

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

Tratamiento físico-químico de residuos sólidos-húmedos de óxido de hierro obtenidos de una planta de tratamiento de aguas residuales de la fabricación de acero

Proyecto de investigación

Oscar Darío Tapia Pazmiño

Trabajo de titulación presentado como requisito
para la obtención del título de Ingeniero Ambiental

Quito, 18 de mayo 2018

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ
COLEGIO POLITECNICO

**HOJA DE CALIFICACIÓN
DE TRABAJO DE TITULACIÓN**

**Tratamiento físico-químico de residuos sólidos-húmedos de óxido de hierro
obtenidos de una planta de tratamiento de aguas residuales de la fabricación de
acero**

Oscar Darío Tapia Pazmiño

Calificación:

Nombre del profesor, Título académico

Ing. Rodny Peñafiel, Dr.

Firma del profesor

Quito, 18 de mayo de 2018

© Derechos de Autor

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma del estudiante: _____

Nombres y apellidos: Oscar Darío Tapia Pazmiño

Código: 00022462

Cédula de Identidad: 1720069614

Lugar y fecha: Quito, 18 de mayo de 2018

Agradecimientos

A mis padres y hermanos por el apoyo incondicional durante el transcurso de mis estudios. A Rodney Peñafiel, mi director de tesis, mentor y amigo; por su incontable paciencia, apoyo y tiempo durante el desarrollo de esta investigación; y a Valeria Ochoa, por haberme transmitido sus amplios conocimientos y mostrar siempre interés en el progreso académico de sus estudiantes. A mis amigos de Ingeniería Ambiental y compañeros. Eternamente Agradecido.

RESUMEN

El siguiente estudio busca determinar un tratamiento físico-químico idóneo para recuperar y reusar el óxido de hierro (III) presente en residuos sólidos-húmedos obtenidos de una planta de tratamiento de aguas residuales de una industria dedicada a la fabricación de acero. Este residuo presentó una proporción de 10:1 de óxido de hierro respecto a sílice, elevada dureza y pH ácido. Se llevó a cabo la recuperación del óxido metálico a escala laboratorio. Inicialmente, mediante secado y calcinado del residuo sólido-húmedo de hierro; el material obtenido fue reutilizado en dos tratamientos. El primer tratamiento realizado fue adsorción, con el objetivo de remover fosfato (PO_4^{3-}) por medio de un filtro de arena fijada con el óxido de hierro. La concentración óptima de fosfato fue de 50 ppm para una remoción del 65.10%, con las siguientes características específicas de filtro: tamaño de 80 centímetros de tubo PVC (2 mm de diámetro) con medio de arena fijada a 10 [g/L] de óxido de hierro, para la experimentación se determinó que el tiempo de residencia en el filtro fue de 263 segundos; y tiempo final de exposición de filtro fue de 26 días de operación hasta la saturación de este. En el segundo tratamiento, el óxido de hierro se empleó como agente coagulante, mezclándolo con ácido clorhídrico (HCl) en proporción de 1 a 6 (v/v). Normalmente esta combinación química se utiliza en procesos de remoción de sólidos suspendidos en aguas residuales, para este caso se utilizó en forma de cloruro de hierro (FeCl_3). Se empleó 700 mg del compuesto en un litro de agua contaminada de residuos orgánicos provenientes de la elaboración de quesos (material orgánico). Como parámetro de medición, la turbidez disminuyó de 426 NTU a 11.23 NTU, después de 24 horas de sedimentación, y a 17.30 NTU después 72 horas. El porcentaje de remoción fue de 97.37% para 24 horas y 95.4% para 72 horas con un pH ácido. El uso de 100 mg de FeCl_3 en un litro de agua contaminada resultó en una menor disminución de la turbidez de 421 NTU a 96.7 NTU en 24 horas y un porcentaje de remoción de 77% con el pH ajustado a neutro.

Abstract

This study aims to establish an optimum physical and chemical treatment to recover and reuse the iron (III) oxide present in solid-wet waste obtained from a wastewater treatment plant from a steel manufacturing industry. This residue presented a proportion of 10: 1 of iron oxide with respect to silica, high hardness and acidic pH. The recovery of the metal oxide at laboratory scale was carried out initially, by drying and calcining the solid-wet iron residue. The material obtained was reused in two treatments. The first treatment was adsorption, with the aim of removing phosphate (PO_4^{3-}) using a sand filter fixed with iron oxide. The optimum concentration of phosphate was 50 ppm for a 65.10% removal, with the following specific characteristics of the filter: 80 centimeters of PVC pipe (2 mm diameter) with sand medium fixed at 10 [g / L] of iron oxide, for experimentation it was determined that the residence time in the filter was 263 seconds; and final filter exposure time was 26 days of operation until saturation was achieved. In the second treatment, iron oxide was used as a coagulating agent, mixing it with hydrochloric acid (HCl) in a ratio of 1 to 6 (v/v). Normally this chemical combination is used in processes of removal of suspended solids in wastewater, for this case it was used in the form of iron chloride (FeCl_3). 700 mg of the compound was used in one liter of water contaminated with organic waste from the production of cheeses (organic material). As a measurement parameter, the turbidity decreased from 426 NTU to 11.23 NTU, after 24 hours of sedimentation, and to 17.30 NTU after 72 hours. The removal percentage was 97.37% for 24 hours and 95.4% for 72 hours with an acid pH. The use of 100 mg of FeCl_3 in one liter of contaminated water resulted in a lower decrease in turbidity from 421 NTU to 96.7 NTU in 24 hours and a removal percentage of 77% with the pH adjusted to neutral.

Tabla de contenido

Agradecimientos	4
Abstract	6
Introducción	9
Materiales y métodos	14
Toma de muestras de material sólido-húmedo	14
Métodos analíticos	14
Filtro de arena	14
Fijación de óxido de hierro (III) en la arena: procedimiento experimental	15
Adsorción de fosfato en arena fijada de óxido de hierro (III)	16
Experimentos en filtros con longitud constante y concentración variable	17
Experimento en filtros de longitud variable y concentración constante	18
Prueba de jarras	19
Resultados y discusión	19
Caracterización del agua residual	19
Proceso de adsorción	21
Proceso de coagulación-floculación	29
Conclusiones	32
Referencia	33

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Resultados obtenidos de análisis en la fuente.</i>	14
<i>Tabla 2. Óxido de hierro en su forma mineral.</i>	17
<i>Tabla 3. Caracterización de parámetros físico-químicos de muestras obtenidas del agua de descarga al alcantarillado público de una planta de tratamiento de aguas residuales con respecto a límites máximos permisibles por el Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria del Ministerio de Ambiente.</i>	19
<i>Tabla 4. Concentración final/Concentración inicial (Isoterma)</i>	24
<i>Tabla 5. Concentración final/Concentración inicial (Isoterma) con la misma concentración inicial y diferente tamaño del lecho</i>	26
<i>Tabla 6. Porcentajes de adsorción en función al tamaño del lecho</i>	28
<i>Tabla 7. Porcentaje de remoción en función al tiempo de exposición del agua contaminada a concentraciones variadas de cloruro de hierro.</i>	29
<i>Tabla 8. Porcentaje de Remoción en función al tiempo de exposición del agua contaminada a concentraciones variadas de Cloruro de Hierro con un pH de 7.</i>	31

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Planta de Tratamiento de Aguas Residual de una Acerera</i>	<i>11</i>
<i>Figura 2. Fijación de Fe_2O_3 en arena de 2 mm de diámetro.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 3. Diseño de filtro con dimensiones e ingreso de compuesto de fosfato</i>	<i>17</i>
<i>Figura 4. Diseño de filtro de iguales dimensiones e ingreso variado de compuesto de fosfato</i>	<i>18</i>
<i>Figura 5. Diseño de filtro con diferentes dimensiones e ingreso constante de compuesto de fosfato</i>	<i>18</i>
<i>Figura 6. Esquema de la Prueba de jarras</i>	<i>19</i>
<i>Figura 7. Fosfato inicial vs. fosfato final después del proceso de adsorción por medio de óxido de hierro pulverizado en contacto directo con la solución de fosfato, pH ajustado a 5</i>	<i>22</i>
<i>Figura 8. Fosfato Inicial vs. Fosfato final después del proceso de adsorción por medio de Óxido de Hierro pulverizado en contacto directo con la solución de fosfato, pH ajustado a 9</i>	<i>22</i>
<i>Figura 9. Fosfato Inicial vs. Fosfato final después del proceso de adsorción por medio de óxido de hierro pulverizado en contacto directo con la solución de fosfato, pH ajustado a 7</i>	<i>23</i>
<i>Figura 10. Curva de Ruptura de fosfato final / concentración inicial de fosfato vs. Tiempo, en mismo tamaño de lecho vs. Variación de la concentración.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 11. Curva de Ruptura de concentración de fosfato final / concentración inicial de fosfato vs. Tiempo, en misma concentración vs. Variación del tamaño del lecho.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 12. Tiempo vs. longitud del lecho (Método BDST) en función a 10% y 90% de adsorción.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 13. Turbidez (NTU) vs. concentración de cloruro de hierro.....</i>	<i>30</i>

