

Trabajo Fin de Máster

Estudio de viabilidad para la reutilización de los fangos de ETAP como material adsorbente de fósforo procedente de efluentes de EDAR

Intensificación: *TRATAMIENTOS DE AGUAS*

Autor:

CARLOS MOSCARDÓ CARREÑO

Tutor:

DR. MIGUEL MARTÍN MONERRIS

Cotutor/es:

DRA. CARMEN HERNÁNDEZ-CRESPO

DR. VICENTE JAVIER MACIÁN CERVERA

Septiembre 2018



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

máster en ingeniería
hidráulica y medio ambiente
mihma

Datos del proyecto

Título del TFM en español: Estudio de viabilidad para la reutilización de los fangos de ETAP como material adsorbente de fósforo procedente de efluentes de EDAR

Título del TFM en inglés: Feasibility study of drinking water treatment sludge reuse from wastewater treatment plants (WWTP) as an adsorbent for phosphorous removal

Título del TFM en Valenciano: Estudi de viabilitat per a la reutilització dels fangs d'ETAP com a material adsorbent de fòsfor procedent d'efluents d'EDAR

Alumno: CARLOS MOSCARDÓ CARREÑO

Director: DR. MIGUEL MARTÍN MONERRIS

Codirector/es:

DRA. CARMEN HERNÁNDEZ CRESPO

DR. VICENTE JAVIER MACIÁN CERVERA

Fecha de Lectura: SEPTIEMBRE DE 2018

RESUMEN

El fango producido en estaciones de tratamiento de agua potable (ETAP) es un residuo que genera una seria y creciente preocupación ambiental. A pesar de que se han realizado estudios para la reutilización de los lodos provenientes de ETAP, su gestión en la mayoría de países es poco sostenible, debido a que se tiende a acumularlo en vertederos, aumentando así el coste global del tratamiento del agua.

En este proyecto, mediante dos aplicaciones diferentes, se pretende emplear fango de ETAP rico en aluminio como material adsorbente para reducir el fósforo de las aguas residuales. Dado que la eliminación del fósforo presente en vertidos de aguas residuales tratadas, es crucial para prevenir problemas de eutrofización que tienen como consecuencia final la ruptura del equilibrio de los ecosistemas acuáticos.

Por un lado, puesto que los humedales artificiales (HA) presentan un bajo rendimiento de eliminación de fósforo, se ha estudiado la reutilización de este fango como posible sustituto de las gravas como medio granular en HA, para mejorar así el rendimiento de eliminación de fosfatos mediante adsorción. Para ello, se ha realizado una columna de adsorción con fango deshidratado como material adsorbente para simular el lecho de un HA, los resultados indican una elevada capacidad de adsorción de fósforo inorgánico, ya que superados los 450 días tras el inicio de los ensayos, correspondiente a un porcentaje de saturación del lecho del 50.5%, se mantienen porcentajes de eliminación en torno al 80%.

Por otro lado, se ha estudiado el efecto de la adición de fango deshidratado de ETAP como ayudante al proceso de precipitación química de fosfato combinado con coagulante, determinándose que no mejora notablemente la calidad del agua y la producción de fangos es mayor, respecto a la situación donde únicamente se añade coagulante.

Palabras clave: fango de ETAP rico en aluminio, adsorción, eliminación de fósforo, precipitación química, humedal artificial.

RESUM

El fang produït en estacions de tractament d'aigua potable (ETAP) és un residu que genera una seriosa i creixent preocupació ambiental. Tot i que s'han realitzat estudis per a la reutilització de fangs provinents d'ETAP, la seua gestió en la majoria de països és poc sostenible, pel fet que hi ha tendència a acumular-lo en abocadors, augmentant així el cost global del tractament d'aigua.

En aquest projecte, mitjançant dos aplicacions diferents, es pretén utilitzar fang d'ETAP com a material adsorbent per reduir el fòsfor de les aigües residuals. Atés que l'eliminació del fòsfor present en els abocaments d'aigües residuals tractades, és crucial per previndre els problemes d'eutrofització que tenen com a conseqüència final el trencament de l'equilibri químic dels ecosistemes aquàtics.

D'una banda, donat que els aiguamolls artificials presenten un baix rendiment d'eliminació de fòsfor, s'ha estudiat la reutilització d'aquest fang com a possible substitut de les graves com a medi granular en aiguamolls artificials, per millorar així el rendiment d'eliminació de fòsfor mitjançant adsorció. Per a això, s'ha realitzat una columna d'adsorció amb fang deshidratat com a material adsorbent per tal de simular el llit d'un aiguamoll artificial, els resultats indiquen una elevada capacitat d'adsorció, ja que superats els dies 450 després de l'inici dels assajos, corresponent a un percentatge de saturació del fang del 50.5% ,es mantenen percentatges d'eliminació entorn del 80%.

D'altra banda, s'ha estudiat l'efecte de l'addició de fang d'ETAP com a ajudant al procés de precipitació química de fosfat combinat amb coagulant., determinant-se que no millora notablement la qualitat de l'aigua i la producció de fangs és més gran, respecte a la situació on únicament s'afegeix coagulant.

Paraules clau: fangs provinents d'ETAP a base d'alumini, adsorció, eliminació de fòsfor, precipitació química, aiguamolls artificials.

ABSTRACT

Alum-based drinking water treatment sludge (Al-DWTS) produced at water treatment plants is a by-product that generates a serious and growing environmental concern. Although some studies have been carried out for the reuse of Al-DWTS, in most countries its management is not sustainable, since it is treated as a waste for landfilling. In this study, through two different applications, it is intended to use Al-DWTS as an adsorbent to reduce phosphorus from wastewater. Given that the elimination of phosphorus present in treated wastewater discharges, it is a cornerstone to prevent eutrophication issues that have as a final consequence the rupture of the equilibrium of aquatic ecosystems.

On the one hand, since constructed wetlands (CWs) have a low phosphorus removal potential, reuse of Al-DWTS has been studied as a possible substitute for gravels as a filter media in CWS, in order to improve the phosphate removal performance through adsorption. To do this, an adsorption column with Al-DWTS as main filter media to simulate the substrate of a CW. The results suggest a high adsorption capacity, since after 450 days from the beginning of the trials, corresponding to a percentage of saturation of the Al-DWTS of 50.5%, removal percentages are maintained around 80%. On the other hand, the addition effect of Al-DWTS combined with coagulant for phosphate removal by chemical precipitation has been studied, determining that it does not improve noticeably the quality of the water and the production of sludge is greater, regarding the trial where only coagulant was added.

Keywords: Alum-based drinking water treatment sludge, adsorption, phosphorus removal, chemical precipitation, constructed wetland.

ÍNDICE

1.	Introducción.....	1
1.1.	Gestión de los fangos de ETAP	1
1.2.	Contaminación de las aguas por fósforo	2
1.3.	Marco legislativo	3
1.4.	Fases del proyecto.....	5
2.	Objetivos.....	6
3.	Fundamento teórico	8
3.1.	El fósforo	8
3.1.1.	Estados del fósforo en el agua	8
3.1.2.	Transformaciones del fósforo.....	9
3.2.	Procesos convencionales de eliminación de fósforo.....	10
3.2.1.	Precipitación química	10
3.2.2.	Eliminación biológica de fósforo	11
3.3.	Proceso no convencional eliminación de fósforo: Humedales Artificiales	12
3.3.1.	Eliminación de fósforo en humedales artificiales.....	14
3.3.2.	Eliminación de nitrógeno en humedales artificiales.....	16
3.4.	Adsorción como método de eliminación de fósforo	17
3.4.1.	Tipos de adsorción.....	17
3.4.2.	Curva de ruptura	18
3.4.3.	Equilibrio e isoterma de adsorción	19
3.4.4.	Factores que influyen en la adsorción	21
3.4.5.	Materiales alternativos adsorción de fosfatos.....	23
3.4.6.	Modelación proceso de adsorción de fósforo	24
4.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	27
4.1.	Muestreo y características del agua residual empleada	27

4.2.	Descripción del material adsorbente	29
4.2.1.	Composición del fango	29
4.2.2.	Propiedades físico-químicas del fango	30
4.2.3.	Acondicionamiento de los fangos	31
4.3.	Descripción de los ensayos	32
4.3.1.	Ensayos de adsorción en columna	32
4.3.2.	Ensayo plantación de carrizo común	33
4.3.3.	Ensayo fango ETAP como ayudante al proceso de precipitación química de fósforo	34
4.4.	Métodos de cálculo	36
4.5.	Métodos analíticos	38
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
5.1.	Isoterma de adsorción	39
5.2.	Ensayos de adsorción en columna operada en flujo discontinuo.....	40
5.2.1.	Evolución de la adsorción de fosforo	41
5.2.2.	Influencia del tiempo de retención hidráulico en la velocidad adsorción de fósforo	45
5.2.3.	Influencia del tiempo de retención hidráulico en los parámetros de estudio	48
5.2.4.	Ensayos de desorción	52
5.2.5.	Cumplimiento requisitos de vertido fósforo.....	55
5.2.6.	Presencia de aluminio en el efluente	58
5.2.7.	Evolución de la turbidez y conductividad eléctrica en el efluente	60
5.2.8.	Comportamiento en la eliminación de nitrógeno	63
5.2.9.	Variaciones en la concentración de nitrito	66
5.2.10.	Simulación adsorción en columna.....	68
5.3.	Ensayos de plantaciones	69

5.4. Ensayo fango ETAP como ayudante al proceso de precipitación química de fósforo.....	71
5.4.1. Resultado Jar-Test	71
5.4.2. Resultado análisis estadístico	78
6. Diseño plantas piloto	81
6.1. Dimensiones del humedal artificial piloto	81
6.2. Medio granular.....	81
6.3. Modo de operación	82
6.3.1. Operación en modo discontinuo.....	82
6.3.2. Operación en modo continuo.....	84
6.4. Sistema de distribución y drenaje	85
6.5. Materiales y equipos	86
7. Conclusiones.....	87
8. Desarrollos futuros	90
9. Bibliografía.....	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Parque natural de la Albufera en estado hipereutrófico.....	2
Figura 3.1 Transformaciones del fósforo.	9
Figura 3.2. Concentración de fosfato durante el proceso de eliminación biológica.....	11
Figura 3.3. Humedal artificial de flujo superficial.	13
Figura 3.4. Humedal artificial subsuperficial de flujo horizontal.....	13
Figura 3.5. Humedal artificial subsuperficial de flujo horizontal.....	14
Figura 3.6. Representación teórica de la curva de saturación.	18
Figura 4.1. Esquema de tratamiento EDAR de Carrícola.	27
Figura 4.2. (a) Era de secado ETAP la Presa y (b) fango procesado.....	29
Figura 4.3. (a) Tamaños de partícula fango y (b) tamiz automático 1 mm.	31
Figura 4.4. (a) Esquema y (b) fotografía del montaje experimental ensayos columna. .	32
Figura 4.5. (a) Toma de muestra carrizo y (b) muestras carrizo preparadas.	33
Figura 4.6. (a) Ensayo de Jar Test y (b) sedimentación en cono Imhoff.....	35
Figura 5.1. Isoterma de adsorción.	39
Figura 5.2. Volumen tratado por la columna en función del tiempo acumulado.	40
Figura 5.3. Concentraciones de fosfato del influente y efluente de la columna de adsorción.....	41
Figura 5.4. Rendimiento de eliminación de fosfatos en la columna de adsorción.	42
Figura 5.5. Relación entre la concentración del influente y efluente en la columna de adsorción.....	43
Figura 5.6. Evolución del fosfato añadido y adsorbido acumulado.	43
Figura 5.7. Masa de fosfato acumulada por m ² en la columna.....	44
Figura 5.8. Relación K_{prom} con el TRH.	47
Figura 5.9. Relación entre la K_{prom} y el porcentaje de saturación de la columna.....	47
Figura 5.10. Rendimiento eliminación de fosfato en función del TRH (mismo % saturación columna).....	49
Figura 5.11. Relación K con el TRH (mismo % saturación columna).....	50
Figura 5.12. Concentración del nitrógeno en función del TRH (mismo % saturación columna).....	51
Figura 5.13. Condentración nitrito en función TRH (mismo % saturación columna). ..	52
Figura 5.14. Conductividad eléctrica tras cada lavado.....	53
Figura 5.15. Relación porcentaje de saturación columna respecto la concentración en fosfatos.	55

