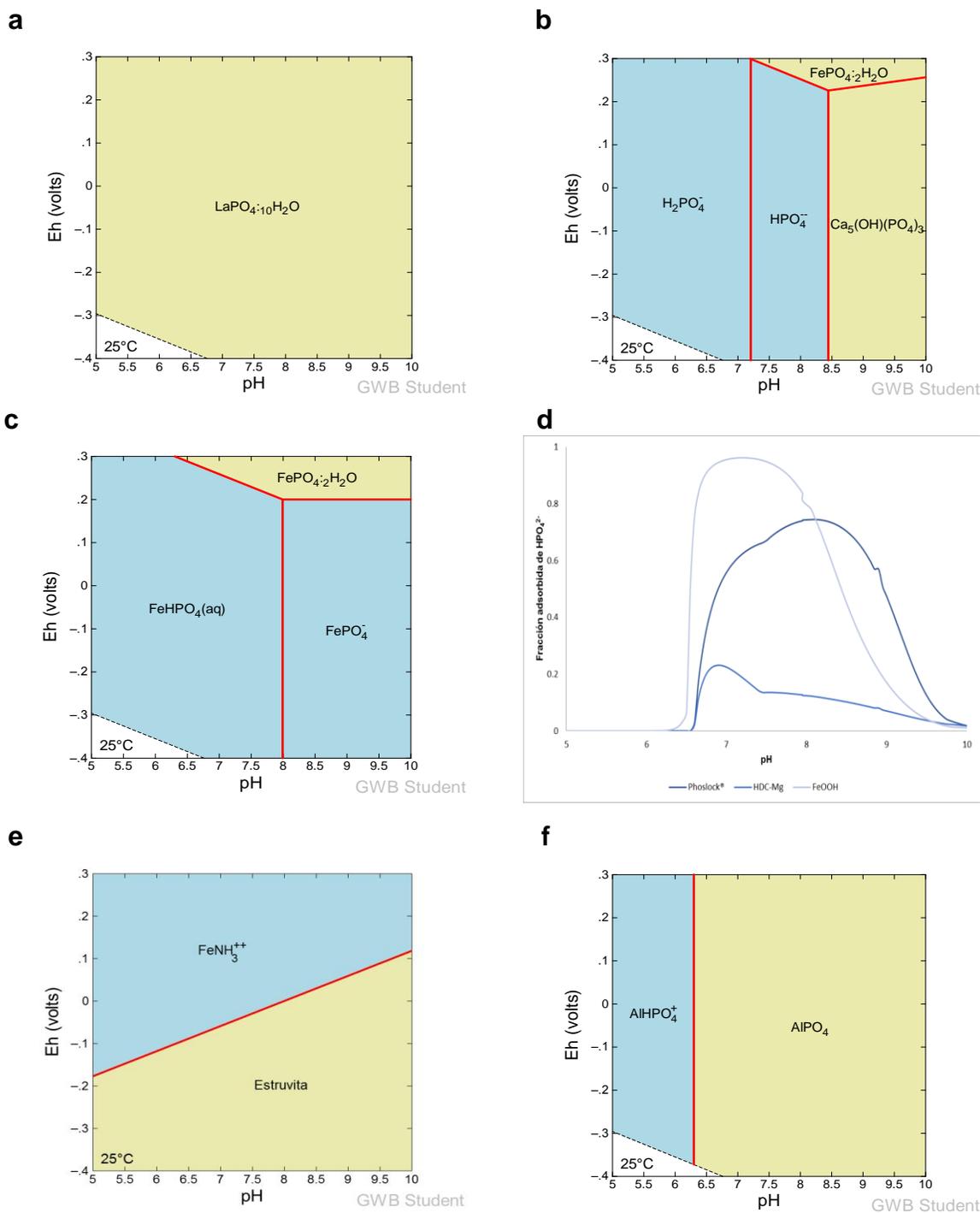
El método de oxigenación controla P al introducir oxígeno disuelto en el agua para mantener un ambiente oxidado e inhibir la liberación de hierro y manganeso, que mantienen P sorbido en la interfaz agua-sedimento (Gerling et al., 2014). La **Figura 14:c** muestra la formación del mineral  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entre pH 7 y 10 en ambientes oxidados; la **Figura 14:d** muestra la sorción de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en la superficie de  $\text{FeOOH}$ , que sorbe el 90% de la fracción inicial de  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Este método demuestra ser eficiente para el control de P en el agua en ambientes oxidados y entre pH 6.4 y 7.5.

La precipitación de estruvita es un proceso efectivo para el control de P, ya que además elimina una parte de nitrógeno en forma de amonio (Perera et al., 2009). Sin embargo, la formación de este mineral es compleja porque influyen otros

parámetros como pH, potencial redox y presencia de otros iones (Nelson et al., 2003). El diagrama Eh-pH de este proceso (**Figura 14:e**) sugiere que se puede controlar P en agua eutroficada mediante este proceso pero solo en ambientes reducidos.