Introducción

Desde la revolución industrial, el acero ha sido un elemento fundamental en la construcción de edificaciones a nivel mundial. Las ventajas de este material y sus derivados son incontables –edificios más altos, más robustos y estables– además de haber permitido el desarrollo e innovación en diseños arquitectónicos. A lo largo del siglo XX, se han perfeccionado los sistemas de construcción con acero estructural, además se ha consolidado como una fuente inagotable de dinero y recursos. Este estímulo monetario ha llevado a expandir los métodos metalúrgicos por todo el mundo. Otro factor importante es la expansión urbanística propiciada por un proceso industrial desmedido, donde se transforma minerales en acero rígido y acero sismo-resistente. En décadas pasadas, se establecieron estándares internacionales, para la obtención de la materia prima, elaboración y proceso de fabricación, y la disposición final de los residuos generados en estos procesos [1]. En Ecuador existen normas de control ambiental para los diferentes procesos industriales y sus derivados. Para el caso de las acereras, los residuos poseen generalmente concentraciones de elementos inorgánicos que afectan directamente al ambiente y que pueden causar un daño crónico si no son tratados de manera adecuada. Es así como, actualmente acereras nacionales se comprometieron a cumplir las normas ambientales, creando proyectos como: plantas de tratamiento –tanto de residuos sólidos como de agua residual– o reciclamiento de chatarra para la creación de acero para la construcción [2]. De los ejemplos anteriores se obtienen residuos destinados, por ejemplo, al relleno sanitario. Sin embargo, existen métodos alternativos de reciclaje más respetuosos con el entorno, como determinados procesos físico-químicos que tienen la ventaja de cumplir con la actual normativa ambiental.

Tomando como ejemplo una acerera, se detalla a continuación el consumo de agua destinado a elaborar una tonelada de acero: coquería $4.5 \text{ m}^3/\text{T}$, horno de recalentamiento (enfriamiento de crisoles) $6.3 \text{ m}^3/\text{T}$, desbaste $5 \text{ m}^3/\text{T}$, laminación $5 \text{ m}^3/\text{T}$ (en caliente) y $4.5 \text{ m}^3/\text{T}$ (en frío) y enfriamiento $7.7 \text{ m}^3/\text{T}$. Este

volumen de agua representa el 93 % de la que se va a tratar en la planta de tratamiento de aguas residuales industriales (PTARI) [3]. La figura 1 muestra el proceso para el tratamiento de aguas residuales industriales.

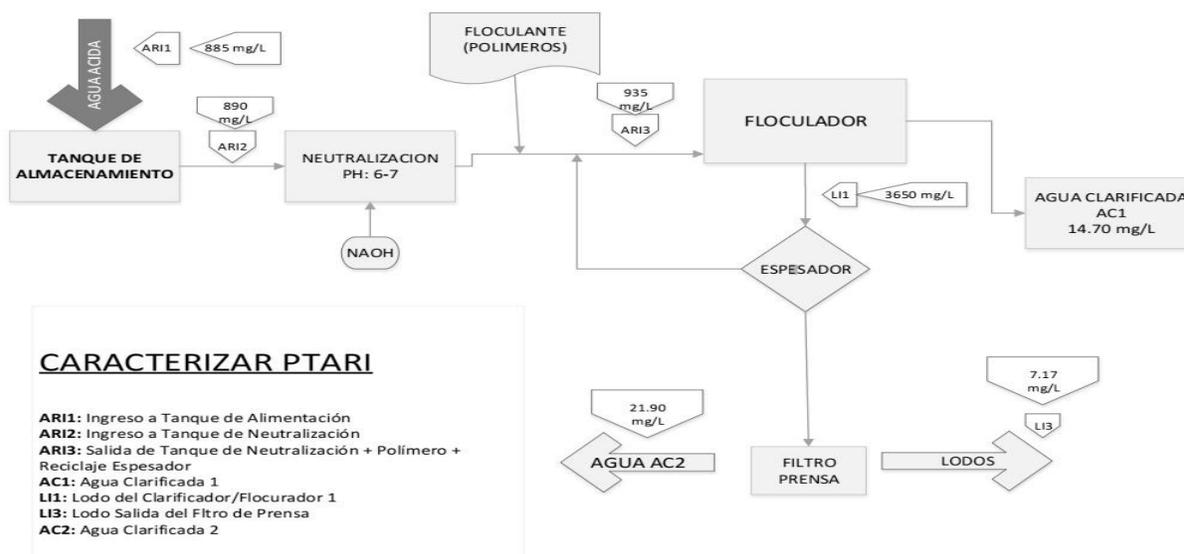


Figura 1. Planta de Tratamiento de Aguas Residual de una Acerera

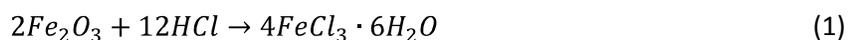
El proceso inicia cuando el flujo de agua ingresa a tanques de almacenamiento con un tiempo de permanencia máximo de 6 horas; posteriormente se traslada al tanque de neutralización, donde se añade hidróxido de sodio (NaOH), para elevar el pH a 6-7. A continuación se deriva al floculador, dónde una fracción se desvía para mezclarse con un nuevo flujo de agua y recircularse, y la otra fracción se traslada al espesador, en el cual se obtiene un flujo sólido-líquido que se traslada a un filtro de prensa, donde se separa el residuo sólido-húmedo y el agua tratada, que finalmente, se desaloja por el desagüe [4]. En este contexto, el destino final de este residuo sólido-húmedo generado de la PTARI (Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Industriales) es el relleno sanitario de la localidad, lo que implica un gran riesgo para la comunidad. Por tal motivo se realizó un análisis químico del producto y se determinó que el residuo contenía un 87 % de óxido de hierro (III) [5].

El óxido de hierro (III) presenta geometría octaédrica, en la cual cada átomo central está rodeado por seis elementos. En la naturaleza existen diferentes minerales de óxidos de hierro que difieren en la disposición espacial de los átomos que los componen, de aquí la existencia de la hematita, maghemita, gohetita, lepidocrocita, ferrihydrata, magnetita y ferroxyhita [21]. Cada uno de ellos presenta distinta estabilidad y forma superficial, siendo ambos factores determinantes en su capacidad de adsorción. El proceso de tratamiento de hierro es particular debido a la estabilidad del ion férrico (Fe^{3+}) y de sus posibles beneficios. Se trata de una especie con un alto poder reductor, por lo que se emplea habitualmente en la industria química y farmacéutica para obtener medicinas y otros compuestos [15]. Químicamente, algunas de sus características son: alta estabilidad de enlace, escasa o nula toxicidad y magnetismo [6]. El Óxido de hierro (III) también puede ser utilizado para la extracción y adsorción de magnetita [7], demostrando así compatibilidad con el magnetismo del ion PO_4^{3-} [8].

Estas características abren la posibilidad de obtener ion fosfato en cantidades consideradas óptimas para su reutilización a partir de nano partículas magnéticas de óxido férrico u óxidos binarios nano estructurados de $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$. Para el caso de las nano partículas magnéticas de óxido de hierro se puede además utilizar a partir de soluciones acuosas o bien generando las nano partículas a partir del óxido férrico [15]. El fosfato es una especie natural, hallada comúnmente en desechos orgánicos junto a nitratos; así mismo, se puede encontrar en fertilizantes o en forma de mineral como la apatita [8]. Para el caso de la acerera, puede ser utilizado como fertilizante en zonas aledañas a la planta, o en la misma industria del acero donde se coloca como anticorrosivo en materiales metálicos antes de la pintura [9].