Figura 5.16. Relación volumen acumulado columna respecto la concentración en fosfatos.	56
Figura 5.17. Presencia de fosfato en el efluente en función del % de saturación.....	57
Figura 5.18. Presencia de aluminio en el efluente.....	59
Figura 5.19. Seguimiento de la turbidez en el influente y efluente de la columna.....	61
Figura 5.20. Seguimiento conductividad del influente y efluente de la columna.	62
Figura 5.21. Seguimiento concentración y eliminación de amonio en la columna.	63
Figura 5.22. Seguimiento concentración nitrato en el influente y efluente de la columna.	64
Figura 5.23. Evolución NID en la columna.....	65
Figura 5.24. Seguimiento concentración nitrito en el influente y efluente de la columna.	66
Figura 5.25. Modelo adsorción en columna.	68
Figura 5.26. Evolución crecimiento de la vegetación.	69
Figura 5.27. Concentración de metales en los tallos de la vegetación plantada.....	70
Figura 5.28. (a) Rendimiento eliminación y (b) concentración de fosfato con la variación de fango y coagulante.....	71
Figura 5.29. (a) Rendimiento eliminación y (b) concentración de fósforo total con la variación de fango y coagulante.....	73
Figura 5.30. (a) Rendimiento eliminación de turbidez y (b) datos de turbidez con la variación de fango y coagulante.....	74
Figura 5.31. (a) DQO (mg/l) y (b) volumen de fango, con la variación de fango y coagulante.....	75
Figura 5.32. (a) Jar-Test y (b) sedimentación en cono Imhoff para ensayo con fango rechazo.....	77
Figura 5.33. (a) Diagrama de Pareto y (b) superficie de respuesta para la eliminación de fosfato.....	78
Figura 5.34. (a) Diagrama de Pareto y (b) superficie de respuesta para la eliminación de fósforo total.....	78
Figura 5.35. (a) Diagrama de Pareto y (b) superficie de respuesta para la eliminación de turbidez.....	79
Figura 5.36. (a) Diagrama de Pareto y (b) superficie de respuesta para la producción de fango.....	79
Figura 6.1. Distribución en profundidad de las capas del medio granular.....	81

Figura 6.2. Esquema de montaje sistema discontinuo.....	83
Figura 6.3. Representación sistema continuo.	84
Figura 6.4. (a) Esquema sistema de vertido y recogida lineal; (b) fotografía sistema de distribución de una de las plantas piloto.....	86

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Normativa española referente a la calidad de las aguas.	3
Tabla 1.2. Requisitos de los vertidos procedentes EDAR en zona sensible.....	4
Tabla 3.1. Ejemplos de materiales reutilizados para la adsorción de fósforos.	23
Tabla 4.1. Características medias calidad del agua EDAR de Carrícola.....	28
Tabla 4.2. Composición fangos la ETAP La Presa y valores bibliográficos típicos.....	30
Tabla 4.3. Parámetros físicos-químicos del fango a diferentes tamaños de partícula. ...	30
Tabla 4.4. Combinación ensayos aplicación fango ETAP en coagulación.	36
Tabla 5.1. Constante cinética de eliminación media (primer intervalo).....	46
Tabla 5.2. Constante cinética de eliminación media (segundo intervalo).	46
Tabla 5.3. Concentración influente y efluente en función del TRH.....	48
Tabla 5.4. Calidad de influente y efluente tras los lavados.	53
Tabla 5.5. Comparativa diferentes métodos determinación de aluminio soluble en agua.	60
Tabla 5.6. Resultados principales Jar-Test.	71
Tabla 6.1. Características materiales del medio granular.	82
Tabla 6.2. Kilogramos de material granular necesarios.	82
Tabla 6.3. Volumen útil del medio granular.....	82
Tabla 6.4. Estudio de las diferentes alternativas teóricas.	83
Tabla 6.5. Resumen características del ciclo. Ejemplo alternativa A2.....	84

1. INTRODUCCIÓN

De acuerdo con el último informe demográfico publicado por el Departamento de Asuntos Económicos y Sociales de las Naciones Unidas, la población mundial actual es aproximadamente 7600 millones de personas y se prevé que alcanzará los 8600 millones para 2030 (United Nations, 2017). Un incremento de la población que supone un mayor consumo de recursos naturales y una mayor generación de residuos.

Ante dicho escenario, se presenta un desafío mundial donde cada vez cobren mayor importancia políticas y soluciones destinadas a cumplir con los Objetivos de Desarrollo Sostenibles (ODS), con el fin de garantizar el bienestar social velando por la protección del medioambiente.

El sector del agua debe adaptarse a las nuevas exigencias aplicando tecnologías más sostenibles que fomenten la disminución de productos químicos, menores requerimientos energéticos y la recuperación de recursos.

Para ello, se ha evaluado cómo aprovechar el demostrado potencial como material adsorbente de fosfatos del fango rico en aluminio (Bal et al., 2016; Naranjo, 2017) procedente de Estaciones de Tratamiento de Agua Potable (ETAP).

En esta línea, el siguiente proyecto, trata de aportar una solución más sostenible a dos destacadas problemáticas ambientales actuales, ambas relacionadas con diferentes etapas del ciclo integral del agua, que como se describirán a continuación, son la generación de un gran volumen de fangos de ETAP (Babatunde y Zhao, 2007; Ahmad et al., 2016) y la contaminación de las masas de agua por nutrientes procedentes de las aguas residuales tratadas (Hernández-Crespo et al., 2017).

Por todo ello, se considera imperativo fomentar investigaciones y proyectos destinados a paliar los problemas presentados que integren el principio de economía circular.

1.1. Gestión de los fangos de ETAP

Pese a que poseen diferentes características en función de la calidad del agua a potabilizar y de los tratamientos que se le apliquen, por norma general, los fangos de ETAP pueden ser clasificados como residuos no peligrosos al no afectar esta variación de sus propiedades en el nivel de toxicidad. Sin embargo, es un residuo que se está produciendo en grandes cantidades de forma global (Babatunde et al., 2011) y en la mayoría de países

su gestión supone un problema de sostenibilidad, ya que se tiende a acumularlo en vertederos. Un método poco práctico ante la creciente dificultad de encontrar lugares idóneos para la construcción de vertederos, que a su vez aumenta el coste global asociado al tratamiento del agua, debido a los costes de operación (Ahmad et al., 2016).

1.2. Contaminación de las aguas por fósforo

Como se ha comentado anteriormente, otro aspecto que supone una de las problemáticas ambientales más frecuentes y peligrosas para la calidad del agua, es la contaminación por nutrientes inorgánicos, principalmente sales disueltas de nitrógeno y fósforo, en parte debidas a consecuencia de las elevadas concentraciones de fósforo y nitrógeno que aportan las aguas residuales urbanas tratadas.

Este fenómeno, conocido como eutrofización, se caracteriza por la proliferación de algas se desarrolla en las zonas más próximas a la superficie del agua; generando un aumento de la turbidez y aportando el color verde característico de las masas de agua eutrofizadas. De este modo, la luz es interceptada por estos organismos fotosintéticos impidiendo que sus haces penetren a capas más profundas, impidiendo el crecimiento de la vegetación sumergida y el desarrollo de multitud de especies.

Por tanto, tiene severas consecuencias para el medio ambiente, ya que se generan numerosas modificaciones del hábitat que tienen como consecuencia final la ruptura del equilibrio del ecosistema. La solución a este problema es conceptualmente sencilla, ya que bastaría con reducir el aporte de nutrientes a las masas de agua y retirar los nutrientes acumulados en los sedimentos, sin embargo, su puesta en práctica es mucho más compleja.



Figura 1.1. Parque natural de la Albufera en estado hipereutrófico.
(Fuente: Periódico Las Provincias)

1.3. Marco legislativo

La legislación en materia de calidad de las aguas surge con la finalidad de preservar el deterioro de los ecosistemas acuáticos y poder garantizar la demanda de agua en cantidad suficiente y calidad óptica para un determinado uso, así como de promover un uso y una gestión sostenible de este recurso clave para el desarrollo de la población.

En la Tabla 1.1, se recoge toda la normativa en materia de calidad de las aguas aplicable en el Estado español. La citada legislación, se adapta a las exigencias fijadas en la Directiva Marco Europea del Agua (DMA), que surge en respuesta a la necesidad de la unificación de las actuaciones en materia de gestión del agua en el entorno de la Unión Europea.

Tabla 1.1. Normativa española referente a la calidad de las aguas.

-
- Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental.
 - Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.
 - Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.
 - Real Decreto 1341/2007, de 11 de octubre, sobre la gestión de la calidad de las aguas de baño.
 - Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.
 - Real Decreto 261/1996, de 16 de febrero, sobre protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias.
 - Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.
 - Real Decreto 1514/2009, de 2 de octubre, por el que se regula la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro.
-

En el ámbito de este trabajo, son cuatro los Reales Decretos utilizados como referencia: RD 509/1996, RD 140/2003, RD 1620/2007 y RD 817/2015.

El RD 509/1996, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas, tiene por objeto la transposición de la Directiva 91/271/CEE. En el anexo I del documento se establecen los requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas, donde únicamente se fijan como criterios la demandan bioquímica de oxígeno (DBO_5 a $20^{\circ}C$), demanda química de oxígeno (DQO) y total de sólidos en suspensión. Sin embargo, si el vertido se realiza en zona sensible, es necesario someter a un tratamiento más riguroso que permita la

eliminación de nutrientes (Nitrógeno total y/o Fósforo total), a todos aquellos vertidos de aguas residuales urbanas procedentes de aglomeraciones urbanas de más de 10.000 habitantes equivalentes. Considerándose que un medio acuático es zona sensible cuando puede ser incluido en alguno de los siguientes grupos (Directiva 91/271/CEE):

- I) Lagos, lagunas, embalses, estuarios y aguas marítimas que sean eutróficos o que podrían llegar a ser eutróficos en un futuro próximo si no se adoptan medidas de protección.
- II) Aguas continentales superficiales destinadas a la obtención de agua potable que podrían contener una concentración de nitratos superior a 50 mg/l NO₃⁻.
- III) Masas de agua en las que sea necesario un tratamiento adicional al tratamiento secundario para cumplir lo establecido en la normativa comunitaria

En la Tabla 1.2, quedan recogidos tales requisitos de los vertidos procedentes de instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas realizados en zonas sensibles cuyas aguas sean eutróficas o tengan tendencia a serlo en un futuro próximo.

Tabla 1.2. Requisitos de los vertidos procedentes EDAR en zona sensible.

	Concentración según Habitante equivalente (he)		Porcentaje mínimo de reducción
	10000 a 100000 (he)	> 100000 (he)	
Nitrógeno total	15 mg/l N	10 mg/l N	70-80
Fósforo total	2 mg/l P	1 mg/l P	80

Por otro lado, dado que uno de los objetos de estudio del presente trabajo es la determinación de la posible liberación de aluminio en el efluente de la corriente tratada, dado que el RD 509/1996 no establece un requisito para este metal, se ha tomado como referencia el RD 140/2003, que fija los criterios sanitarios para la calidad del agua potable, ya que al tratarse de agua potable establece los criterios más estrictos en referente a los posibles contaminantes que pueda contener el agua.