Sulfato de aluminio es un coagulante-floculante comúnmente utilizado para el control de P tanto en descargas como en cuerpos de agua eutroficados (Cooke, 2005). Se disuelve en agua para formar iones de aluminio (Al), que se hidrolizan para formar  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , que es un flóculo con propiedades coagulantes, que permiten adsorber P y formar un precipitado de  $\text{AlPO}_4$  (Bratby, 2015). Los resultados de este estudio señalan, que se forma este precipitado en ambientes tanto oxidados como reducidos (**Figura 14:f**); aunque el Al se disuelve a pH menor a 6.5, haciendo que este método sea ineficiente abajo de este pH, donde se libera Al tóxico al agua.

Estos resultados sugieren que el método de oxigenación es el más eficiente para controlar P en agua eutroficada, seguido por Phoslock<sup>®</sup> y estruvita. Bajo estas condiciones, no se recomienda el control de P por intercambio iónico con HDC-Mg ni coagulación-floculación con  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .



**Figura 14** Retención de P en agua eutroficada

Composición de agua eutroficada en **Tabla 12**

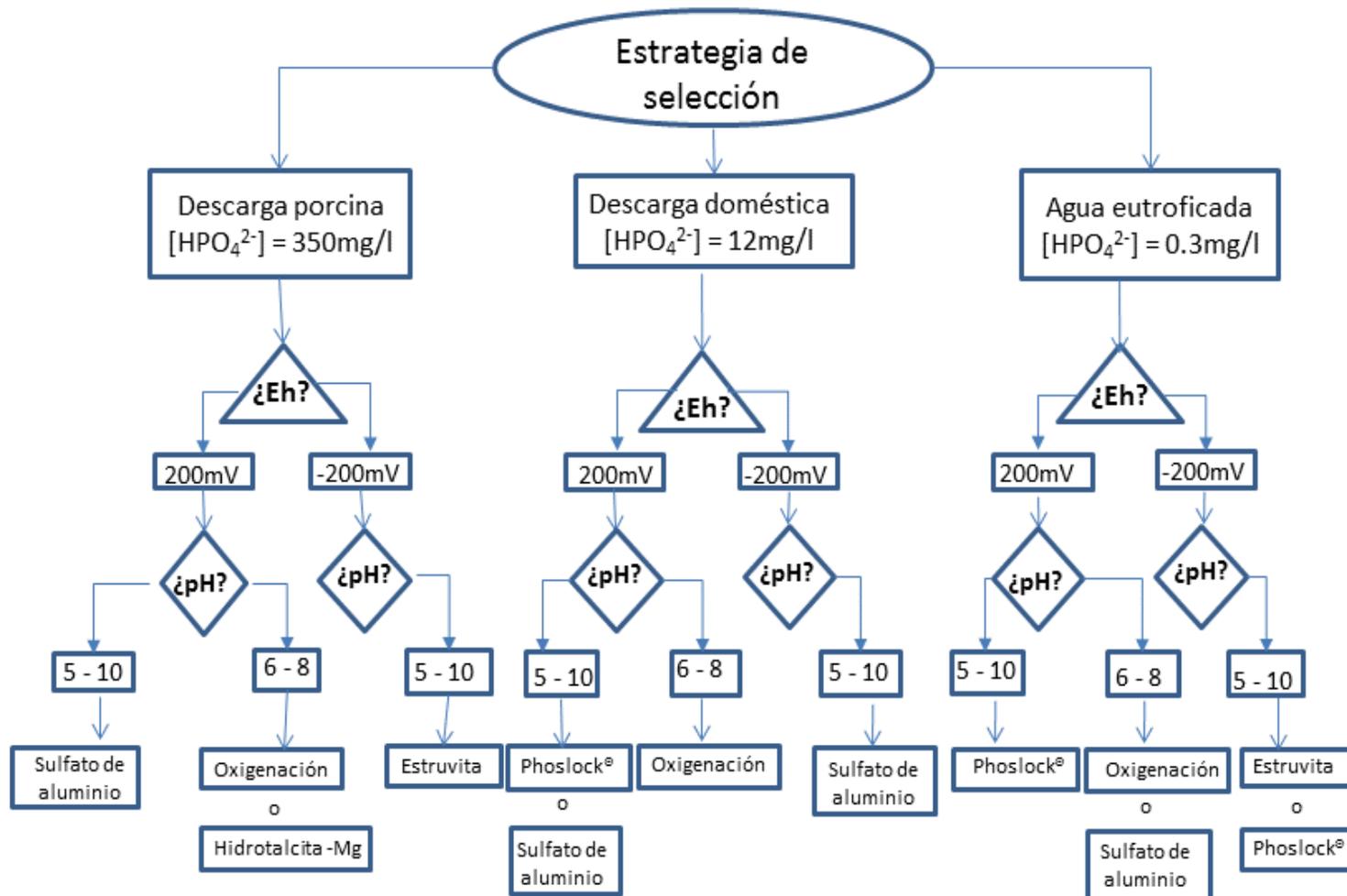
**a** aplicando Phoslock® **b** aplicando HDC-Mg **c** aplicando oxigenación **d** aplicando sorción con Phoslock, HDC-Mg y Oxigenación **e** aplicando formación de estruvita **f** aplicando sulfato de aluminio