Actualmente la población del Ecuador, consciente de la contaminación de ríos, esteros, lagunas, manglares, montañas y ciudades en general, ha fomentado la implementación de plantas de tratamiento para la disminución de la contaminación, además de una actualizada legislación llamada

“Texto Unificado de Legislación Secundaria Medio Ambiental, la cual regula la composición y concentración de la disposición final de los residuos [10]. Organismos como el Ministerio de Ambiente ha enfatizado soluciones socio-ambientales en las tres ciudades más importantes de Ecuador (Quito, Guayaquil y Cuenca), no obstante solo la ciudad de Cuenca, posee una planta de Tratamiento de Aguas Residuales “UCUBAMBA”, quienes fomentaron un plan de manejo de residuos sólidos para una mejor disposición final de los desechos generados en la toda la ciudad [11]. Sin embargo, las industrias locales y nacionales se rigen también por la misma ley de regulaciones ambientales, por lo que muchas de ellas han implementado tratamiento de aguas residuales. En el caso de industrias alimenticias, se ha enfatizado en el tratamiento de aguas llenas de material orgánico-particulado, de donde se extrae la etapa de coagulación-floculación, etapa donde se coloca un floculante para aglutinar las sustancias coloidales y se las separa del agua por medio de un filtro [12]. Este proceso en especial puede ser parte del reuso del óxido de hierro en forma de cloruro de hierro hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), por su capacidad floculante de alto rendimiento [12]. La obtención de cloruro de hierro hexahidratado a partir de óxido de hierro se procede químicamente de acuerdo con la reacción 1.



Debido a los múltiples usos que se le pueden dar a un residuo inorgánico generado a partir de una PTARI de fabricación de acero, se consideran los beneficios ambientales que suponen la reutilización y reciclado de estos compuestos, los cuales son desechados, incinerados o colocados en rellenos sanitarios; sin utilidad posterior ni reciclaje asociado, provocando un daño al ambiente a corto y largo plazo [8]. Es así como, la presente investigación propone unificar criterios para generar beneficios de industrias muy diferentes tales como: acero, fertilizantes, detergentes o de alimentos [14]. De la investigación se desprende, que de una planta de tratamiento de aguas residuales de una fábrica de acero se puede obtener material reciclado y reusable, bajo ciertas condiciones de laboratorio

considerando los requerimientos espaciales de los compuestos octaédricos de hierro (III) y cobre (II), compuestos metálicos mononucleares o mezclas binarias. Estos compuestos, además, han de seguir una serie de condiciones para aumentar su capacidad de adsorción del ion fosfato, así como, para obtener el tricloruro de hierro necesario en el proceso de coagulación-floculación [15].

Materiales y métodos

Toma de muestras de material sólido-húmedo

Las muestras fueron obtenidas de un sistema de tratamiento de aguas residuales industriales derivados de una planta de fabricación de acero para la construcción. Fueron tomadas en distintas etapas de la planta, que se muestra en la **Figura 1**, cuyo posterior análisis generó los resultados de la Tabla 1:

Tabla 1. Resultados obtenidos de análisis en la fuente.

MUESTRA	PH	CONDUCTIVIDAD [TDS]	CONCENTRACIÓN OXIGENO [MG/L]	TURBIDEZ [NTU]	TEMPERATURA [°C]	CONDUCTIVIDAD [MS/CM]
ARI 1	1,10	6504	6,5	66,6	18,5	13,28
ARI 2	8,61	3248	0,0	659	18,0	6,63
ARI 3	10,25	3257	0,0	659	18,1	6,64
LI 1	9,57	2629	0,0	Fuera Rango	17,8	5,37
AC 1	10,07	2936	1,9	17,7	17,3	5,99
AC 2	8,53	2642	1,7	3,41	15,2	5,39

Por ejemplo, para la muestra ARI1, el pH obtenido fue de 1.10, la conductividad de 6540 ms/cm, la concentración de oxígeno de DQO 6.5 mg/L, la turbidez de 66.6 NTU, estas medidas fueron tomadas a 18.5 °C. Al final como residuo se obtuvo un compuesto sólido-húmedo (lodo) de óxido de hierro (III).

Métodos analíticos

Para el proceso de adsorción, se empleó: isoterma de adsorción, modelo de Langmuir, modelo de Freundlich; curva de ruptura y BDST.

Los análisis físico-químicos fueron acordes a los protocolos del Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la USFQ (LIA-USFQ), los mismos, que basan sus técnicas del *Standard Methods* de la AWWA [16]. Se realizó la caracterización físico-química del lodo obtenida de la planta de tratamiento de aguas residuales, evaluando los siguientes parámetros: Sólidos Totales (ST), Sólidos Volátiles (SV), Sólidos Suspendidos Totales (SST), Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV), prueba de jarras, fosfato, hierro, pH, conductividad y turbidez.

Proceso de Adsorción

Para este proceso se colocó 1000 mg P/L en recipientes oscuros con una variación de concentración de 10 a 100 mg de óxido de hierro, posteriormente, se colocaron envases con 365 mL de solución de fosfato y 10 mg de óxido de hierro, en un agitador por 24 horas a 100 rpm, todos los experimentos se realizaron por triplicado [26].

Obtención de la Arena para el filtro

Se desarrolló un filtro de arena a escala laboratorio (crisoles) utilizando el siguiente proceso: primero se tamizó de arena natural, posteriormente, se recolectó específicamente arena de 2 mm de diámetro, consecutivamente se colocó en el horno a 100 °C por 24 horas, para el proceso de secado, que se realizó por triplicado, una vez repetido el procedimiento se colocó en un lugar seco y con ausencia de luz.

Fijación de óxido de hierro (III) en la arena: procedimiento experimental (Filtro de Arena)

Se colocó 100 g de arena de 2 mm de diámetro en un recipiente de aluminio de dimensiones (en cm) 45 x 25 x 5, de manera uniforme. Se adicionó 2 litros de disolución acuosa de óxido férrico con una concentración 10 g/L Fe_2O_3 , de manera uniforme. Por último, la mezcla se llevó a un horno a 105 °C durante 24 horas, donde se llevó a cabo el proceso de secado. Después se llevó a cabo el calcinado, para lo cual se trasladó la muestra a la mufla a 550 °C por 3 horas. Todo el proceso se repitió 17 veces, hasta

observar una coloración rojiza constante en la arena, hecho que valida la fijación del óxido metálico en la sílice. Se estimó que el óxido de hierro predominante es el lepidocrocita y goethita, atendiendo a su capacidad de fijación en la arena de 2 mm [22] (**Figura 2**).

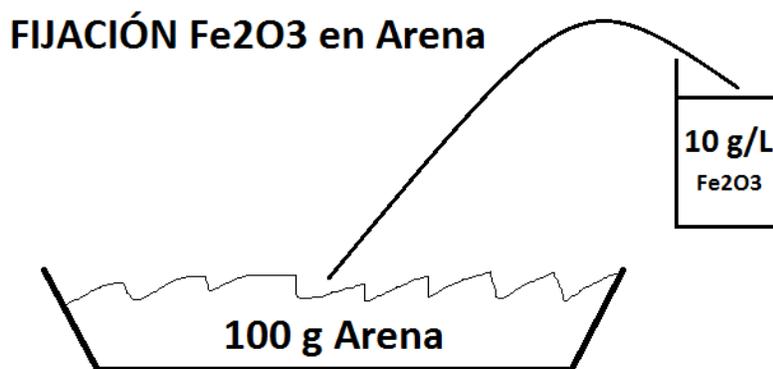


Figura 2. Fijación de Fe_2O_3 en arena de 2 mm de diámetro

Adsorción de fosfato en arena fijada de óxido de hierro (III)

La comprobación de adsorción de fosfato en arena fijada se realizó en experimentación por triplicado, con una concentración controlada de fosfato: 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm y 50 ppm, en un recipiente de vidrio de 200 mL. Se añadió 10 mg de muestra (óxido férrico) pulverizada, bajo las siguientes condiciones: ausencia total de luz y agitación constante durante 24 horas; este procedimiento se realizó para evitar interferencia de luz en el proceso de adsorción entre el óxido de hierro y el fosfato, considerando que el hierro presente en las muestras fue en su mayor parte goethita y hematita, los cuales tienen un área de superficie de 150 a 550 m^2/g [23], como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Óxido de hierro en su forma mineral.