Finalmente, se ha consultado el RD 1620/2007 para comprobar si el efluente de los ensayos realizados permite adecuar su calidad a la normativa de reutilización aplicable en cuanto a los valores máximos de turbidez. Asimismo, se ha comparado los resultados en cuanto a concentración de fósforo con los criterios fijados en el Real Decreto 817/2015, que tiene por objeto el establecimiento de valores de referencia indicadores que permitan evaluar y controlar la calidad ambiental de las masas de agua superficiales.

1.4. Fases del proyecto

El presente proyecto se enmarca dentro de la Cátedra Aguas de Valencia, cuyo objetivo es completar la formación de los estudiantes a través de proyectos prácticos en materias de métodos de tratamiento de aguas residuales en EDAR; instalaciones hidráulicas; o en restauración ambiental de ríos.

En concreto, este proyecto desarrollado dentro del ámbito del tratamiento de aguas, se ha ejecutado hasta la fecha en dos etapas consecutivas, la primera fase se inició durante el curso 2017-2018 y fue desarrollada por Yarmari Naranjo, cuyo trabajo quedó recogido en el Trabajo de Fin de Máster titulado: *“Estudio para mejorar la eliminación de fósforo en humedales artificiales empleando fangos generados en la potabilización del agua, mediante procesos de adsorción. Aplicación a la potabilizadora la presa (Manises, Valencia)”*. Y la segunda de las fases, desarrollada en el curso 2018-2019, queda recogida en este documento.

2. OBJETIVOS

El presente Trabajo Fin de Máster tiene como objetivo el estudio de viabilidad para la reutilización de los fangos de ETAP como material adsorbente de fósforo procedente de efluentes de EDAR. Para ello, se ha estudiado el uso de fango de ETAP, por un lado, como material para su futura integración como relleno en humedales artificiales y, por otro, evaluando su reutilización como ayudante al proceso de precipitación química de fósforo.

En cuanto a la integración de fango de ETAP en humedales artificiales, se ha planteado una serie de objetivos específicos, descritos a continuación:

- Seguimiento y control de la columna de adsorción a escala de laboratorio en régimen discontinuo.
- Evaluación las características físico-químicas y composición química tanto del influente como del efluente de la columna.
- Simulación y estudio del efecto de desorción ante episodios de lluvia, mediante la ejecución de ensayos con agua desionizada.
- Evaluación del comportamiento de la columna ante agua residual doméstica tratada cuando la columna se encuentra al 50% de saturación, para evaluar el cumplimiento de la normativa vigente.
- Estudio del efecto de la concentración inicial en el rendimiento de eliminación de fosfatos.
- Estudio del efecto del tiempo de retención hidráulico en el rendimiento de eliminación de fosfatos.
- Modelación matemática adsorción en columna.
- Diseño de una planta piloto de mayor escala para su instalación a salida de depuradora.
- Seguimiento de plantaciones con carrizo común utilizando fango como sustrato, para evaluar su crecimiento y posible absorción de metales por parte de la vegetación.

En cuanto al efecto de la adición de fango como ayudante al proceso de precipitación química para la eliminación de fósforo, se ha planteado los siguientes objetivos específicos:

- Analizar a partir de ensayos jar-test el efecto de la combinación de fango de ETAP con coagulante primario.
- Estudio de las variables: fósforo eliminado, turbidez, pH, conductividad y producción de fangos.

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1. El fósforo

El fósforo es un elemento químico escaso en la corteza terrestre que se puede encontrar en la naturaleza en forma de diversos compuestos en estado sólido o líquido. Se trata de un nutriente esencial para el desarrollo de la vida, cobrando especial relevancia en especies vegetales y microorganismos de ecosistemas acuáticos, donde a menudo es un nutriente limitante.

En las aguas residuales el fósforo proviene principalmente de desechos humanos, actividades industriales, productos de limpieza, así como fertilizantes y productos fitosanitarios extensamente utilizados en explotaciones agrícolas.

3.1.1. Estados del fósforo en el agua

El fósforo presente en el agua puede clasificarse de diferentes formas. Una de las más habituales es dividir en fósforo orgánico o soluble, y si está en forma soluble o particulada (Adaptado de C. Chapra, 1997):

- Fósforo soluble inorgánico. También llamado fósforo soluble reactivo u ortofosfatos, es la forma en la cual puede ser utilizado directamente por las plantas y los microorganismos presentes en el agua. Este grupo lo forman las especies iónicas H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} , siendo la especie predominante función del pH del medio, como se ilustra en la Figura 3.1. Este grupo representa una importante proporción del fósforo total en aguas residuales.
- Fósforo particulado inorgánico. Forman parte de esta categoría los ortofosfatos adsorbidos en los sedimentos o en otras partículas de la columna de agua, fosfato presente en minerales como la apatita y fosfatos complejos formando parte de precipitados.
- Fósforo soluble orgánico. Se trata de compuestos coloidales o disueltos, que principalmente provienen de la descomposición de compuestos de fósforo particulado.
- Fósforo particulado orgánico. Fósforo procedente de residuos orgánicos, al formar parte de la estructura de animales y plantas.

3.1.2. Transformaciones del fósforo

En las masas de agua el fósforo puede sufrir diferentes procesos que entre los que cabría destacar:

- **Mineralización.** Es el proceso mediante el cual el fósforo orgánico es convertido en fósforo inorgánico soluble mediante procesos de hidrólisis enzimática llevados a cabo por la acción de diversos microorganismos. Es un proceso lento que depende principalmente de la temperatura, pH y humedad.
- **Adsorción del fósforo inorgánico.** Proceso por el cual el fósforo inorgánico soluble es retenido en la superficie de un sólido, como pueden ser arcillas, óxidos de calcio o aluminio. El fósforo tiende a adsorberse fácilmente.
- **Sedimentación.** Proceso mediante el cual los residuos de fósforo orgánico particulado procedente de animales y plantas, así como el fósforo inorgánico soluble adsorbido en la superficie de diferentes sólidos disueltos, son transportados por la corriente de agua y depositados en el fondo de ríos, lagos...
- **Consumo por el fitoplancton.** Se produce una absorción de fosfatos y fósforo orgánico disuelto por parte del fitoplancton. Proceso que puede darse a la inversa, pudiéndose liberar estos compuestos absorbidos.
- **Precipitación/disolución.** En ecosistemas acuáticos es un fenómeno que adquiere mayor importancia en los sedimentos, donde dependiendo de las condiciones redox se puede dar la precipitación o disolución del fósforo inorgánico, dándose así una interacción con la columna de agua. Frecuentemente el fósforo precipita como fosfatos cálcicos en medio alcalino, como fosfatos de aluminio y hierro en medio ácido.

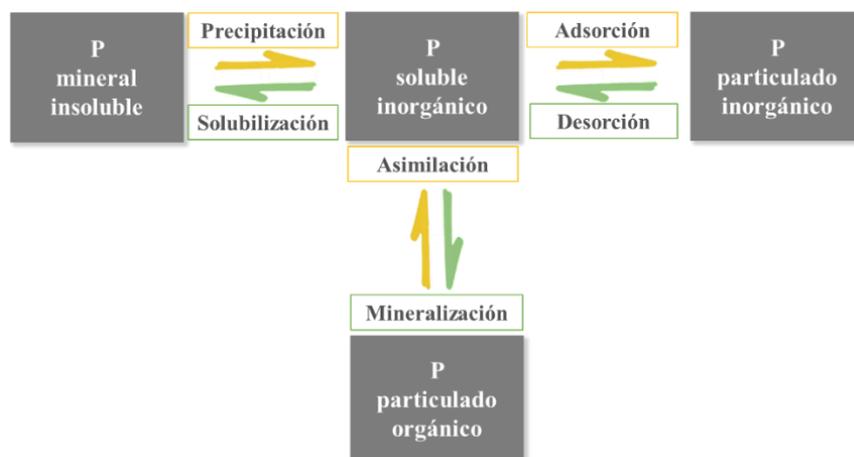


Figura 3.1 Transformaciones del fósforo.

3.2. Procesos convencionales de eliminación de fósforo

La eliminación de fósforo puede realizarse por diversos métodos, en la práctica las dos opciones más empleadas son la precipitación química y la eliminación biológica. No obstante, otros métodos no tan frecuentes a nivel de explotación, como son el intercambio iónico y la adsorción, representan técnicas viables para eliminación de fosfatos. Cada uno de estos procesos presenta ventajas y limitaciones, que en función del caso concreto a tratar deben ser contempladas.

Históricamente, el método más extendido en las EDAR ha sido el de precipitación química, debido a múltiples razones como pueden ser los altos rendimientos de eliminación o su fácil implementación. Sin embargo, la eliminación biológica de fósforo (Enhanced Biological Phosphorus Removal, EBPR) presenta numerosas ventajas entre las que destaca una buena relación eliminación-coste frente a otras alternativas (Bashar et al. 2018). Por ello, en la actualidad la eliminación por vía biológica está desplazando a la precipitación química.

3.2.1. Precipitación química

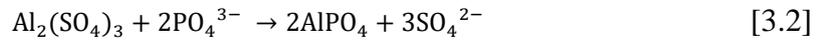
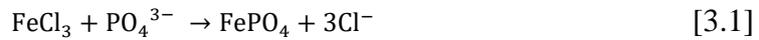
La precipitación química es un proceso físico-químico que consiste en la adición de un reactivo para generar un precipitado insoluble, generalmente en un medio acuoso. Dicho proceso puede ser empleado para la eliminación de fósforo presente en el agua mediante la adición de cal o bien una sal férrica o de aluminio. Como resultado de la reacción de los iones metálicos y los fosfatos, se generan complejos insolubles que pueden ser eliminados por decantación.

Se trata de un método flexible ya que puede ser aplicado en diferentes etapas del tratamiento del agua y su dosificación puede ajustarse en función del rendimiento de eliminación de fosfatos requerido. Así mismo, es un proceso de fácil implantación que no requiere elevados medios técnicos.

La eficacia de este tratamiento depende de factores que tienen influencia sobre el equilibrio de precipitación, como son la temperatura, pH o el efecto del ión común (Bolaños, 2003).

Cuando la cantidad de fósforo a eliminar es muy elevada o bien se tienen que gestionar grandes volúmenes de agua, se requiere el empleo de una gran cantidad de reactivo, lo que supone un elevado coste de reactivos, así como una alta producción de fango.

El proceso de precipitación de fosfato mediante el uso de sales de hierro o aluminio puede ser descrito mediante las reacciones 3.1 y 3.2, respectivamente.



Las reacciones 1 y 2, están ajustadas y por tanto la relación estequiométrica observada entre el hierro (Fe) y el aluminio (Al) respecto al fosfato producto de las reacciones, es mol a mol, es decir, por cada mol de Fe o Al empleado se obtendrá un mol de fosfato precipitado forma de fosfato férrico o de aluminio. Sin embargo, la experiencia ha demostrado que tales relaciones deben ser modificadas, debido a que en el proceso intervienen múltiples reacciones secundarias que disminuyen el rendimiento de la operación. En consecuencia, se pueden emplear relaciones bibliográficas, o bien realizar ensayos de laboratorio específicos para determinar la dosis óptima a añadir.