### 5.10 Desarrollo de estrategia de selección

A continuación, se describe el algoritmo que se desarrolló para determinar la selección del método más adecuado para cada tipo de agua analizado. El algoritmo está en forma de un diagrama de flujo que correlaciona la concentración de  $\text{HPO}_4^{2-}$  en cada tipo de agua con los cinco métodos fisicoquímicos de retención de P.

La primera selección del diagrama de flujo es el tipo de agua con concentración de P. Esta selección se realiza entre descarga porcina, descarga doméstica y agua eutroficada. El siguiente nivel del diagrama es la selección del estado redox del agua. Si se encuentra en un estado reducido se selecciona -200mV y si se encuentra en un estado oxidado se selecciona 200mV. Después de seleccionar el estado redox del agua se selecciona el rango de pH. Los intervalos de pH propuestos en el algoritmo son de 5 – 10, siendo aquellos métodos que no se ven afectados por un cambio de ácido a base y de 6 – 8, para los métodos que son sensibles al pH. Después de seleccionar Eh y el intervalo de pH, el diagrama de flujo muestra cual o cuales métodos son los más adecuados para cada tipo de agua.

La estrategia fue desarrollada con el análisis de la información obtenida en las modelaciones de los tres tipos de agua al aplicarle los cinco métodos bajo diferentes estados de oxidación e intervalos de pH.



**Figura 15** Diagrama de flujo de estrategia de selección de método para retención de P en agua

## 6. Conclusiones

Se identificaron y analizaron cinco procesos y métodos fisicoquímicos utilizados para la retención de P en agua; adsorción con Phoslock<sup>®</sup>, intercambio iónico con hidrotalcita de Mg, oxigenación, precipitación química con estruvita y coagulación-floculación con sulfato de aluminio. Se logró comprender los mecanismos por el cual estos métodos retienen el P en el agua e identificar los parámetros fisicoquímicos que influyen en la retención.

Mediante modelación hidrogeoquímica los rangos de Eh y pH y concentración de P donde son eficientes estos métodos para la retención de P en cada tipo de agua. Estos intervalos obtenidos se utilizaron para proponer una estrategia de selección de método cara cada tipo de agua.

Se propuso una estrategia de selección de los métodos más adecuados para cada tipo de agua en forma de un algoritmo de toma de decisiones diseñado en un diagrama de flujo. La primera selección es la concentración de P en el agua, seguido por la selección del estado redox del agua a esa concentración de P y por último el pH en que se encuentra el agua. Esto permite visualizar la correlación que se obtuvo entre los intervalos más eficientes de los parámetros fisicoquímicos, Eh y pH de los métodos con los intervalos de los mismos en cada tipo de agua para poder seleccionar el método más adecuado valorando la hipótesis como aceptada.

Comparando los cinco métodos para la retención el de P en una descarga porcina con 350 mg/l de P, se demuestra que la formación de estruvita y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  es el más adecuado para el control de P en estado reducido. Mientras que adsorción en FEOOH e intercambio iónico en  $\text{MgCO}_3$  solo son adecuados si el agua se encontrara en un ambiente oxidado. No se recomienda el control de P por adsorción con Phoslock<sup>®</sup>.

El método de sulfato de aluminio es el más eficiente para controlar P en una descarga doméstica con 12 mg/l de P en ambientes oxidados y reducidos, seguido por oxigenación y Phoslock<sup>®</sup> solo en ambientes oxidados. Bajo estas condiciones,

no se recomienda el control de P por precipitación como estruvita ni intercambio iónico con HDC-Mg.

El método de oxigenación resulto ser el más eficiente para retener P en agua eutroficada con 0.3 mg/l de P en ambiente oxidado, seguido por Phoslock® y sulfato de aluminio en ambientes oxidados y reducidos. La formación de estruvita demostró ser un buen control de P solo en un ambiente reducido. No se recomienda el control de P por intercambio iónico con HDC-Mg.