NOMBRE	FORMULA
HEMATITA	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
MAGHEMITA	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
GOETHITA	$\alpha\text{-FeOOH}$
LEPIDOCROCITA	$\gamma\text{-FeOOH}$
FERRIHYDRITA	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$
MAGNETITA	Fe_3O_4
FEROXYHITA	$\delta\text{-FeOOH}$

Experimentos en filtros con longitud constante y concentración variable

Se utilizó tubos PVC de 1 pulgada de diámetro y 22 cm de longitud como recipiente de los filtros. Los tubos se llenaron desde el centímetro 1 al 21 con arena fijada de hierro de 2 mm de diámetro. En los extremos se colocó 1 cm de arena sin fijar; Posteriormente, con la ayuda de una bomba, se añadió una disolución de fosfato de concentración variable: 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm y 50 ppm con un flujo constante de 10 mL/min en cada filtro hasta provocar la saturación de cada filtro. (Figuras 3 y 4).

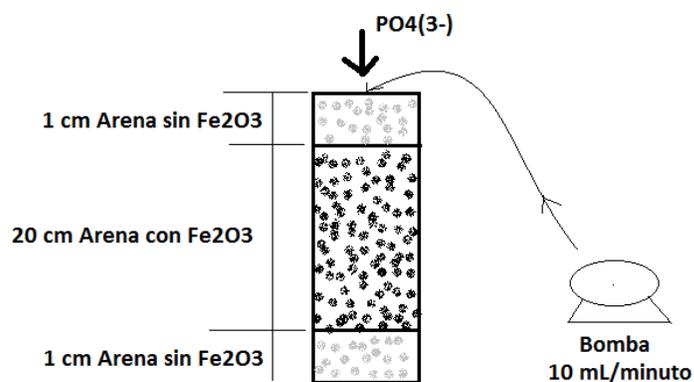


Figura 3. Diseño de filtro con dimensiones e ingreso de compuesto de fosfato

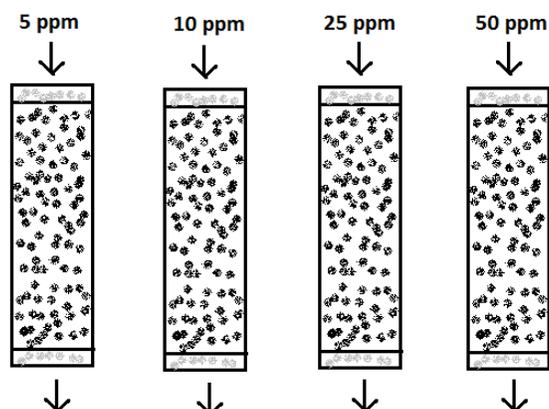


Figura 4. Diseño de filtro de iguales dimensiones e ingreso variado de compuesto de fosfato

Experimento en filtros de longitud variable y concentración constante

Se utilizó tubos PVC de 1 pulgada de diámetro, y longitudes de: 30 cm, 40 cm, 60 cm y 80 cm. Se llenó los tubos con filtros de arena fijada de hierro de 2 mm de diámetro, a excepción de los extremos donde se colocó 1 cm de arena sin fijar. Con la ayuda de una bomba se adicionó una disolución de fosfato de concentración constante de 50 ppm con un flujo de 10 mL/min en cada filtro hasta provocar la saturación de cada filtro (Figura 5).

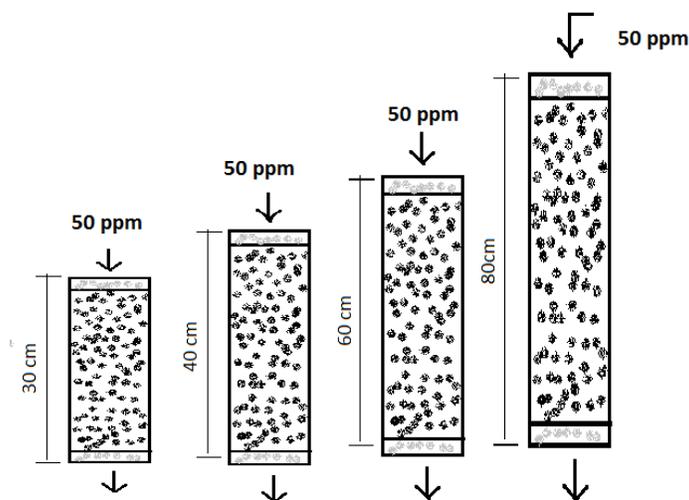


Figura 5. Diseño de filtro con diferentes dimensiones e ingreso constante de compuesto de fosfato

Prueba de jarras

Se tomaron muestras de 1 litro, con la misma concentración de materia orgánica y concentración variable de FeCl_3 desde 5 ppm hasta 600 ppm (**Figura 6**).

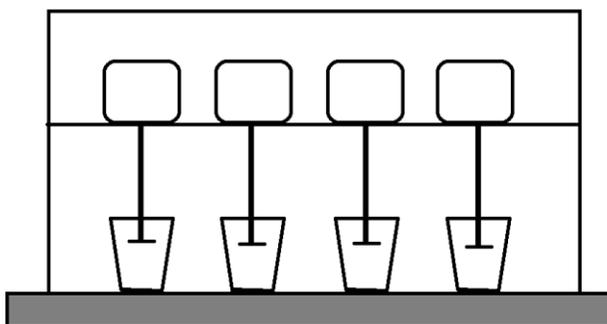


Figura 6. Esquema de la Prueba de jarras

Resultados y discusión

Caracterización del agua residual

La composición de las muestras de agua tratada se resume en la Tabla 3.

Tabla 3. Caracterización de parámetros físico-químicos de muestras obtenidas del agua de descarga al alcantarillado público de una planta de tratamiento de aguas residuales con respecto a límites máximos permisibles por el Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria del Ministerio de Ambiente.

Parámetro	Unidad	Agua de PTARI	Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce*
pH		7.30	5-9
OD	mg L^{-1}	24	-
Conductividad	mS cm^{-1}	628,0	-
Turbidez	NTU	Fuera de rango	-
DQO total	mg L^{-1}	44	250
ST	mg L^{-1}	3712	1600
SV	mg L^{-1}	3284	-

SST	mg L ⁻¹	220	100
SSV	mg L ⁻¹	0,1	20
Hierro	mg L ⁻¹	25	1,26
Fosfato	mg L ⁻¹	0,10	15

*Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria del Ministerio de Ambiente. Libro VI Anexo 1
Tabla 12

El pH se encuentra entre 7-8 unidades dentro del rango permisible para descarga a cuerpos de agua dulce de acuerdo con la normativa ambiental ecuatoriana. La concentración de OD es de 24 mg/L, se destaca que los criterios de preservación de flora y fauna con desarrollo de vida deben tener concentraciones superiores a 5 mg/L [17]. La alta concentración de OD se debe a los procesos previos al tratamiento de agua, procesos industriales, de alta composición inorgánica, por lo tanto, no hay microorganismos que consuman el mismo [18]. La conductividad es una medida indirecta de los sólidos totales disueltos, se encuentra en un rango entre 0 a 1 mS/cm. La turbidez es ocasionada por residuos industriales, tales como mini esquiarras de metal y residuo de hierro, que muestran la presencia de partículas en suspensión. La cantidad de sólidos en el agua hace que la turbidez se encuentre fuera del rango de detección. La DQO total en la muestra es inferior al límite máximo permisible por la norma ambiental ya que no sobrepasa los 250 mg/L.

Los sólidos totales en la muestra tienen concentraciones elevadas aun cuando se remueven los sólidos sedimentables de las muestras por medio de filtros, los valores sobrepasan los 1600 mg/L establecidos en el límite máximo permisible. Los sólidos volátiles presentan concentraciones de 3284 mg/L. Los SST representan el material particulado presente en la muestra, una vez eliminados los sólidos sedimentables la concentración de SST es de 220 mg/L. Los SSV representan una medida indirecta de la materia orgánica, teniendo un valor mínimo por ser un proceso puramente industrial. La relación SSV/SST establece el comportamiento de las bacterias activas útiles para la degradación efectiva de

materia orgánica ya que estos valores se asocian a la biomasa formada. Para un tratamiento biológico la relación debe ser alrededor de 0,7 [19]. En el caso de la muestra el valor es de 0,0045, por lo tanto, no cumple las condiciones para realizar un tratamiento biológico, sino físico-químico.