3.2.2. Eliminación biológica de fósforo

Pese a que en cualquier tratamiento biológico se elimina fósforo, debido a que es un nutriente necesario para el desarrollo de los diversos microorganismos contenidos el agua residual, dicha eliminación puede ser insuficiente para cumplir unos requisitos de vertido establecidos. Para conseguir una mayor eliminación de fósforo, los sistemas de fangos activados pueden ser modificados con el objetivo de favorecer las condiciones óptimas de las bacterias PAO (Poliphosphate Accumulating Organisms).

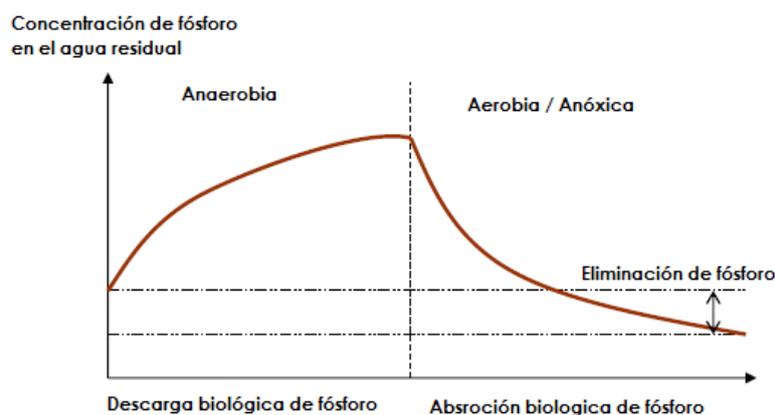


Figura 3.2. Concentración de fosfato durante el proceso de eliminación biológica.
(Fuente: Adaptado de Ferrer y Seco, 2007)

Cuando se alternan condiciones anaerobias y aerobias (Figura 3.2), las PAO son bacterias capaces de desarrollarse y acumular elevadas cantidades de fosfato inorgánico en forma

de polifosfatos. De este modo, se puede conseguir la eliminación de fósforo del agua residual que pasa a formar parte del contenido de la biomasa.

La eliminación biológica de fósforo presenta numerosas ventajas frente a la precipitación química, al no emplearse reactivos químicos supone, por un lado, un menor coste económico y, por el otro, la ausencia de elevadas concentraciones de hierro o aluminio en el efluente procedentes de los reactivos para generar la precipitación. Así mismo, se produce un fango rico en fósforo con potencial para ser reutilizado como abono en agricultura o bien para la formación de estruvita, y se genera una menor producción de fangos.

3.3. Proceso no convencional eliminación de fósforo: Humedales Artificiales

Los humedales artificiales son sistemas de tratamiento de aguas residuales que reproducen los mecanismos de depuración que se dan en los humedales naturales. Fundamentados en procesos fruto de las interacciones entre el agua, el sustrato, la vegetación y los microorganismos, logran así eliminar diferentes contaminantes como la materia orgánica o sólidos suspendidos. Visualmente, son plantaciones de carrizos, eneas, juncos...cuya integración paisajística es excelente y cuyos consumos energéticos son notablemente bajos.

En gran parte de los países más desarrollados tecnológicamente, los humedales artificiales son utilizados para el tratamiento de múltiples tipos de agua residual, entre los que cabría citar: agua residual doméstica, escorrentías ácidas procedentes de minería, lixiviados de vertederos, aguas residuales de agricultura, e incluso para el tratamiento de lago eutrofizados (Kivaisi, 2001).

La clasificación de los humedales artificiales suele estar basada en el tipo de vegetación empleada (plantas flotantes, emergentes o sumergidas) o en función del tipo de circulación del agua. Para esta última clasificación se encuentran dos grandes tipos:

- Humedales artificiales de flujo superficial

En este tipo de sistema (Figura 3.3) el agua que discurre a través de los tallos y hojas de la plantas, se encuentra en contacto directo con la atmósfera sobre un sustrato en el cual se enraíza la vegetación emergente. Suele emplearse para la mejora de la calidad y la renaturalización de agua residual pretatada en depuradoras

convencionales. Dado que se pretende imitar humedales naturales como zonas pantanosas o praderas inundadas, la profundidad de la lámina de agua suele estar comprendida entre 0.3 y 0.4 m (García y Corzo 2008).

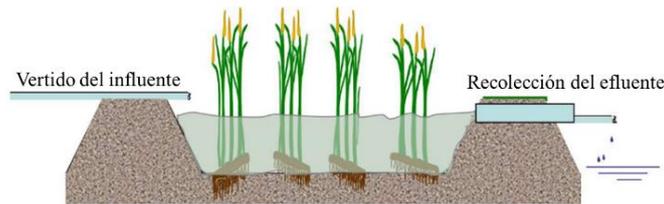


Figura 3.3. Humedal artificial de flujo superficial.
(Fuente: Adaptado de García y Corzo, 2008)

- Humedales artificiales de flujo subsuperficial

En los humedales de flujo subsuperficial, el agua fluye a través del medio granular, habitualmente grava, donde se encuentra enraizada la vegetación que generalmente suele ser carrizo común, juncos o eneas. De este modo, el agua a tratar está en contacto con la biopelícula que se desarrolla sobre el sustrato y las raíces de las plantas, responsable de gran parte de los procesos de depuración que tienen lugar en los humedales artificiales.

Este tipo de humedales presenta numerosas ventajas frente a los sistemas de flujo superficial, como son una mayor capacidad de tratamiento de agua residual al obtenerse mayores rendimientos de eliminación de materia orgánica o un menor riesgo de contacto con el agua residual al no estar expuesta a la atmósfera. Sin embargo para zonas de recuperación o restauración de hábitats, tienen una menor utilidad al no estar accesible el agua para la fauna del entorno.

Flujo subsuperficial horizontal: el agua circula horizontalmente por gravedad a través el medio granular desde el extremo situado a mayor cota hasta el punto de recolección del efluente, normalmente de cota regulable para poder ejercer un control sobre el nivel del agua en sistema (Figura 3.4).

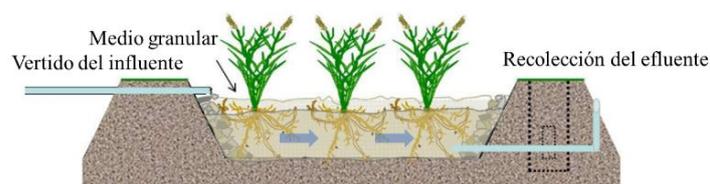


Figura 3.4. Humedal artificial subsuperficial de flujo horizontal.
(Fuente: Adaptado de García y Corzo, 2008)

Flujo subsuperficial vertical: el agua circula verticalmente de forma discontinua, mediante ciclos de llenado y vaciado para evitar que el lecho esté inundado de forma permanente. La finalidad de este modo de operación es favorecer la aireación en el medio granular que permita el desarrollo de microorganismos capaces de eliminar nitrógeno mediante procesos de nitrificación y desnitrificación (Figura 3.5).

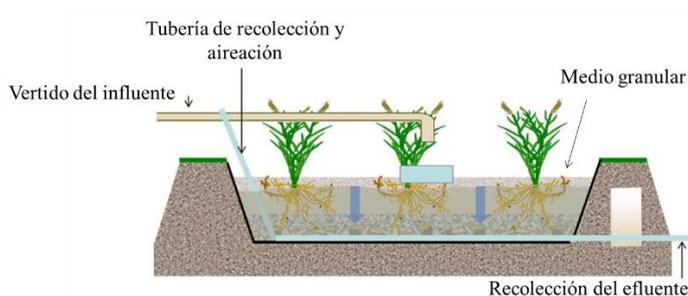


Figura 3.5. Humedal artificial subsuperficial de flujo horizontal.
(Fuente: Adaptado de García y Corzo, 2008)

3.3.1. Eliminación de fósforo en humedales artificiales

La eliminación de nitrógeno y fósforo en humedales artificiales es complicada. En el caso del nitrógeno, el principal mecanismo de eliminación en estos sistemas es la nitrificación seguida de una desnitrificación, sin embargo, en humedales horizontales, al no realizarse una aireación necesaria para que los microorganismos puedan transformar el nitrógeno, los rendimientos de eliminación son bajos y, por tanto, habría que recurrir a combinaciones de diferentes tipos de humedales para conseguir un aporte de oxígeno.

La eliminación biológica de fósforo requiere una condiciones de operación muy específicas (ver apartado 3.3.2) que en los humedales artificiales son difíciles de poder establecer. De este modo, los principales procesos por los cuales el fósforo puede ser eliminado del agua residual en estos sistemas, son:

- Consumo de fósforo por parte de los microorganismos

Los microorganismos utilizan el fósforo en forma inorgánica soluble y lo incorporan a su metabolismo como nutriente para su desarrollo.

Como consecuencia de las elevadas tasas de crecimiento de los microorganismos (bacterias, hongos, algas, microinvertebrados, etc.), el consumo microbiano de fósforo es significativamente rápido comparado con otros procesos de remoción de fósforo. No obstante, la cantidad almacenada es muy baja y dependerá de las condiciones del estado trófico del humedal (Richardson et al., 1997).

- Consumo de fósforo por parte de la vegetación

Principalmente, el consumo de fósforo por parte de la vegetación, es realizado mediante de las raíces, ya que en plantas macrófitas emergentes la absorción de nutrientes a través de las hojas no es relevante. Durante los meses de crecimiento se realiza una mayor incorporación de fósforo a la vegetación, sin embargo, a largo plazo se ha constatado que este consumo únicamente representa una pequeña parte del fósforo total eliminado en humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales, ya que en el fósforo retenido es parcialmente liberado al medio cuando la vegetación se descompone (Vymazal, 2007).

La eliminación de fósforo en humedales artificiales mediante consumo por parte de la vegetación suele variar entre 1.2 y 2.1 g P/kg m.s., para una densidad en promedio de 7.8 kg/m² de biomasa seca, lo que supone una ratio de 3.5 g P/m² año (Hernández et al., 2016). No obstante, de acuerdo con Martin et al. (2013), el rendimiento de eliminación de fósforo en humedales artificiales puede ser mejorado mediante el cosechado de la biomasa generada, lográndose eliminar 6.9 g P/m² año, lo que implica una remoción de fósforo total del 19.2%.

- Adsorción de fósforo por parte del medio granular

En los humedales artificiales, se puede producir la adsorción de fósforo inorgánico soluble sobre la superficie del sustrato, es decir las moléculas de este nutriente quedan retenidas en la superficie del medio granular sin penetrar en el interior de su estructura. Sin embargo, el medio granular clásico empleado en estos sistemas son gravas de diferente granulometría cuyo poder de adsorción no es muy elevado, ya que inicialmente, únicamente tenía la función de servir de medio de soporte para el crecimiento de la vegetación y de los microorganismos. Durante los primeros estadios de explotación del humedal artificial, la adsorción producida es mayor y va disminuyendo a medida que avanza el tiempo hasta que el lecho se satura y deja de eliminarse fósforo por esta vía.

En este sentido, se centra gran parte de la investigación de este estudio, tratando de emplear un medio granular con elevada capacidad de adsorción, para mejorar la eliminación de fósforo en humedales artificiales.

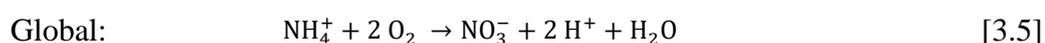
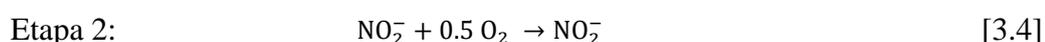
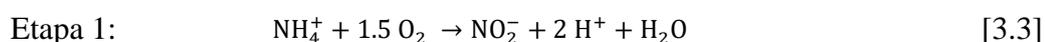
3.3.2. *Eliminación de nitrógeno en humedales artificiales*

Tal y como se ha comentado anteriormente, el vertido de agua residual con una elevada concentración de nutrientes acarrea graves consecuencias sobre los ecosistemas acuáticos. Aparte de fósforo, el nitrógeno en forma de amonio, nitrito y nitratos, es el otro gran condicionante que puede conducir a problemas de eutrofización, ya que es utilizado por multitud de seres vivos para su desarrollo.