---

---

## 7. Referencias

- Afsar, A., y Groves, S., (2009). Comparison of P-inactivation efficacy and ecotoxicity of Alum and Phoslock®. *PWS Report Number: IR*, (July).
- Asaoka, S., y Yamamoto, T., (2010). Characteristics of phosphate adsorption onto granulated coal ash in seawater. *Marine Pollution Bulletin*, 60(8), 1188–1192.
- Bellier, N., Chazarenc, F., y Comeau, Y., (2006). Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite. *Water Research*, 40(15), 2965-2972.
- Bethke, C.M., y Yeakel, S., (2015). *GWB- Essentials Guide. The Geochemist's Workbench Release 10.0*, 116.
- Bennett, E.M., Carpenter, S.R., y Caraco, N.F., (2001). Human Impact on Erodeable Phosphorus and Eutrophication: A Global Perspective. *BioScience*, 51(3), 227.
- Blaney, L.M., Cinar, S., y SenGupta, A.K., (2007). Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater. *Water Research*, 41(7), 1603–1613.
- Bouropoulos, N., Koutsoukos, P.G., y Schieber, M. (2000). Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth*, 213, 381–388.
- Bratby, John. (2008). *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment (2ª Ed. Edition)*. IWA Publishing.
- Bratby, John. (2016). *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment (3ª Ed. Edition)*. IWA Publishing.
- Carlsson, H., Aspegren, H., Lee, N., y Hilmer, A., (1997). Calcium phosphate precipitation in biological phosphorus removal systems. *Water Research*, 31(5), 1047–1055.

- Cepero, L., Savran, V., Blanco, D., Piñón, M.R.D., Suarez, J., y Palacios, A., (2012). Producción de biogás y bioabonos a partir de efluentes de biodigestores. *Pastos y Forrajes*, 35(2), 219–226.
- Chappuis E, Esperanza G y Ball E. (2014). Environmental factors explaining the distribution and diversity of vascular aquatic macrophytes in a highly heterogeneous Mediterranean region. *Aquatic Botany*. 113: 72-82.
- Cheng J, Willits D.H y Peet M.M. (2004). Ambient Temperature Anaerobic Digester and Greenhouse for Swine Waste Treatment and Bioresource Recovery at Barham Farm. North Carolina: NCSU Animal and Poultry Waste Management Center.
- Conley, D.J., Paerl, H.W., Howarth, R.W., Boesch, D.F., Sybil, P., Havens, K.E., Lancelot, C. y Likens, G.E. (2009). Nitrogen and Phosphorus. *Ecology*, 323(5917), 1014–1015.
- Cooke, G.D., Welch, E.B., Martin, A.B., Fulmer, D.G., Hyde, J.B., y Schriever, G.D. (1993). Effectiveness of Al, Ca, and Fe salts for control of internal phosphorus loading in shallow and deep lakes. *Hydrobiologia*, 253(1–3), 323–335.
- Cooke G.D., Welch, E.B., Peterson, S.A., y Nichols, S.A. (2005). Restoration and management of lakes and reservoirs. Taylor and Francis Group, 3a. Ed. Nueva York
- CONAGUA (Comisión Nacional del Agua). (2011). Estadísticas del agua en México. *Semarnat/Conagua*, 182.
- CONAGUA (Comisión Nacional del Agua). 2012. Proyectos Estratégicos de agua potable, drenaje y saneamiento. Recuperado el 15 de febrero de 2016, de: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/SeguimientoPNI.pdf>.

- Copetti, D., Finsterle, K., Marziali, L., Stefani, F., Tartari, G., Douglas, G., Reitzel, K., Spears, B.M., Winfield, I.J., Crosa, G., D'Haese, P., Yasserli, S. y Lürling, M. (2015). Eutrophication management in surface waters using lanthanum modified bentonite: A review. *Water Research*, 97, 162–174.
- Cordell, D., Drangert, J., y White, S. (2009). The story of phosphorus : Global food security and food for thought. *Global Environmental Change journal*, 19, 292–305.
- Cordell, D., Rosemarin, A., Schroder, J.J., y Smit, A.L. (2011). Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, 84(6), 747–758.
- Crittenden, J.C., Tchobanoglous, G., y Borchardt, J.H. (2012). *MWH's water treatment : principles and design*. Hoboken, N.J. : John Wiley y Sons, 2012.
- De-Bashan, L.E., y Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). *Water Research*, 38(19), 4222–4246.
- Donnert, D. y Salecker, M. (1999). Elimination of phosphorus from waste water by crystallization. *Environmental Technology* 20, 735–742.
- Doyle, J.D., y Parsons, S.A. (2002). Struvite formation, control and recovery. *Water Research*, 36(16), 3925–3940.
- ECO2, (2015), ECO2 SuperOxygenation System. Recuperado el 9 de mayo 2016 en: <http://www.eco2tech.com/technology/>
- Escalante-Estrada, V., Garzón-Zúñiga, M., y Valle-Cervantes, S. (2012). Remoción de macronutrientes en el tratamiento de aguas residuales porcícolas. *Ra Ximhai*, 8, 75–82.
- Forrest, A.L., Fattah, K.P., Mavinic, D.S., y Koch, F.A. (2008). Optimizing Struvite Production for Phosphate Recovery in WWTP. *Journal of Environmental Engineering*, 134(5), 395–402.