El hierro presente en las muestras es de 25 mg/L considerando que el agua es filtrada y no tiene material residual, por lo tanto, se considera que la totalidad del residuo obtenido de la planta de tratamiento de aguas residuales, tienen como principal componente el hierro. Por la capacidad de fijación del hierro, se considera que este puede tener propiedades de adsorción química, debido a su composición, la goethita (α -FeOOH) es el óxido de hierro más común en su estado estable, por lo tanto, es la forma con mayor frecuencia en el uso metalúrgico [20].

Proceso de adsorción

El tiempo para la fijación de óxido de hierro en arena, fue de 16 días, en estos días se reiteró el mismo procedimiento diariamente con excepción de los fines de semana. Para el proceso de la comprobación de la adsorción del fosfato (PO_4^{3-}) en óxido de hierro (Fe_2O_3) inicialmente se equilibró a todas las muestras en un mismo valor de pH, estos valores se relacionaron en la figura 7 y figura 8, considerando que se colocó óxido de hierro pulverizado directamente con la solución de fosfato, para medir su adsorción en relación concentración inicial vs concentración final.

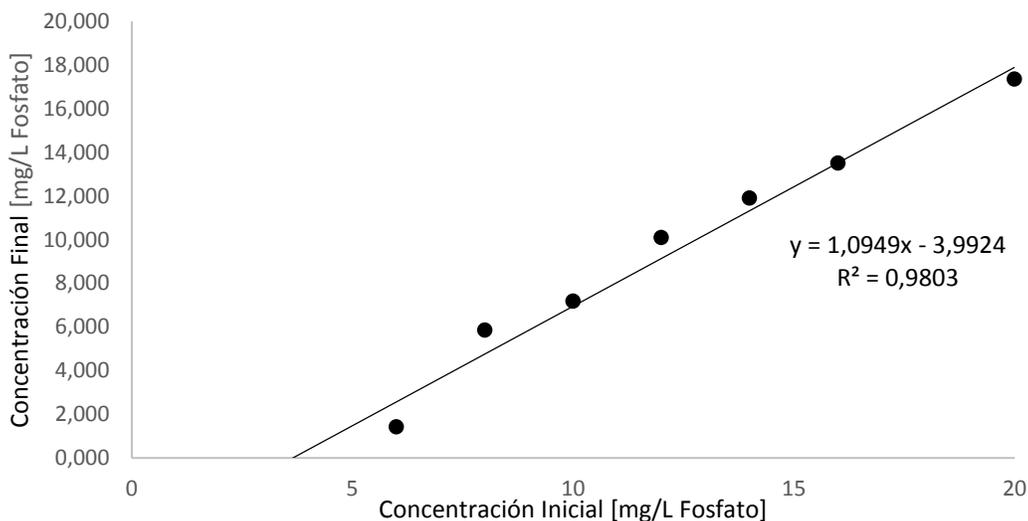


Figura 7. Fosfato inicial vs. fosfato final después del proceso de adsorción por medio de óxido de hierro pulverizado en contacto directo con la solución de fosfato, pH ajustado a 5

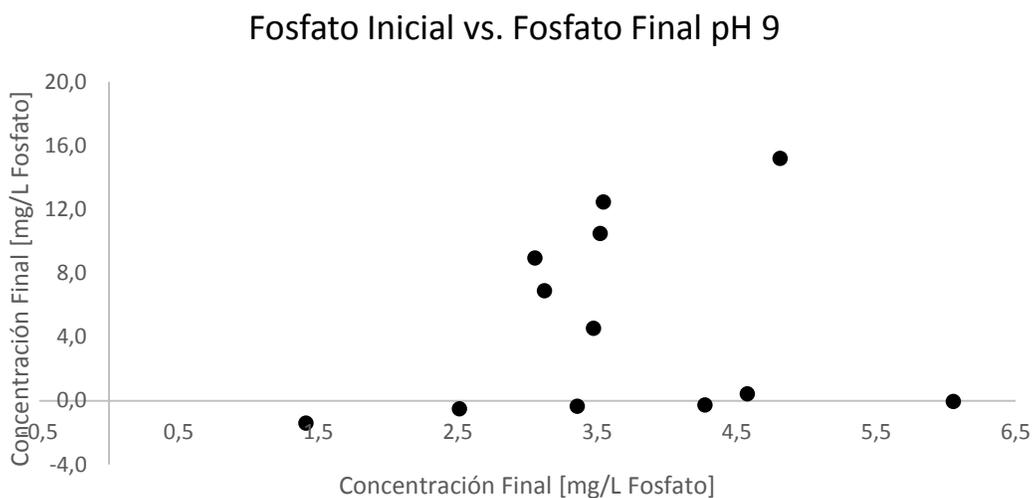


Figura 8. Fosfato Inicial vs. Fosfato final después del proceso de adsorción por medio de Óxido de Hierro pulverizado en contacto directo con la solución de fosfato, pH ajustado a 9

Posteriormente se realizaron los mismos experimentos, pero llevando el pH a 7 con concentraciones iniciales que van desde los 30 ppm de fosfato a 250 ppm de fosfato, obteniendo los resultados mostrados en la figura 9.

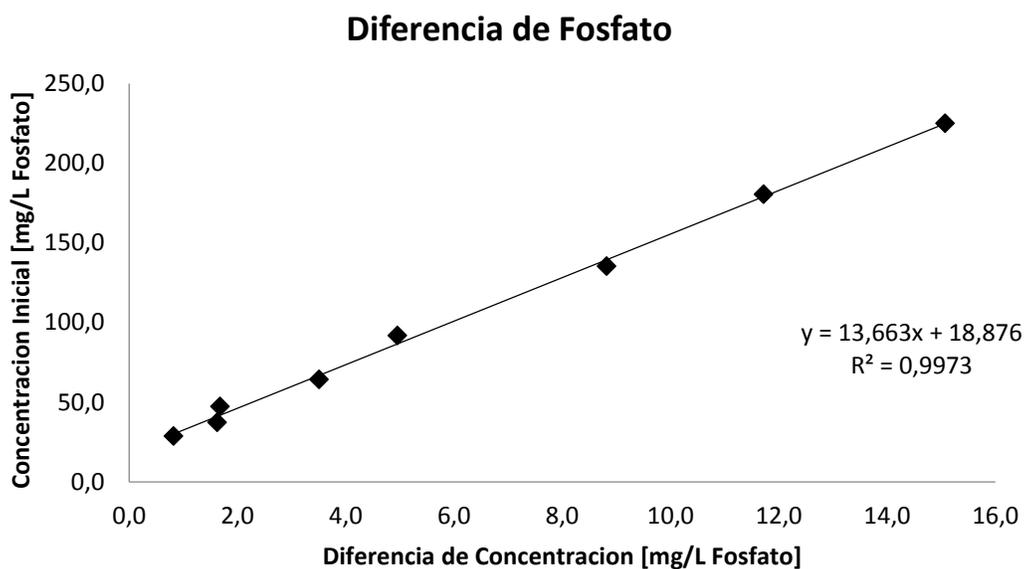


Figura 9. Fosfato Inicial vs. Fosfato final después del proceso de adsorción por medio de óxido de hierro pulverizado en contacto directo con la solución de fosfato, pH ajustado a 7

Una vez establecido los valores de pH a estabilizar y concentraciones a usar, se aplica los resultados en los filtros realizados de arena fijada de óxido de hierro, obteniendo los resultados mostrados en la **tabla**

4.