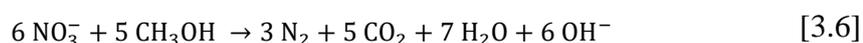
A pesar de que el nitrógeno es aportado al agua de forma natural por diferentes procesos que intervienen en el ciclo del nitrógeno, durante los últimos siglos el principal aporte de este nutriente en el agua, tiene un origen antropogénico fruto de la actividad industrial, agrícola, ganadera y urbana. A

Dada la elevada toxicidad de las diferentes formas del nitrógeno, tanto para los organismos acuáticos como para los seres humanos, es necesaria su eliminación del agua. Pese a que existen múltiples tratamientos que permiten la eliminación de nitrógeno, principalmente se elimina mediante procesos biológicos de nitrificación y desnitrificación por vía nitrato, que es el principal mecanismo de eliminación de nitrógeno en humedales artificiales.

De forma simplificada, la nitrificación es definida como la oxidación de amonio a nitrato, con nitrito como intermedio de las reacciones. Este proceso se considera que se lleva a cabo en dos etapas por microorganismos autótrofos, la primera de ellas la llevan a cabo las bacterias amonio oxidantes (AOB), mientras que la etapa 2, es llevada a cabo por las bacterias nitritoxidantes (NOB). En las ecuaciones 3.3 y 3.4 se representan las estequiometrias de las reacciones.



Finalmente, una vez convertido el nitrógeno en forma amoniacal a nitrato, este es convertido a nitrógeno gas mediante el proceso de desnitrificación, principalmente realizado por microorganismos heterótrofos facultativos. La reacción puede tener lugar bajo condiciones anóxicas o anaerobias, en presencia de una fuente de sustrato orgánico como el caso del metanol (Ecuación 3.6).



3.4. Adsorción como método de eliminación de fósforo

Para el caso concreto del fósforo, se ha demostrado con éxito su elevada afinidad por el fango rico en aluminio procedente de la ETAP La Presa (Naranjo, 2017). De este modo, este fango podría ser utilizado en diversas aplicaciones para la adsorción de fósforo presente en corrientes acuosas.

La adsorción sólido-líquido, es el proceso mediante el cual determinadas moléculas de un soluto (adsorbato) son retenidas en la superficie de un sólido (adsorbente). Por tanto, se trata de un fenómeno de superficie consecuencia de la acción de fuerzas intermoleculares de diversa índole entre adsorbato y adsorbente.

Se trata de una de las operaciones de separación más utilizadas que cobra una relevante importancia en el sector del tratamiento de aguas, tanto para la eliminación de contaminantes en la depuración de agua residual como para la mejora de las propiedades organolépticas en procesos de potabilización.

3.4.1. Tipos de adsorción

Una las formas más habituales de clasificar los tipos de adsorción es en función de la atracción existente entre soluto y adsorbente, distinguiéndose:

- Adsorción por intercambio

Se trata de un tipo de adsorción específica que suele tratarse por separado al constituir por sí misma un proceso muy empleado en multitud de aplicaciones. Se realiza un intercambio de tipo iónico en el cual determinados iones se concentran en una superficie como consecuencia de la atracción electrostática ejercida por los centros activos cargados que se encuentran disponibles en la superficie del adsorbato. El orden de preferencia para que una molécula sea adsorbida lo determina la carga del ion y, a igualdad de cargas el tamaño molecular (Ferrer y Seco, 2005).

- Adsorción física o fisisorción

La adsorción física se caracteriza por ser un fenómeno fácilmente reversible resultado de fuerzas intermoleculares de atracción, generalmente de tipo “Van der Waals”, entre las moléculas del líquido y el material adsorbente. Dado que no se forman enlaces de tipo químico, las moléculas se desplazan libremente a través de la superficie que las atrae. Es un proceso que suele estar favorecido por bajas temperaturas.

- Adsorción química o quimisorción

En este caso, se produce una interacción química entre el adsorbente y el adsorbato. Esto significa que la fuerza de atracción respecto a los otros tipos de adsorción es de forma general considerablemente mayor. Usualmente, se generan enlaces que forman nuevos compuestos químicos y, por ello, este proceso suele ser más lento que la fisisorción y tener un carácter irreversible.

Normalmente, distinguir entre un tipo de adsorción u otro no es una tarea sencilla, pero como podrá ser comprobado en el apartado 5.2.4, debido a que la desorción se produce de una forma sencilla y no se aprecian cambios macroscópicos en la superficie del adsorbente, el tipo de adsorción que tiene lugar entre el fósforo el fango empleado, es de tipo físico.

3.4.2. Curva de ruptura

En tratamientos de aguas es frecuente tanto la dosificación puntual de adsorbentes (frecuentemente carbón activo) como el diseño de unidades de lecho fijo. Es este último caso, el agua a tratar circula a través de una unidad de adsorción donde se establece un sistema no estacionario para el cual el material adsorbente continúa eliminando el contaminante hasta que finaliza su vida útil.

La Figura 3.6, representa la evolución teórica de la concentración del efluente en función del tiempo o del volumen tratado.

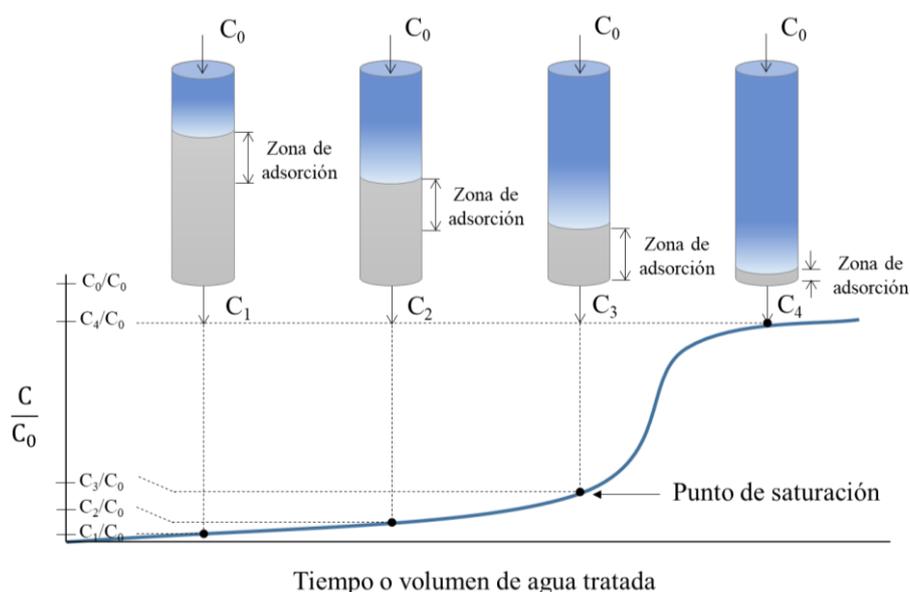


Figura 3.6. Representación teórica de la curva de saturación.
(Fuente: Adaptado de Weber, 2003)

En la figura anterior, aparte de mostrar el modelo de adsorción que usualmente se obtiene en una columna de adsorción de lecho fijo sin ciclos de regeneración del adsorbente, se muestra su vez cómo evoluciona la zona de adsorción en la columna. El soluto se adsorbe de forma más rápida y eficaz durante en las zonas superiores del lecho donde el adsorbente todavía se encuentra con un elevado número de centros activos disponibles. A la entrada de la columna, la concentración del soluto es máxima, y queda retenido prácticamente en su totalidad, las moléculas que escapan comienzan a ocupar parte de las zonas inferiores. A medida que el agua circula a través de la columna, las capas superiores comienzan a saturarse y consecuentemente cesan de eliminar el contaminante, por lo que esta zona primaria de adsorción comienza a avanzar hacia las regiones donde el adsorbente se encuentra menos saturado. De este modo a medida que la zona primaria de adsorción se desplazan, la relación entre la concentración entre influente y efluente, comienza a aumentar (Weber, 2003).

Una vez se alcance el punto de saturación, el tiempo de vida útil de la columna está próximo a su agotamiento. Se considera que cuando la concentración de salida sea igual a 0.5 veces la de la entrada (Ferrer y Seco, 2007) el lecho debe ser regenerado o intercambiado, aunque ello dependerá de los criterios de operación, así como de los requisitos de vertidos deseados o establecidos.

3.4.3. Equilibrio e isoterma de adsorción

La adsorción entre un sistema sólido-líquido se fundamenta en la separación del soluto de la fase líquida y en su concentración en la superficie del sólido hasta que se establece un equilibrio dinámico en la superficie, entre la concentración de soluto que permanece en la disolución y la concentración superficial del soluto (Weber, 2003).

Una de las formas más usuales de analizar los datos de equilibrio, es mediante la isoterma de adsorción, que representa la relación entre la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente (q_e) y la concentración del soluto en la fase líquida (C_e) cuando se ha alcanzado el equilibrio para una temperatura constante establecida.

Las isotermas son fundamentales para valorar la idoneidad de materiales adsorbentes para determinados contaminantes, así como para estimar la cantidad de adsorbente requerido, diseñar y modelar sistemas adsorbedores, etc.

En bibliografía puede encontrarse múltiples modelos para la representación de isothermas, las más frecuentes, sobre todo para cuando se tiene una adsorción de tipo monocapa son la de Langmuir y la de Freundlich:

- Modelo de Langmuir

Se trata del modelo de adsorción más antiguo y simple, ampliamente utilizado en la actualidad al proporcionar la capacidad máxima de adsorción. Suele ser utilizado para describir procesos de adsorción en humedales artificiales, y suele ser el que mejor representa la adsorción de fósforo sobre fango derivado del acondicionamiento del agua (Krishna et al., 2016).

Se fundamenta en las siguientes hipótesis:

- I) La superficie de adsorbente es uniforme y homogénea, de modo que todos los centros son equivalentes.
- II) Existe una interacción despreciable entre las moléculas adsorbidas.
- III) Las moléculas se adsorben sobre la superficie hasta formar una monocapa completa (saturación), en cuyo momento cesa la adsorción neta.

La expresión no lineal de la isoterma de Langmuir, se describe como:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} b C_e}{1 + b C_e} \quad [3.8]$$

donde q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio; b ($\text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$) es el parámetro de equilibrio Langmuir; $q_{\text{máx}}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) es la capacidad máxima de adsorción; y C_e ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) la concentración en el equilibrio del adsorbato en la fase líquida.

- Modelo de Freundlich

La isoterma de se ajusta bastante bien a numerosos sistemas, sin embargo al no considerar la superficie como un medio heterogéneo, para bajas concentraciones no se ajusta adecuadamente. Asimismo, al no alcanzarse un estado estacionario no se puede determinar una capacidad máxima de adsorción, lo que podría ser un inconveniente en determinados casos.

Para sistemas de adsorción de fósforo, se adapta considerablemente bien, no obstante, el modelo de Langmuir suele ofrece resultados más satisfactorios (Liu et al., 2011).

La expresión no lineal de la isoterma de Freundlich, se describe como:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad [3.9]$$

donde K_F ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} (\text{l} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$) y n , son constantes que indican la capacidad e intensidad de adsorción, respectivamente.