- Ga CH y Ra CS. (2009). Real-time control of oxic phase using pH (mV)-time profile in swine wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 172: 61-67.
- Gaterell, M. R., Gay, R., Wilson, R., y Lester, J.N. (2000). An Economic and Environmental Evaluation of the Opportunity for Substituting Phosphorus Recovered from Wastewater Treatment Works in Existing UK Fertiliser. *Environmental technology*.
- Garzón-Zúñiga, M.A., y Buelna, G. (2014). Caracterización de aguas residuales porcinas y su tratamiento por diferentes procesos en México. *Contaminacion Ambiental*, 30(1), 65–79.
- Gerling, A.B., Browne, R.G., Gantzer, P.A., Mobley, M.H., Little, J.C., y Carey, C.C. (2014). First report of the successful operation of a side stream supersaturation hypolimnetic oxygenation system in a eutrophic, shallow reservoir. *Water Research*, 67, 129–143.
- Herrera-Silveira, J.A.; Morale-Ojeda, S.M.; Cortés-Balan, T.O. (2011). Eutrofización en los Ecosistemas Costeros del Golfo de México: V . 1. *Semarnat-NOOA-GEFf-Unido*, 88.
- Isaac SR, Machado M, Niencheski LF, Burnett W, Milani IB y Andrade C. (2008). Major Ion Chemistry in a Freshwater Coastal Lagoon from Southern Brazil (Mangueira Lagoon): Influence of Groundwater Inputs. *Aquatic Geochemistry*. 14: 133-146.
- James, W.F. (2011). Variations in the aluminum:phosphorus binding ratio and alum dosage considerations for half moon lake, Wisconsin. *Lake and Reservoir Management*, 27(2), 128–137.
- Jordaan, E.M., Ackerman, J., y Cicek, N. (2010). Phosphorus removal from anaerobically digested swine wastewater through struvite precipitation. *Water Science and Technology*, 61(12), 3228–3234

- Karaca, S., Gürses, A., Ejder, M., y Açikyildiz, M. (2004). Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(2), 257–263.
- Karapinar, N. (2009). Application of natural zeolite for phosphorus and ammonium removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2–3), 1186–1191.
- Kishida N, Chen M, Kim JH, Sasaki H y Ryuchi S. (2003). Effectiveness of Oxidation-Reduction Potential and pH as Monitoring and Control Parameters for Nitrogen Removal in Swine Wastewater Treatment by Sequencing Batch Reactors. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 96: 285-290.
- Kofina, A.N., y Koutsoukos, P.G. (2005). Spontaneous precipitation of struvite from synthetic wastewater solutions. *Crystal Growth and Design*, 5(2), 489–496.
- Kuzawa, K., Jung, Y.J., Kiso, Y., Yamada, T., Nagai, M., y Lee, T.G. (2006). Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent. *Chemosphere*, 62(1), 45–52.
- Lewandowski J., Schauser I., y Hupfer M. (2003). Long term effects of Phosphorus precipitation with alum in hypereutrophic Lake Süsser See (Germany). *Water Research*, 37(13): 3194–3204.
- Li, R., Wang, J.J., Zhou, B., Awasthi, M.K., Ali, A., Zhang, Z., Gaston, L.A., Lahori, A.H. y Mahar, A. (2016). Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios. *Science of the Total Environment*, 559, 121–129.
- Loan, N.T., Phuong, N.M., y Anh, N.T. (2014). The role of aquatic plants and microorganisms in domestic wastewater treatment. *Environmental Engineering and Management Journal*, 13(8), 2031–2038.