Tabla 4. Concentración final/Concentración inicial (Isoterma)

DIA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
C/Ci fosfato	C/5 ppm	0.310	0.274	0.274	0.167	0.399	0.417	0.507	0.677	0.668	0.704	0.972	-	-	-
	C/10 ppm	0.325	0.262	0.379	0.468	0.459	0.486	0.522	0.580	0.504	0.593	0.862	-	-	-
	C/25 ppm	0.338	0.334	0.423	0.715	0.563	0.660	0.663	0.774	0.778	0.763	0.903	-	-	-
	C/50 ppm	0.269	0.271	0.274	0.349	0.391	0.344	0.395	0.478	0.530	0.553	0.647	0.731	0.809	0.863

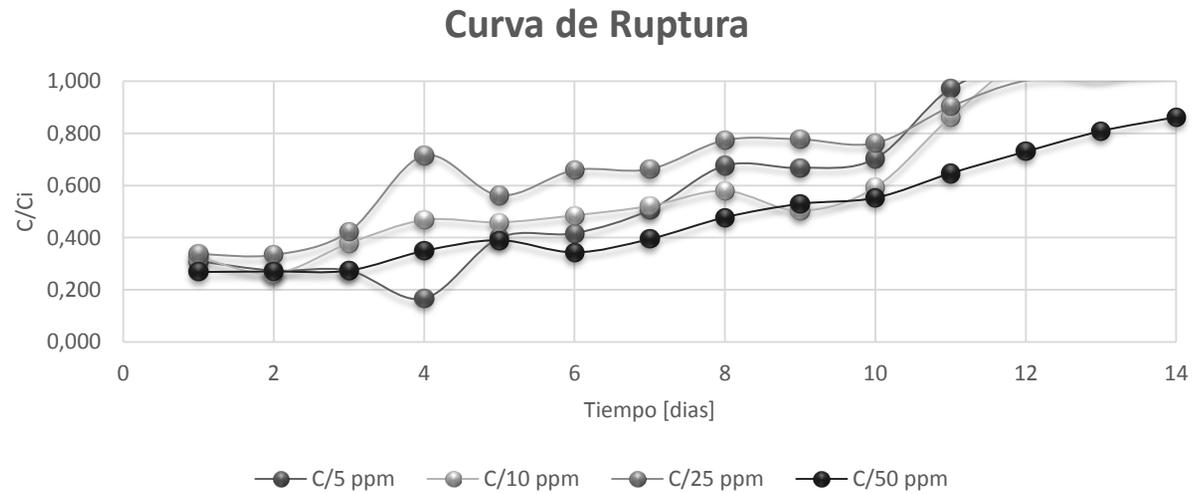


Figura 10. Curva de Ruptura de fosfato final / concentración inicial de fosfato vs. Tiempo, en mismo tamaño de lecho vs. Variación de la concentración.

La mayor capacidad de adsorción pertenece a la concentración de 50 ppm de fosfato, debido al porcentaje de remoción mostrado en la tabla 4.

La curva de ruptura de la figura 10 no es muy común, esta figura es provocado por varios factores: principalmente, se puede considerar la carencia al poder calcular la capacidad magnética del óxido de hierro, porque el procedimiento requiere una alta pureza de óxido de hierro magnético (magnetita) en el para una mayor eficiencia de adsorción; el método de arrastre magnético pudo determinar que aproximadamente el 50% de material de óxido de hierro es magnético, el otro porcentaje no tiene reacción con un imán, por lo tanto solamente la mitad puede interactuar con la cinética de la adsorción [26]; por otro lado, la fijación de óxido de hierro en arena no fue homogénea, debido al escaso espacio que tenía la mufla en el proceso de calcinación del óxido de hierro en arena, este procedimiento se lo realizó por separado conforme la capacidad del horno y de la mufla, [27]; además, según se menciona en estudios similares, la temperatura óptima para el proceso de adsorción por filtros de arena es de 30 °C y el proceso realizado en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la USFQ (LIA-USFQ) se llevó a cabo a temperatura ambiente de 13 a 16 °C (debido a la ubicación del laboratorio), el uso de temperatura alta promueve mayor interacción magnética a 15 a 45°C. El pH presente en toda la experimentación fue neutralizado (pH=7); pero, estudios previamente realizados a adsorción de fosfato, muestran que la capacidad de adsorción relacionada a este compuesto mejora en función a un pH ácido, y no neutro [26, 28].

Una vez establecido el valor de mayor adsorción 50 ppm de fosfato, se planteó variar el tamaño de filtro para comprobar el mayor porcentaje de remoción y el tiempo de exposición del compuesto en el filtro también se modificó, por diseño del filtro y tiempo de permanencia del compuesto en el filtro (4 horas y 13 minutos), como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Concentración final/Concentración inicial (Isoterma) con la misma concentración inicial y diferente tamaño del lecho

CONCENTRACION	TAMAÑO FILTRO	DIA DE RECOLECCION DE MUESTRA												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
C/CI = C/50 PPM FOSFATO	30 cm	0.137	0.097	0.101	0.103	0.116	0.111	0.436	0.518	0.809	0.907	0.866	0.832	0.908
	40 cm	0.179	0.160	0.138	0.111	0.073	0.032	0.073	0.034	0.093	0.203	0.211	0.278	0.461
	60 cm	0.152	0.124	0.142	0.124	0.088	0.103	0.057	0.088	0.057	0.073	0.137	0.121	0.109
	80 cm	0.171	0.167	0.147	0.133	0.104	0.078	0.106	0.101	0.073	0.068	0.073	0.091	0.096
C/CI = C/50 PPM FOSFATO	TAMAÑO FILTRO	DIA DE RECOLECCION DE MUESTRA												
		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
	30 cm	0.936	0.967	0.964	0.963	0.959	0.964	0.977	0.987	0.985	0.990	0.961	0.951	0.959
	40 cm	0.461	0.517	0.801	0.898	0.906	0.906	0.921	0.936	0.935	0.972	0.980	0.961	0.934
	60 cm	0.075	0.088	0.116	0.162	0.247	0.496	0.516	0.685	0.908	0.952	0.972	0.982	0.975
80 cm	0.114	0.106	0.114	0.089	0.088	0.086	0.185	0.185	0.249	0.310	0.390	0.512	0.651	

La curva de ruptura planteada en la figura 11, representa la adsorción de fosfato en función al tamaño de lecho fijado con óxido de hierro.

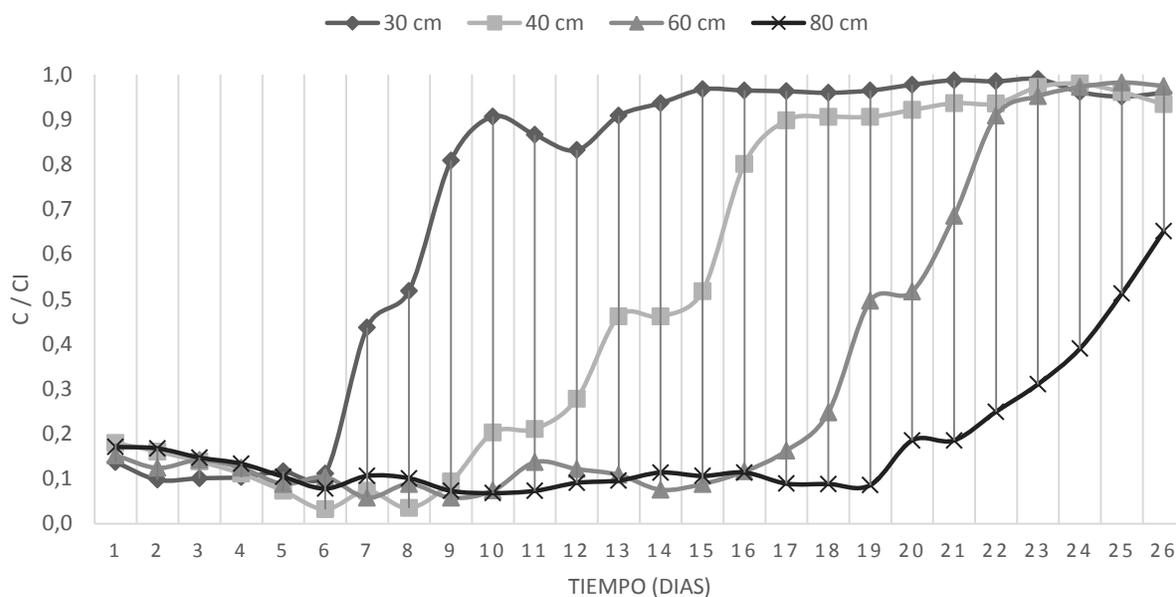


Figura 11. Curva de Ruptura de concentración de fosfato final / concentración inicial de fosfato vs. Tiempo, en misma concentración vs. Variación del tamaño del lecho.