3.4.4. Factores que influyen en la adsorción

Son múltiples los factores que condicionan los procesos de adsorción sólido-líquido, principalmente intervienen:

- Área superficial y granulometría del adsorbente

Dado que la adsorción es un fenómeno de superficie, cuanto mayor sea el área de superficie específica disponible, mayor será la capacidad de adsorción del sistema, al haber más centros activos disponibles para alojar moléculas de adsorbato.

La velocidad de adsorción será inversamente proporcional diámetro de partícula del material adsorbente (Weber, 2003), ya que cuanto más finamente dividido este el adsorbente, mayor área superficial se pone en contacto con el adsorbato. Sin embargo, esta relación no siempre se cumple para adsorbentes porosos y dependerá del mecanismo de transporte que gobierne la reacción de adsorción, destacando la resistencia de la película de la fase líquida y la resistencia a la reacción de superficie.

Además, se debe de tener en cuenta que aunque la relación entre tamaño de partícula y capacidad de adsorción sea inversamente proporcional, para una misma cantidad de masa de adsorbente, el hecho de que el tamaño de partícula sea muy pequeño podría suponer una reducción en el rendimiento del proceso, al no poderse garantizar un contacto eficaz entre fases líquida y sólida. Al igual que a la hora de implementarlo en unidades de adsorción, un tamaño de partícula significativamente pequeño podría conllevar problemas de operación al no poder garantizar una conductividad hidráulica adecuada para que la fase líquida pueda trasegar el lecho de adsorbente correctamente.

- Naturaleza del adsorbato

Las propiedades moleculares del soluto (adsorbente) son claves en el proceso de adsorción. Factores como el tamaño molecular, solubilidad del adsorbato en el disolvente (fase líquida), naturaleza iónica o estructura química, influyen en el grado de adsorción.

Así, en 1920, E.F. Lundelius, enunció por primera vez la regla que lleva su nombre, mediante la cual se relaciona la solubilidad de la molécula en el disolvente y la capacidad de adsorción. De manera que se establece la siguiente relación: cuanto mayor es la afinidad del soluto por el disolvente (mayor solubilidad), menor es el grado de adsorción.

- Naturaleza del adsorbente

Cada adsorbente tiene unas propiedades físico-químicas diferentes que influyen a la velocidad y capacidad de adsorción. Propiedades físicas como la superficie específica o el tamaño de poro y/o partícula tendrán diferentes efectos sobre la capacidad y velocidad de adsorción. Así mismo, las propiedades químicas asociadas a la superficie del material adsorbente, condicionarán el tipo de enlace que podría tener lugar entre soluto y adsorbente.

- Temperatura

El aumento de la temperatura a nivel molecular, se traduce como un aumento en la movilidad de las moléculas. Es un factor especialmente importante a tener en cuenta para adsorciones donde las fuerzas que tienen lugar entre las moléculas de soluto y el adsorbente son de tipo físico, al tratarse enlaces más débiles que los de tipo químico, al haber mayor movilidad de las moléculas, se dificulta la fijación del soluto en el adsorbente. Así mismo, es frecuente que los procesos de adsorción sean exotérmicos (Atkins y De Paula, 2007) y por tanto un aumento de la temperatura, podría favorecer procesos de desorción.

- pH

El pH determina la forma en la que se encuentran las especies de soluto, y por tanto es un factor que gobierna el grado de ionización de los compuestos, factor a tener en cuenta en este tipo de procesos.

Para el caso del fósforo, diversos estudios (Shang et al., 1992; Zhou et al., 2004) han determinado que el pH es un factor que afecta de forma significativa al proceso de adsorción, tanto de compuestos orgánicos como de inorgánicos. Estableciendo que para la mayoría de los sistemas estudiados, la adsorción de aniones como el fosfato, decrece a medida que el pH incrementa.

- Concentración inicial y dosis de adsorbente

La cantidad de fosfato adsorbida será mayor cuanto mayor sea la concentración inicial de fosfatos, siempre y cuando existan suficientes centros activos disponibles para el número de moléculas dado (Liu et al., 2011). Como es lógico, a mayor cantidad de adsorbente, se espera una mayor capacidad de adsorción al disponerse de un mayor número de centros activos disponibles.

Además de los nombrados anteriormente, en el momento de la aplicación a gran escala de este tipo de sistemas, el método de contacto y el modo de operación son factores a tener en cuenta al tener relación con la velocidad y grado de adsorción, por ende en el rendimiento del sistema.

3.4.5. *Materiales alternativos adsorción de fosfatos*

En la actualidad existen numerosos tipos de adsorbentes cuyo denominador común es el contenido de un elevado número de poros, usualmente se utilizan materiales como el carbón activado, zeolitas, arcillas, derivados de óxidos metálicos (alúmina, sílice...) o carbonatos.

Sin embargo, dado a la creciente preocupación del elevado número de residuos, se está investigando la posibilidad de utilizar ciertos subproductos como materiales adsorbentes. En concreto, para el caso de la eliminación de fosfatos, en la Tabla 3.1, se comparan algunos de estos materiales alternativos.

Tabla 3.1. Ejemplos de materiales reutilizados para la adsorción de fósforos.

Material	q_{máx} (mgP-PO₄³⁻/g)	Referencia
Ceniza de cáscara de arroz	0.736	Mor et al. (2016)
Conchas de vieiras	23.0	Yeom y Jung (2009)
Fibras de palmera	13.33	Riahi et al. (2009)
Residuo de caña de azúcar	1.10	Zhang et al. (2012)
Fango ETAP rico en aluminio	0.7-3.5	Yang et al. (2006)
Escoria de altos hornos	3.22-18.94	Kostura et al. (2005)

3.4.6. Modelación proceso de adsorción de fósforo

Debido a su menor complejidad matemática, la Isoterma de Langmuir es uno de los modelos más utilizados para describir el proceso de adsorción. Se asume que se alcanza un equilibrio entre las velocidades de adsorción y desorción:

$$R_{ad} = R_{de} \quad [3.10]$$

La masa adsorbida por unidad de tiempo, R_{ad} (mg s^{-1}), se puede expresar como:

$$R_{ad} = k_{ad}c_dM_s(q_{m\acute{a}x} - q) \quad [3.11]$$

siendo k_{ad} ($\text{m}^3 (\text{mg s})^{-1}$) la velocidad de adsorción volumétrica por unidad de masa; c_d (mg/m^3) la concentración del contaminante en la fase líquida; M_s (g) la masa de material adsorbente; $q_{m\acute{a}x}$ (mg g^{-1}) la concentración máxima de adsorción en la fase sólida; y q (mg g^{-1}) la concentración en la fase sólida por unidad de masa.

Mientras que la masa desorbida, R_{de} (mg s^{-1}), viene representada por:

$$R_{de} = k_{de}M_sq \quad [3.12]$$

siendo k_{de} (s^{-1}) la velocidad de desorción de primer orden.

Sustituyendo las Ecuaciones 3.11 y 3.12 en Ec. 3.10, se obtiene como resultado:

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x}c_d}{(k_{ad}/k_{de}) + c_d} \quad [3.13]$$

Si se representa la Ecuación 3.13, se obtiene una curva donde se aprecian dos regiones asintóticas diferenciadas (ver Figura 5.1).

Para concentraciones bajas de contaminante, puede considerarse que la cantidad adsorbida de contaminante es lineal, de modo que esta primera región de la curva puede ser linealizada, asumiendo así que un incremento en la concentración en la fase líquida lleva asociado un incremento proporcional en la concentración de la fase sólida.

En esta situación, se considera que el número de centros activos libres en la monocapa propuesta por el modelo de Langmuir es elevado, y por tanto se podría modelar estimando que la concentración del contaminante en el sólido es despreciable en comparación con la capacidad máxima de adsorción del sólido estudiado:

$$R_{ad} = k'_{ad}c_dM_s \quad [3.14]$$

donde k'_{ad} ($m^3(g s^{-1})$) representa el producto entre la velocidad de adsorción volumétrica por unidad de masa y la concentración máxima de adsorción en la fase sólida. Por tanto, se asume que la velocidad de adsorción es independiente de la concentración del contaminante en el sólido.

Sustituyendo las Ecuaciones 3.12 y 3.14 en Ec. 3.10, se deduce:

$$q = K_d c_d \quad [3.15]$$

siendo K_d ($m^3 g^{-1}$) el coeficiente de partición, representado por k'_{ad}/k_{de} . Término que corresponde al valor de la pendiente obtenida de la linealización de la primera zona de la Isoterma de Langmuir, para la cual las concentraciones de contaminante son bajas.

De acuerdo con el desarrollo anterior propuesto por Chapra (1997), para el caso de un reactor continuo de mezcla completa, se podría plantear un balance de materia diferenciando la concentración en la fase líquida y sólida, como se propone en las ecuaciones 3.17 y 3.18, respectivamente para cada una de las fases.

$$V \frac{dc_d}{dt} = Qc_{d,in} - Qc_d + k_{de}qM_s - k'_{ad}c_dM_s \quad [3.17]$$

$$V \frac{dc_p}{dt} = Qc_{p,in} - Qc_p - k_{de}qM_s + k'_{ad}c_dM_s \quad [3.18]$$

Sumando las ecuaciones 3.17 y 3.18, se obtiene Ecuación 3.19 que representa el balance masa global, donde las cinéticas que representan los procesos de adsorción y desorción quedan anuladas. Se asume que las cinéticas de adsorción-desorción alcanzan rápidamente el equilibrio y que son significativamente más rápidas que las cinéticas o procesos de otros términos del sistema.

$$V \frac{dc}{dt} = \frac{Q(c_{in} - c)}{V} \quad [3.19]$$

donde

$$c = c_d + c_p \quad [3.20]$$

$$c_{in} = c_{d,in} + c_{p,in} \quad [3.21]$$

siendo V (m^3) el volumen del reactor y c_{in} y c ($g\ m^{-3}$) las concentraciones de entrada y salida globales, respectivamente.

Para poder separar entre las formas disueltas y particuladas de ambas fases, es necesario introducir la fracción disuelta (F_d) y particulada (F_p), relacionadas con el coeficiente de partición.

$$F_d = \frac{c_d}{c} = \frac{1}{1 + K_d m} \quad [3.22]$$

$$F_p = \frac{c_p}{c} = \frac{K_d m}{1 + K_d m} \quad [3.23]$$

$$1 = F_d + F_p \quad [3.24]$$

donde m (g/m^3) representa el cociente entre la masa de material adsorbente y el volumen del reactor.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Muestreo y características del agua residual empleada

A partir de los ensayos realizados en el laboratorio, se pretende escalar el sistema a una planta piloto, detallada en el apartado 6. Dado que esta planta piloto se va a ubicar a la salida de una EDAR sin eliminación de nutrientes y con una baja concentración de sólidos totales, para que las condiciones de los ensayos de laboratorio sean lo más similares a las condiciones de funcionamiento reales, se ha empleado agua procedente de la EDAR de Carrícola (Comunidad Valenciana, España).