- Lv, L., Sun, P., Wang, Y., Du, H., y Gu, T. (2008). Phosphate removal and recovery with calcined layered double hydroxides as an adsorbent. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 183(2–3), 519–526.
- Martin, J.H. (2003). An Assessment of the Performance of the Colorado Pork, LLC. Anaerobic Digestion and Biogas Utilization System. Colorado: Hall Associates.
- Mayer, B.K., Gerrity, D., Rittmann, B.E., Reisinger, D., y Brandt-Williams, S. (2013). Innovative strategies to achieve low total phosphorus concentrations in high water flows. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43(4), 409–441.
- Meers E, Rosseau D.P., Lesage E, Demeersseman E y Tack F. (2006). Physico-chemical P removal from the liquid fraction of pig manure as an intermediary step in manure processing. *Water, Air, and Soil Pollution*. 169: 317-330.
- Meis, S., Spears, B.M., Maberly, S.C., O'Malley, M.B., y Perkins, R.G. (2012). Sediment amendment with Phoslock in Clatto Reservoir (Dundee, UK): Investigating changes in sediment elemental composition and phosphorus fractionation. *Journal of Environmental Management*, 93(1), 185–193.
- Meng, J.H., Zhang, H., Evans, D.G., y Duan, X. (2003). Studies on Assembly and Structure of Supramolecular Glyphosate Intercalated Magnesium-Aluminum Layered Double Hydroxide. *Chemical Chinese Journal*, 24, 1315–1319.
- Metcalf & Eddy. (2003). Wastewater engineering: treatment and reuse. 4th edition; revised by George Tchobanoglous, Franklin I Burton, H. David Stensel. Boston. McGraw-Hill,
- Morse, G.K., Brett, S.W., Guy, J.A, y Lester, J.N. (1998). Phosphorus removal and recovery technologies. *The Science of the Total Environment*, 212, 69–81.

- Muñoz-Paredes, J.F. y M. Ramos, M. (2014). Reactores discontinuos secuenciales: Una tecnología versátil en el tratamiento de aguas residuales. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 24 (1), pp 49 - 66
- Novillo, C., Guaya, D., Allen-Perkins Avendaño, A., Armijos, C., Cortina, J.L., y Cota, I. (2014). Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions. *Fuel*, 138, 72–79.
- Phoslock®. (2016). How does Phoslock work . Recuperado el 11 de noviembre 2015 en: <http://www.phoslock.eu/media/6784/how-phoslock-works-english.jpg>
- Peleka, E.N., y Deliyanni, E.A. (2009). Adsorptive removal of phosphates from aqueous solutions. *Desalination*, 245(1–3), 357–371.
- Pratt, C., Parsons, S.A., Soares, A., y Martin, B. D. (2012). Biologically and chemically mediated adsorption and precipitation of phosphorus from wastewater. *Current Opinion in Biotechnology*, 23(6), 890–896.
- Qing-Man, L., Wen, Z., Xing-Xiang, W., Yi-Yong, Z., Hao, Y., y Guo-Liang. J. (2007). Phosphorus in Interstitial Water Induced by Redox Potential in Sediment of Dianchi Lake, China. *Pedosphere*, 17(6): 739-746.
- Ra C.S., Lo K, Shin J.S., Oh J.S. y Hong B.J. (2000). Biological nutrient removal with an internal organic carbon source in piggery wastewater treatment. *Water Research*. 34: 965-973
- Reitzel, K., Ahlgren, J., Gogoll, A., y Rydin, E. (2006). Effects of aluminum treatment on phosphorus, carbon, and nitrogen distribution in lake sediment: A <sup>31</sup>P NMR study. *Water Research*, 40(4), 647–654.
- Reitzel, K., Andersen, F.T., Egemose, S., y Jensen, H.S. (2013). Phosphate adsorption by lanthanum modified bentonite clay in fresh and brackish water. *Water Research*, 47(8), 2787–2796.
- Rittmann, B.E., Mayer, B., Westerhoff, P., y Edwards, M. (2011). Capturing the lost phosphorus. *Chemosphere*, 84(6), 846–853.

- Rodríguez A y Lomas J. (2002). Transition of particle size fractions in anaerobic digestion of the solid fraction of piggery manure. *Biomass and Bioenergy*. 23: 229-235.
- Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA), (2016). Panorama agroalimentario: Dirección de investigación y evaluación económica y sectorial
- Salas H. y Martino, P. (2001). Metodologías simplificadas para la evaluación de eutroficación en lagos cálidos tropicales. Programa Regional CEPIS/HPE/OPS. 1981-1990. Lima, Perú. p. 63.
- Sánchez y Gándara, A. (2004). *Conceptos básicos de gestión ambiental y desarrollo sustentable*. Semarnat.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, (Semarnat). (1998). NOM-001-SEMARNAT-1996 Límites Máximos Permisibles De Contaminantes En Las Descargas De Aguas Residuales En Aguas Y Bienes Nacionales. *Norma Oficial Mexicana*, 33.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, (Semarnat).(2013). Programa Sectorial de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Promarnat). *Gobierno de la República*, 138.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, (Semarnat). (2013). SEMARNAT. Recuperado el 15 de febrero de 2016, de Calidad del agua en Mexico:  
[http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/approot/dgeia\\_mce/html/01\\_ambiental/agua\\_03.html](http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/approot/dgeia_mce/html/01_ambiental/agua_03.html)
- Semayun C, Chiemchaisri W, Chiemchaisri C y Patchanee N. (2015). Reduction of waterborne microorganisms in treated domestic wastewater for reuse in agriculture: Comparison between floating media filter and sand filter. *Environmental Engineering Research*. 20: 403-409.