La curva de ruptura de la figura 11, muestra claramente las Isotermas de Langmuir [28], para este caso la experimentación ocurrió en más días de los previstos, la concentración del 50 ppm de fosfato tuvo una mejor reacción en función a lecho arenoso fijado de óxido de hierro. [26], esto ocurrió debido al incremento del tiempo de estadía del compuesto dentro del lecho arenoso y el aumento de temperatura a 18°C [26, 28]. El comportamiento del lecho con 80 cm de longitud está relacionado a una isoterma de Langmuir, debido al tiempo de estadía del compuesto en el filtro. Cuando la experimentación llegó al día 26 este filtro aún no había llegado al equilibrio de la adsorción, por lo tanto tiene mayor tiempo de exposición del flujo de fosfato. El pH se ajustó a 7 [29] como el procedimiento anterior y se mantuvo el filtro en un lugar cerrado para evitar la influencia de otras sustancias presentes en el ambiente.

Con los datos antes obtenidos, se calculó la diferencia en el tiempo que toma el compuesto de fosfato en adsorberse en el lecho fijado de óxido de hierro, en relación con el 10% y al 90 % de cada lecho, como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Porcentajes de adsorción en función al tamaño del lecho

CONCENTRACIÓN	TAMAÑO FILTRO	DIAS	
		10%	90%
$C/C_i = C/50$ PPM	30 cm	2	10
	40 cm	4	17
	60 cm	5	23
	80 cm	5	28

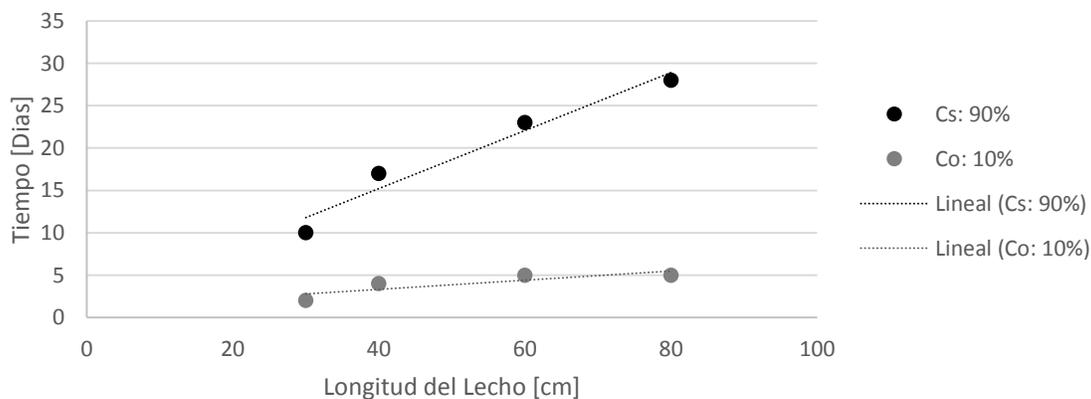


Figura 12. Tiempo vs. longitud del lecho (Método BDST) en función a 10% y 90% de adsorción.

En función a los resultados expuestos, el lecho con mayor tiempo de adsorción de fosfato es el de 80 cm, con un tiempo de 22 días desde el 10% al 90% de la relación de concentración final con concentración inicial, este problema puede deberse al transporte de masa por medio del lecho [29], considerando la longitud del filtro y el flujo de solución de fosfato, además del pH ajustado a 7 [26, 28] y temperatura constante entre 13 a 18 °C.

Proceso de coagulación-floculación

Para el proceso de coagulación-floculación se experimentó añadiendo una dosis de 200 mL de ácido clorhídrico (HCl) a óxido de hierro pulverizado, como resultado de esta mezcla obtuvimos una solución de 256 mL de cloruro de hierro hexahidratado $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. este compuesto es utilizado como agente coagulante en aguas con alto porcentaje de remoción de material orgánico. Dentro del proceso de combinación química entre el cloruro y el óxido de hierro, tuvo que intervenir la forma más estable en relación a la materia orgánica del óxido de hierro, para este caso fue la ferrihidrita, con una capacidad de combinación muy alta, estos compuestos tienen la capacidad de establecerse químicamente con compuestos orgánicos [24], mismos compuestos que se encuentran en la muestra (Tabla 7).

Tabla 7. Porcentaje de remoción en función al tiempo de exposición del agua contaminada a concentraciones variadas de cloruro de hierro.

Concentración [mgFeCl ₃ /L]	Volumen [mL FeCl ₃]	Turbidez inicial [NTU]	Turbidez final [NTU] 24H	%REMOCIÓN	Turbidez final [NTU] 72H	%REMOCIÓN
0	0	421	317.00	24.7	282.67	32.9
305	30.5	426	65.03	84.7	62.03	85.4
310	31	422	57.20	86.4	38.13	91.0
315	31.5	426	73.87	82.7	36.53	91.4
330	33	421	25.30	94.0	21.03	95.0
350	35	421	46.43	89.0	15.70	96.3
380	38	426	40.47	90.5	30.03	92.9
400	40	426	34.97	91.8	27.47	93.6
500	50	422	26.77	93.7	19.70	95.3
550	55	426	21.30	95.0	15.93	96.3
600	60	421	14.87	96.5	17.43	95.9
700	70	426	11.23	97.4	17.30	95.9
750	75	426	11.33	97.3	18.87	95.6
800	80	426	20.54	95.2	15.80	96.3
850	85	420	2.81	99.3	2.16	99.5
900	90	421	2.33	99.4	1.79	99.6
950	95	420	3.27	99.2	2.52	99.4
1000	100	421	2.11	99.5	1.62	99.6
1050	105	426	1.47	99.7	1.13	99.7

1100	110	421	3.38	99.2	2.60	99.4
1200	120	422	2.63	99.4	2.03	99.5
1300	130	422	3.49	99.2	2.68	99.4
1500	150	421	2.76	99.3	2.12	99.5
1750	175	422	2.56	99.4	1.97	99.5
2000	200	423	1.60	99.6	1.23	99.7
2500	250	430	3.65	99.2	2.81	99.3
3000	300	423	4.79	98.9	3.68	99.1

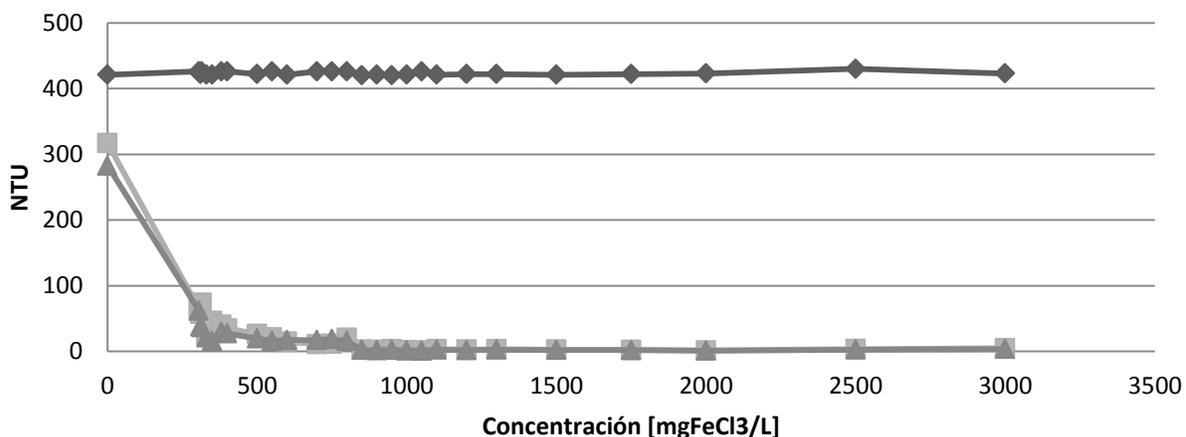


Figura 13. Turbidez (NTU) vs. concentración de cloruro de hierro

Para este ensayo se obtuvieron resultados acordes a la capacidad coagulante del cloruro de hierro (III) para la remoción de contaminante, pero la mayor dificultad que se detectó fue el decrecimiento del pH conforme aumentaba la concentración de Cloruro de Hierro [30], este aumento de acidez en el agua tratada, es muy peligroso al momento de la disposición final, y las normas ecuatorianas ambientales no lo permiten [10], este procedimiento llevado a cabo en laboratorio es muy eficiente con altas dosis de cloruro de hierro; pero a una mayor escala no puede ser utilizado por la gran cantidad de óxido de hierro y ácido clorhídrico que se requiere para obtener altos porcentaje de remoción, por otro lado, el uso de dosis pequeñas con alto porcentaje de remoción, con pH ajustado a 7, tiene porcentajes de remoción aceptables.