LÍNEA DE AGUA

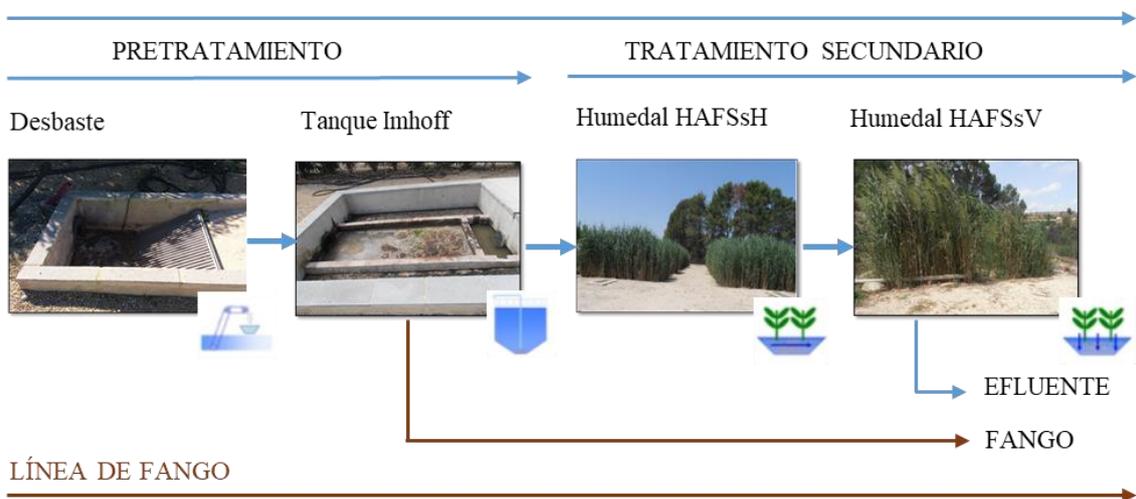


Figura 4.1. Esquema de tratamiento EDAR de Carrícola.
(Fuente: Adaptado EPSAR)

De acuerdo con la información publicada por la Entidad Pública de Saneamiento de Aguas Residuales (EPSAR), la nombrada EDAR cuya población servida es de 33 habitantes equivalentes (he), trata un caudal diario 13 m^3 .

En la Figura 4.1, se observa el diagrama de bloques del proceso de depuración empleado, compuesto por las siguientes etapas:

- Pretatamiento. Sistema constituido por un canal rectangular de desbaste formado por una reja manual de finos con una inclinación de 45° . El canal tiene unas dimensiones de 1.2 m de largo, 1 m de ancho y 0.7 m profundidad.
- Tratamiento primario. Consta de dos tanques Imhoff en serie. El primero tiene unas dimensiones de largo, ancho y profundo de 2,95 x 2,36 x 3 m, respectivamente. Mientras que las dimensiones del segundo tanque son 2,28 x 2,28 x 3 m (largo, ancho y profundo).

- Tratamiento secundario. Sistema formado por dos humedales artificiales de flujo subsuperficial. Inicialmente el agua pasa por un humedal artificial subsuperficial de flujo horizontal que consta de dos celdas que juntas suman una superficie de 396 m², poseen un calado de 0.7 m con una pendiente del 3%. Posteriormente, el agua circula a través de otro humedal artificial diseñado inicialmente para operar con flujo vertical, consta de una única celda de 198 m², calado de 0.5 m y una pendiente del 3%.
- Línea de fangos. Se realiza una extracción periódica de los fangos mediante succión en los tanques Imhoff y son depositados en eras de secado.

Se ha realizado los tres tipos de ensayo que se describen posteriormente en el apartado 4.3, empleando agua recogida en dos puntos diferenciados de la EDAR.

El agua se almacena en garrafas previamente limpias de aproximadamente 10 litros de capacidad y se transporta al laboratorio, donde se conserva en oscuridad y refrigerada a 4° hasta el momento de su utilización. El muestreo ha consistido en la toma directa de agua mediante un muestreador en los puntos indicados seguidamente.

Para los ensayos de columna y plantaciones (apartado 5.2 y 5.3) se ha empleado agua procedente de la salida del humedal horizontal de flujo subsuperficial (HAFSsH), ya que es un agua con características similares a las condiciones de operación de la futura planta piloto. Para los ensayos de aplicabilidad de fango en procesos de precipitación química de fósforo (apartado 5.4), se ha utilizado agua de la salida del primer tanque Imhoff con el objetivo de establecer unas condiciones similares a las de una precipitación de tipo preliminar. Las características medias generales quedan recogidas en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Características medias calidad del agua EDAR de Carrícola.

	Salida 1^{er} tanque Imhoff	Salida HAFSsH
DQO (mg/l)	459	72
DBO (mg/l)	348	19
Sólidos suspendidos (mg/l)	106	6
Nitrógeno total (mg N/l)	54	40
Amonio (mg N/l)	46	41
Fósforo total (mg P/l)	7.1	5.3

Tras realizar los muestreos, los parámetros analizados del agua son: conductividad, concentración de sales, oxígeno disuelto, porcentaje de saturación de oxígeno, pH, temperatura, sólidos suspendidos, fósforo total, fosfatos, nitrógeno total, nitratos, nitritos, amonio, turbidez y puntualmente aluminio.

4.2. Descripción del material adsorbente

El fango utilizado como material adsorbente en los diferentes ensayos, procede de la ETAP la Presa ubicada en el término municipal de Manises (Valencia, España). El agua captada procede del cauce del río Túria, del Júcar (canal Júcar-Túria), así como de agua subterránea de una red interna de pozos.

En líneas generales, el tratamiento aplicado consta de un pretratamiento mediante rejillas y macrotamiz, una oxidación primaria con dióxido de cloro, una decantación previa dosificación de policloruro de aluminio y un floculante (PoliDADMAC), seguida de una filtración con un lecho de carbón activo granular (GAC) y finalmente una desinfección que incluye radiación ultravioleta.

La línea de fangos consta de una balsa tampón, donde se recogen los fangos producidos en el proceso de potabilización del agua. Posteriormente, los fangos son espesados por gravedad mediante decantación, y como último paso los fangos son deshidratados mediante centrífugas.

Dado que el fango debe ser molturado, se requiere un grado de secado con un porcentaje menor de humedad al obtenido tras el proceso de deshidratación con bomba centrífuga. Para en la primera fase del proyecto se extendió el fango en una era de secado sita en la ETAP la Presa, mientras que en la segunda fase del proyecto, se ha depositado el lodo en contenedores de gran capacidad (mayor a 5 m³).



Figura 4.2. (a) Era de secado ETAP la Presa y (b) fango procesado.

4.2.1. Composición del fango

En la Tabla 4.2, se muestra la composición del fango empleado en todos los ensayos que son las correspondientes a los datos con fecha 27/10/2016, así mismo se pueden consultar valores bibliográficos típicos encontrados en bibliografía y las características del último

lote de fango extraído (con fecha 04/12/2017) para su empleo en la siguiente fase del proyecto, como medio granular en las plantas piloto. Los fangos fueron analizados por el laboratorio GAMASER.

Tabla 4.2. Composición fangos la ETAP La Presa y valores bibliográficos típicos.

Parámetros	Análisis realizados a fecha			Valores bibliográficos (Babatunde,2007)	Unidad
	08/06/2011	27/10/2016	04/12/2017		
pH	7.9	7.9	-	7.0 ± 1.4	u. pH
Materia orgánica total	-	-	18	-	% s.m.s
Humedad	75	-	-	-	% p/p
Materia seca a 100°C	-	-	28.0	-	% p/p
Nitrógeno Total	0.63	0.61	0.34	-	% N s.m.s.
Mercurio total	<0.1	0.13	<0.10	-	mg/kg Hg s.m.s.
Aluminio total	7	17.9	-	29.7 ± 13.3	% Al s.m.s.
Cadmio total	<2	<2	<2	0.5	mg/kg Cd s.m.s.
Cinc total	150	103	48.3	39.3 ± 28	mg/kg Zn s.m.s
Cobre total	27	17.6	10.6	-	% Cu s.m.s.
Cromo (III + VI) total	19	8.2	7.0	25.0 ± 20.1	mg/kg Cr s.m.s.
Fósforo total	0.11	0.04	1.260	-	% P s.m.s
Níquel total	17	7.7	7.0	44.3 ± 38.4	mg/kg Ni s.m.s.
Plomo total	18	<10	<10	44.1 ± 38.2	mg/kg Pb s.m.s.
Potasio Total	0.27	-	-	-	% K s.m.s.
Hierro total	0.73	-	-	10.2 ± 12	% Fe s.m.s.
Calcio total	6.8	-	-	2.9 ± 1.7	% Ca s.m.s.
Magnesio total	0.64	-	-	0.89± 0.8	% Mg s.m.s.

4.2.2. Propiedades físico-químicas del fango

En la Tabla 4.3, se muestran los resultados obtenidos y descritos en la caracterización del fango durante la primera fase del proyecto. Se indican los valores de densidad aparente, porosidad, porcentaje de humedad, sólidos suspendidos volátiles, conductividad hidráulica y velocidad de vaciado.

Tabla 4.3. Parámetros físicos-químicos del fango a diferentes tamaños de partícula.

Parámetro	< 0.063 mm	0.063-0.83 mm	0.83-2.38 mm	2.38 -9.5 mm
Humedad (%)	7.3	7.8	7.7	-
Densidad aparente (g/cm ³)	-	-	0.69	0.68
SSV (%)	27.2	26.4	26.2	-
Porosidad	-	-	0.33 -0.60	0.62
Conductividad hidráulica (m/d)	-	-	158	-
Velocidad media de vaciado (ml/min)	-	-	7.9	-

Para el tamaño de partícula comprendido entre 0.83 y 2.38 mm, se determinó inicialmente una porosidad del 60%, sin embargo una vez que se comenzó a trabajar con este fango en una columna de adsorción, al ponerse en contacto con agua la porosidad se redujo en un 50% fruto de la expansión del lecho al estar en contacto con el agua residual introducida.

4.2.3. Acondicionamiento de los fangos

En la primera fase de proyecto, una vez el fango alcanzó un grado de deshidratación apto para ser manipulado, se procedió a su trituración realizada de forma manual a partir de un mortero de laboratorio. Posteriormente se utilizaron cuatro tamices para conseguir las diferentes granulometrías. Los tamices utilizados tenían las siguientes luces de mallas: 9.5, 2.38, 0.833 y 0.063 mm.

En la Figura 4.3a, se puede observar el aspecto final del fango.

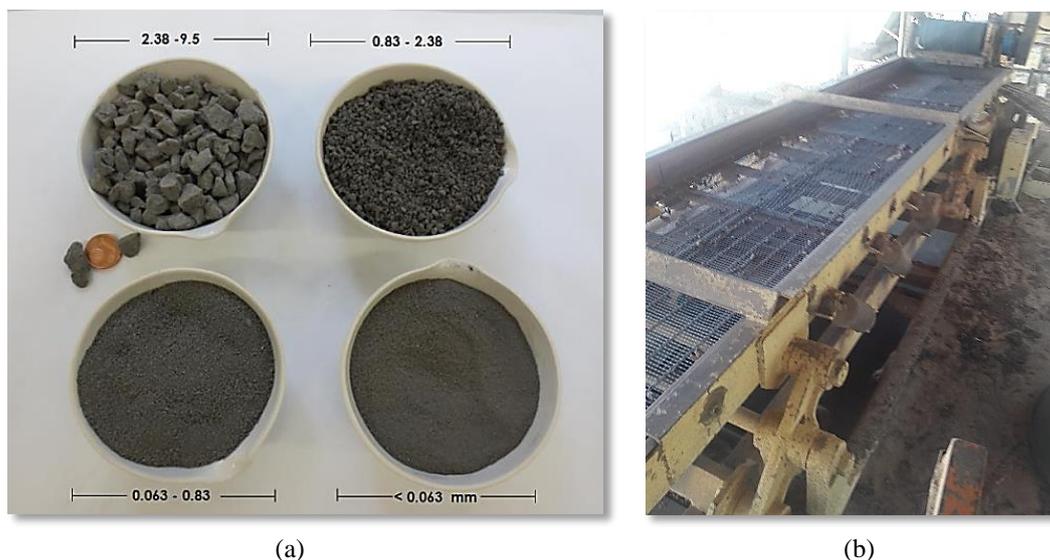


Figura 4.3. (a) Tamaños de partícula fango y (b) tamiz automático 1 mm.
(Fuente: Fig. (a) Naranjo, 2017)

En la segunda fase del proyecto, dado que se requiere una cantidad considerablemente mayor de fango, el triturado se realizó en una cantera mediante un molino martillos y el tamizado a partir de una tamizadora automatizada con una luz de malla de 1 mm (Figura 4.3b), la de menor paso disponible. Tras el molturado de aproximadamente 1400 l de material, se obtuvieron 760 l con una granulometría comprendida entre 0.6 y 2.68 mm.