- Schauser, I., Lewandowski, J., y Hupfer, M. (2003). Decision support for the selection of an appropriate in-lake measure to influence the phosphorus retention in sediments. *Water Research*, 37(4), 801–812.
- Sibrell, P.L., Montgomery, G.A., Ritenour, K.L., y Tucker, T.W. (2009). Removal of phosphorus from agricultural wastewaters using adsorption media prepared from acid mine drainage sludge. *Water Research*, 43(8), 2240–2250.
- Søndergaard, M. (2007). Nutrient dynamics in lakes – with emphasis on phosphorus, sediment and lake restoration. Doctor's dissertation (DSc). p 74.
- Søndergaard, M., Jeppesen, E., Lauridsen, T.L., Skov, C., Van Nes, E.H., Roijackers, R., Lammens, E. y Portielje, R. (2007). Lake restoration: Successes, failures and long-term effects. *Journal of Applied Ecology*, 44(6), 1095–1105.
- Spears, B.M., Lürling, M., Yasseri, S., Castro-Castellon, A.T., Gibbs, M., Meis, S., McDonalda, C., McIntosh, J., Sleep, D. y Van Oosterhout, F. (2013). Lake responses following lanthanum-modified bentonite clay (Phoslock) application: An analysis of water column lanthanum data from 16 case study lakes. *Water Research*, 47(15), 5930–5942.
- Speece, R.E. (1994). Lateral thinking solves stratification problems. *Water Quality International*. 3:12–15.
- Stratful, I., Scrimshaw, M.D. y Lester, J.N. (2004) Removal of struvite to prevent problems associated with its accumulation in wastewater treatment works. *Water Environment Research*, 76, 437-4199.
- Stumm, W., y Morgan, J.J. (1981). *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. New York : Wiley

- Sun, X.F., Imai, T., Sekine, M., Higuchi, T., Yamamoto, K., Kanno, A., y Nakazono, S. (2014). Adsorption of phosphate using calcined Mg<sub>3</sub>-Fe layered double hydroxides in a fixed-bed column study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3623–3630.
- Thapliyal A, Vasudevan P, Dastidar MG, TandonM, y Mishra S. (2011). Irrigation with domestic wastewater: Responses on growth and yield of ladyfinger *Abelmoschus esculentus* and on soil nutrients. *Journal of Environmental Biology*. 32: 645-651.
- Toffolon, M., Ragazzi, M., Righetti, M., Teodoru, C.R., Tubino, M., Defrancesco, C., y Pozzi, S. (2013). Effects of artificial hypolimnetic oxygenation in a shallow lake. Part 1: Phenomenological description and management. *Journal of Environmental Management*, 114, 520–529.
- USEPA. 1980. Clean lakes program guidance manual. USEPA 440/5-81-003
- Waajen, G., van Oosterhout, F., Douglas, G., y Lürling, M. (2015). Geo-engineering experiments in two urban ponds to control eutrophication. *Water Research*, 1–14.
- Weiner, E. R. (2008). *Applications of environmental aquatic chemistry: a practical guide*. Boca Raton, Florida : CRC Press.
- Wendling, L.A., Blomberg, P., Sarlin, T., Priha, O., y Arnold, M. (2013). Phosphorus sorption and recovery using mineral-based materials: Sorption mechanisms and potential phytoavailability. *Applied Geochemistry*, 37, 157–169.
- Wetzel, R.G. (2001). *Limnology, Lake and River Ecosystems*. Academic Press, San Diego.
- Xie, J., Wang, Z., Lu, S., Wu, D., Zhang, Z., y Kong, H. (2014). Removal and recovery of phosphate from water by lanthanum hydroxide materials. *Chemical Engineering Journal*, 254, 163–170.

- Yang, K., Yan, L.G., Yang, Y.M., Yu, S.J., Shan, R.R., Yu, H.Q., Zhu, B.C., y Du, B. (2014). Adsorptive removal of phosphate by Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 124, 36–42.
- Ye, Z.L., Chen, S.H., Lu, M., Shi, J.W., Lin, L.F., y Wang, S.M. (2011). Recovering phosphorus as struvite from the digested swine wastewater with bittern as a magnesium source. *Water Science and Technology*, 64(2), 334–340.
- Zamparas, M., Gavriil, G., Coutelieris, F.A., y Zacharias, I. (2015). A theoretical and experimental study on the P-adsorption capacity of Phoslock™. *Applied Surface Science*, 335, 147–152.
- Zhao, D., y Sengupta, A. (1996). Selective removal and recovery of PO<sub>4</sub> in a novel fixed bed process. *Water Science y Technology*.
- Zhang, X.H., Yuan, W.Y., Zhang, G.M., y Sai, N. (2004). Control of nutrients after discharge to lakes through wastewater. *Water Science and Technology*, 50(6), 173–178.