Posteriormente se estableció el parámetro de control de pH, para mejorar las condiciones en menor tiempo de remoción, como se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. Porcentaje de Remoción en función al tiempo de exposición del agua contaminada a concentraciones variadas de Cloruro de Hierro con un pH de 7.

<i>Muestra</i>	<i>Concentración [mgFeCl₃/L]</i>	<i>pH final</i>	<i>Turbidez inicial [NTU]</i>	<i>Turbidez final [NTU] 24H promedio</i>	<i>% Remoción</i>
1	0	7.1	421	317.00	24.70
2	5	7	426	260.67	38.81
3	10	7.1	422	148.00	64.93
4	15	7.3	426	145.67	65.81
5	20	7.3	421	169.00	59.86
6	30	7.2	421	227.33	46.00
7	40	7.3	426	119.00	72.07
8	50	7.1	426	180.33	57.67
9	80	7.2	422	184.33	56.32
10	100	7.2	426	135.67	68.15
11	100	7.3	421	96.77	77.02
12	150	7.3	426	88.00	79.34
13	200	7.2	426	77.83	81.73
14	250	7.6	426	44.00	89.67
15	300	7.2	420	63.17	84.96
16	400	7	421	31.33	92.56
17	450	7.2	420	81.17	80.67
18	500	7.2	421	70.77	83.19
19	600	7.2	426	37.57	91.18

Según los estudios realizados se determinó que, para un óptimo porcentaje de floculación de materia orgánica, un 75% de remoción es adecuado, por lo tanto, la concentración de 100 [mgFeCl₃/L], alcanza un porcentaje de 77.02% en 24 horas de sedimentación es aplicable en escalas superiores.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en la caracterización del agua residual determinan que el residuo sólido-húmedo de óxido de hierro, puede ser utilizado y reutilizado en tratamientos físico-químicos de agua. La utilización del óxido de hierro en el proceso de adsorción, con el material pulverizado y posteriormente fijado en arena en un filtro demostró las propiedades adsorbentes de hierro, provocando altos niveles de remoción de fosfato. La experimentación inicial con filtros con un afluente sintético con diferentes concentraciones tuvo mejores resultados en el proceso de adsorción de 50 ppm de PO_4^{3-} , éste proceso posibilitó la elaboración de filtros con cambios en la longitud del lecho. Dentro de esta etapa se logró que la relación sea más eficiente, entre la concentración inicial con concentración final en función del tiempo, para un lecho de 80 cm, porque había un mayor tiempo de acción del filtro.

Para el proceso de coagulación-floculación se comprobó satisfactoriamente el uso de cloruro de hierro en la floculación de agua contaminada con material suspendido. Se determinó un porcentaje de remoción de 77.02% en 24 horas de exposición con una concentración de 100 mg FeCl_3 /L. Por lo tanto, se estableció una relación entre tipos y capacidades de diferentes óxidos de hierro en la elaboración del experimento, debido a su gran variabilidad de componentes y su aporte en la adsorción de fosfato, como en la combinación y aplicación en la remoción de material orgánico.

En el Ecuador se vuelve improbable el aplicar este proceso de coagulación-floculación que permita alcanzar una remoción del 77,02%, por cuanto, los costos son altos, que no permitirían alcanzar un costo-beneficio a nivel empresarial, a pesar de que el porcentaje de remoción está dentro de los límites permitidos por la ley y son adecuados en el proceso de remoción de contaminantes, las empresas nacionales no cuentan con una planificación presupuestaria para obtener la concentración

deseada de cloruro de hierro (III), por lo que, las empresas prefieren utilizar métodos menos eficientes pero mucho más baratos, sin considerar beneficios ambientales.

Referencia

1. Diamond, Jared M. 2006. "Armas, gérmenes y acero : Breve historia de la humanidad en los últimos trece mil años". 22-66.
2. Castillo C, Luis F, Erick G, Vega C. 2016. "Análisis Del Impacto Comercial De Las Barreras No Arancelarias En Las Importaciones De Acero Inoxidable". 3-6.
3. Acerría del Ecuador C. A (ADELCA), 2015. "Procesos de Producción". 1-9.
4. Reynolds, Kelly A. 2001. "Tratamiento de aguas residuales en Latinoamérica". 48-49.
5. Ingenieros Consultores IVICSA. 2012. "Proyecto de Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de Acerías Paz del Rio, Nobsa, Colombia"1-3.
6. Flinn, Richard K. 1989. "Engineering materials and their applications". 322-324.
7. García, M. C., Alderete, S. I., & Meier, J. 2012. "Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas". 8-9.
8. Hernández, J., & Meurer, E. 1997. "Óxidos de hierro en los suelos: sus propiedades y su caracterización con énfasis en los estudios de retención de fósforo". 1-2.
9. Romero, M., Rincón, J. M., Mûsik, S., & Kozhukharov, W. 1997. "Caracterización estructural de vidrios con altos contenidos de óxidos de hierro obtenidos a partir de un residuo de la hidrometalurgia del zinc". 317-323.
10. Ministerio de Ambiente. 2015. " Texto Unificado de Legislación Secundaria, Medio Ambiente". 18-21.
11. Artiga, R. 2008. "El agua y el medio ambiente en Cuenca, Ecuador". EL AGUA, 118.
12. García-Cerda, Luis A., Rodríguez-Fernández, Oscar S., Betancourt-Galindo, Raul, Saldívar-Guerrero, Rosa. & Torres-Torres, Marco A. 2003. "Síntesis y propiedades de ferrofluidos de magnetita". 28-31.

13. Castells, Xavier E. 2012. "Valoración de residuos procedentes de grandes industrias: Reciclaje de residuos industriales". 12-15.
14. Hernández, J., & Meurer, E. 1997. "Óxidos de hierro en los suelos: sus propiedades y su caracterización con énfasis en los estudios de retención de fósforo". 2-4.
15. Rojas C., Paola M. 2014. "Diseño de un prototipo de uso doméstico para la remoción de arsénico en agua potable, basado en coagulación/floculación con cloruro de hierro (III)". 29-34.
16. Henze M, Loosdrecht M, Ekama G, Brdjanovic D. 2008. "*Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*"
17. Ministerio Del Ambiente. 2002. "Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua". 302.
18. Lapeña, Miguel R.1989. "Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales". 10-13.
19. Sánchez J, Sanabria J. 2009. "Metabolismos microbianos involucrados en procesos avanzados para la remoción de Nitrógeno, una revisión prospectiva". *Rev Colomb Biotecnol.* 114-124.
20. Sposito, G. 1989. "The Chemistry of soil". 276-278.
21. Schwertmann U, Taylor R. 1977. "Iron Oxides: Minerals in soil environments". 145-180.
22. Khampf, Patrick.1989. "O ferro no solo, In Anais da Reunião sobre ferro em solos inundados". 35-71.
23. Borggaard, Oscar.1981. "Selective extraction of amorphous iron oxide by EDTA from a mixture of amorphous iron oxide, goethite and hematite" 478-489.
24. Hernández, J., & Meurer, E. 1997. "Óxidos de hierro en los suelos: sus propiedades y su caracterización con énfasis en los estudios de retención de fósforo". 4.
25. McGraw, Hill. 2007. "Operaciones Unitarias en Ingeniería Química". 876-902.
26. Yoon et. al.2014." Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles". 342-347.
27. Liu, et al. 2012. "Simultaneous removal of arsenate and fluoride by iron and aluminum binary oxide: Competitive adsorption effects". 100-105.

28. Basu, T, Gupta, K & Gosh, C. 2011. "Performances of As(V) adsorption of calcined (250 °C) synthetic iron(III)–aluminum(III) mixed oxide in the presence of some groundwater occurring ions". 303-314.
29. Li, G, Gao, S, Zhang, S & Zhang, X. 2013. "Enhanced adsorption of phosphate from aqueous solution by nanostructured iron(III)–copper(II) binary oxides" 124-131.