## Anexos

## Anexo 1: Conversión de concentración a actividad

Tabla 13 Conversión de concentración a actividad de iones en descarga porcina

	Concentración (mg/l)	Concentración (molalidad)	Coefficiente de actividad	Actividad	log actividad
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	23	3.6E-04	0.72	2.7E-04	-3.58
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	351	7.3E-04	0.29	2.1E-04	-3.17
Cl <sup>-</sup>	1355	3.8E-02	0.72	2.7E-02	-1.56
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	182	1.5E-03	0.29	4.3E-04	-3.36
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5590	8.4E-02	0.74	6.2E-02	-1.20
Ca <sup>2+</sup>	91	1.2E-03	0.35	4.4E-04	-3.36
Mg <sup>2+</sup>	72	1.7E-03	0.40	6.8E-04	-3.17
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1344	7.4E-02	0.71	5.3E-02	-1.27
Na <sup>+</sup>	831	3.3E-02	0.74	2.5E-02	-1.60
K <sup>+</sup>	91	6.5E-02	0.72	4.7E-02	-1.32
Fe <sub>Tot</sub> -Fe <sup>2+</sup>	31	1.9E-05	0.35	7.0E-06	-5.15
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1748	2.9E-02	0.86	2.5E-02	-1.59

Tabla 14 Conversión de concentración a actividad de iones en descarga doméstica

	Concentración (mg/l)	Concentración (molalidad)	Coefficiente de actividad	Actividad	Log actividad
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5	8.0E-05	0.91	7.3E-05	-4.14
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12	5.3E-05	0.69	3.7E-05	-4.44
Cl <sup>-</sup>	87	2.4E-03	0.91	2.2E-03	-2.66
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	35	3.0E-04	0.67	2.0E-04	-3.69
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	75	1.1E-03	0.91	9.7E-04	-3.01
Ca <sup>2+</sup>	37	8.9E-04	0.70	6.2E-04	-3.20
Mg <sup>2+</sup>	29	1.1E-03	0.71	8.0E-04	-3.10
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	15	8.5E-04	0.91	7.8E-04	-2.77
Na <sup>+</sup>	22	9.9E-04	0.91	8.7E-04	-3.06
K <sup>+</sup>	8	2.1E-04	0.91	1.9E-04	-3.72
Fe <sub>Tot</sub> -Fe <sup>2+</sup>	12	1.3E-04	0.70	9.3E-05	-4.03
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	123	2.1E-03	0.96	2.0E-03	-2.70

Tabla 15 Conversión de concentración a actividad de iones en agua eutroficada

	Concentración (mg/l)	Concentración (molalidad)	Coefficiente de actividad	Actividad	Log actividad
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0.3	5.2E-06	0.92	4.7E-06	-5.33
<b>HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0.3	9.8E-07	0.71	7.0E-07	-6.11
<b>Cl<sup>-</sup></b>	58	1.6E-03	0.92	1.5E-03	-2.83
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	36	3.0E-04	0.71	2.1E-04	-3.67
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	68	1.0E-03	0.92	9.2E-04	-3.03
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	33	7.9E-04	0.72	5.7E-04	-3.24
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	34	1.3E-03	0.73	9.6E-04	-3.01
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	0.1	6.6E-06	0.92	6.0E-06	-5.22
<b>Na<sup>+</sup></b>	6	2.8E-04	0.92	2.6E-04	-3.59
<b>K<sup>+</sup></b>	9	2.3E-04	0.92	2.1E-04	-3.67
<b>Fe<sub>Tot</sub>-Fe<sup>2+</sup></b>	5	4.6E-05	0.72	3.3E-05	-4.48
<b>CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup></b>	11	1.9E-04	0.99	1.9E-04	-3.73

## Anexo 2: Conversión de DQO a CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

DQO es una medida indicativa de la cantidad de oxígeno que puede ser consumido por las reacciones en una solución. Se expresa comúnmente en masa de oxígeno consumido sobre el volumen de solución. Los valores de DQO se pueden utilizar para cuantificar la cantidad de sustancias orgánicas en agua. Para ingresar a la modelación el dato de DQO se realizó una conversión de la concentración de DQO a concentración de C en la reacción de ácido acético.

Utilizando la reacción:



$$\text{DQO} = [\text{O}_2]$$

2 moles de O<sub>2</sub> son necesarias para reaccionar con 1 mol de C

$$[\text{C}] = \frac{[\text{O}_2]g}{L} * \frac{1\text{molO}_2}{32g} * \frac{1\text{molC}}{2\text{molO}_2} * \frac{12g}{1\text{mol C}}$$

Debido a que 1 mol de C se oxida en CH<sub>3</sub>COOH la concentración obtenida de la conversión de C de DQO se considera como la concentración de acetato CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> para ser utilizado en la modelación.