A pesar de haberse reintroducido el rechazo en el sistema en repetidas ocasiones, alrededor del 35% del material de partida no pudo ser triturado debido al elevado estado de deshidratación del material.

4.3. Descripción de los ensayos

4.3.1. Ensayos de adsorción en columna

La columna de adsorción comenzó a operarse durante la primera fase del proyecto (curso 2017-2018), se ha continuado trabajando con el mismo sistema hasta la fecha. El objetivo de la misma, es tratar de reproducir el comportamiento del efecto asociado al intercambio del medio granular clásico en humedales artificiales por un fango con iguales o similares características.

El lecho de la columna está constituido principalmente por fango de granulometría 0.83-2.38 mm, ya que entre los materiales que presentaban una buena conductividad hidráulica, es el que posee una mayor capacidad máxima de adsorción.

La columna ha sido operada en régimen discontinuo con el influente a temperatura ambiente (comprendida entre 16 y 23°C) durante el tiempo de los ensayos, trabajándose con diferentes cargas hidráulicas. Los volúmenes adicionados se encuentran descritos en el apartado 5.2.

En todos los ensayos se ha seguido el mismo procedimiento experimental, en caso de ser modificado puntualmente como por ejemplo en los ensayos de desorción (apartado 5.2.4), se indicaría en el análisis de los datos.

La columna de adsorción mostrada en la Figura 4.4b, está construida por una conducción de PVC de 6 cm de diámetro unida a un soporte de laboratorio, presentando una longitud total de 40 cm. Previamente al inicio de los ensayos, la columna fue forrada por un papel opaco para evitar el desarrollo de algas sobre la superficie interior del polímero.

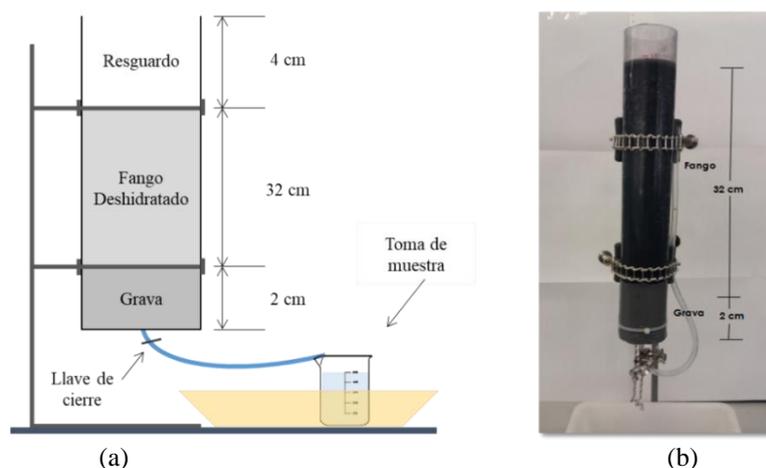


Figura 4.4. (a) Esquema y (b) fotografía del montaje experimental ensayos columna.

La base de la columna está constituida por 2 cm de grava de diámetro entre 0.5 y 1.0 cm, con el objetivo de ejercer como material de soporte para evitar en la medida de lo posible el arrastre del fango. El medio granular adsorbente tiene una altura de 32 cm, que corresponde con una masa de 629.54 g de granulometría 0.83-2.38 mm.

4.3.2. Ensayo plantación de carrizo común

Para comprobar la viabilidad del crecimiento de carrizo común (*Phragmites australis*) con unas condiciones similares a las de su aplicación en humedales artificiales, durante la primera fase del proyecto, se realizó una siembra. En unos recipientes se utilizó como medio de crecimiento el fango objeto de estudio con una granulometría entre 0.83-2.38 mm, y en otros se sembró sobre gravas de tamaño comprendido entre 2.30 y 9.50 mm.

Durante año y medio, las plantaciones (Figura 4.5a) han sido regadas con agua residual tratada de la EDAR de Carrícola al igual que en los ensayos de columna (ver calidad del agua en Tabla 4.1).



Figura 4.5. (a) Toma de muestra carrizo y (b) muestras carrizo preparadas.

Por otro lado, dado al elevado contenido en aluminio del fango empleado, es importante comprobar si la vegetación está absorbiendo metales, por ello se realizó un análisis de la concentración de metales en los tallos del carrizo.

Como se puede observar en la Figura 4.5b, se recogieron un total de cuatro muestras de carrizo, pertenecientes a (de izquierda a derecha): tallos secos con grava como medio de crecimiento, tallos frescos con grava como medio de crecimiento, tallos secos con fango como medio de crecimiento y tallos frescos con fango como medio de crecimiento.

Las muestras fueron recogidas de forma aleatoria, realizando un conteo del número de tallos recogidos y del total de tallos en el recipiente de crecimiento. En el laboratorio se

procedió a la medición de los tallos para establecer la longitud media de cada una de las muestras y tras pesar cada una de las muestras se introdujeron en estufa aproximadamente a 65°C unas 72 horas. Una vez secadas las muestras, se vuelven a pesar para poder determinar la humedad y posteriormente se procedió a su molienda mediante un molinillo de laboratorio apto para materiales fibrosos (IKA modelo A10).

Finalmente, las muestras fueron analizadas por los laboratorios de química analítica pertenecientes a la Universidad de Valencia.

4.3.3. Ensayo fango ETAP como ayudante al proceso de precipitación química de fósforo

El objetivo de los ensayos es determinar el efecto de la adición de fango de ETAP como ayudante al proceso de coagulación para la eliminación de fósforo.

En concreto una posible aplicación sería la eliminación de fósforo en humedales artificiales, de modo que el proceso podría llevarse a cabo mediante una pre-precipitación (con agua de entrada, aprovechando el tanque Imhoff previo al humedal) o una post-precipitación (con el agua de salida, añadiendo una unidad para realizar el proceso de eliminación de fósforo).

Procedimiento basado en la norma ASTM D 2035–08 (Standard Practice for Coagulation-Flocculation Jar Test of Water) a excepción del proceso de sedimentación, que se llevará a cabo en conos Imhoff, tal y como se recoge en la norma específica de la APHA para el cálculo de sólidos sedimentables (cod.: 2540F). Para ello, es necesario hacer uso de un equipo Jar Test.

1. Colocar un vaso de precipitados con capacidad superior a 1 litro debajo de cada una de las paletas de agitación y añadir 1 litro de una muestra.
2. Anotar en una hoja de datos la cantidad de coagulante que se añade a cada vaso.
3. Colocar las paletas de agitación dentro de los vasos, arrancar el agitador y añadir la cantidad de fango deshidratado y coagulante estipulada en cada vaso y operarlo durante 1 minuto a una velocidad de aproximadamente 120 rpm.
4. Al cabo de un minuto, reducir la velocidad (aproximadamente 20 rpm), permitir que la agitación continúe durante 20 min.
5. Pasados los 20 minutos, deben quitarse los agitadores. Verter el contenido de cada vaso en los conos Imhoff y dejar decantar durante 60 minutos, observando la

sedimentación de las partículas. Tras 45 minutos de sedimentación, se desliza suavemente una varilla por las paredes del cono y se deja en reposo los 15 minutos restantes anotando el volumen final de fango producido en ml/l.

- Finalmente, se extrae una alícuota del líquido sobrenadante para la realización de los análisis correspondientes.

Los ensayos se realizaron con una disolución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (sulfato de aluminio) con una concentración de 10 g reactivo/l. Se ha empleado este reactivo para la precipitación química, dado que no se ha contemplado la modificación del pH durante los ensayos y este presenta un pH óptimo de operación similar al del agua residual con la cual que ha trabajado.

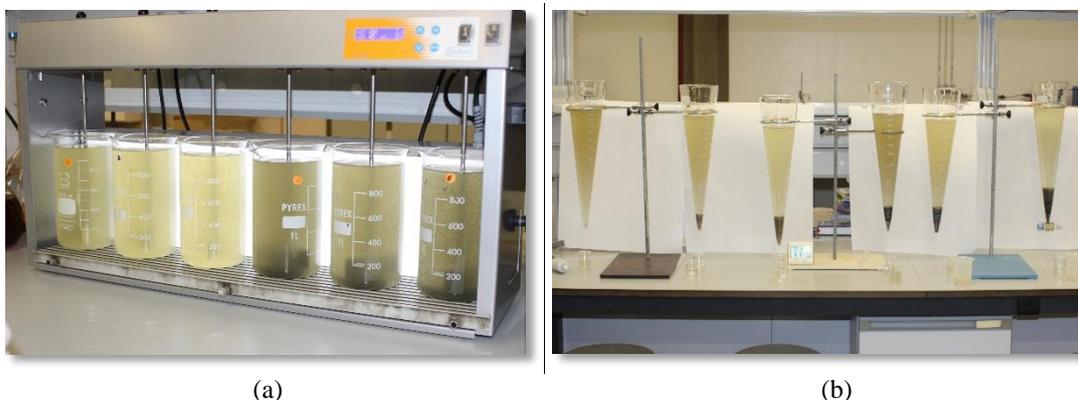


Figura 4.6. (a) Ensayo de Jar Test y (b) sedimentación en cono Imhoff.

El diseño del experimento se ha realizado mediante software Statgraphics Centurion, empleando la metodología de superficie de respuesta. Para ello, se definieron los factores experimentales, es decir las condiciones del proceso que influyen la variable de respuesta, que en este caso se consideraron dos, la dosis de fango y la dosis de coagulante. Los rangos escogidos para cada variable están comprendidos entre 0 y 10 mg/l para la dosis de coagulante, y entre 0 y 8000 ppm para la dosis de fango (granulometría 0.83-2.38 mm). El límite superior de coagulante se estableció mayorando el resultado del cálculo estequiométrico del coagulante necesario para reducir los fosfatos a 2 mgP/l, y la cantidad máxima de fango adicionada, se estableció a partir de criterios bibliográficos (Gallo y Uribe, 2003).

Se ha definido cuatro variables respuesta a estudiar: eliminación de fósforo, eliminación de fosfato, eliminación de turbidez y producción de fangos. Aunque también se ha realizado la determinación de otros parámetros como los sólidos disueltos o volátiles.

Por tanto, se genera genera 3^2 pruebas diferentes, la base de la potencia es el número de niveles implícitos que para nuestras experiencias es de tres (factorial de tres niveles) y el exponente, que es el número de factores experimentales, en este caso dos, tal y como se ha detallado. Además, se ha realizado una réplica del 30% de las pruebas realizadas.

En la tabla 4.4, se recoge la combinación de los ensayos realizados.

Tabla 4.4. Combinación ensayos aplicación fango ETAP en coagulación.

Ensayo (nº)	Dosis coagulante (ml)	Dosis fango (ppm)
1	0	0
2	5	0
3	10	0
4	0	4000
5	5	4000
6	10	4000
7	0	8000
8	5	8000
9	10	8000

4.4. Métodos de cálculo

Las ecuaciones empleadas para los distintos cálculos realizados, quedan detalladas a continuación:

- La eficiencia de eliminación y la capacidad de adsorción han sido calculadas a partir de las siguientes expresiones:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad [4.1]$$

$$q = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \quad [4.2]$$

donde η (%) es el rendimiento de eliminación; q (mg/g) es la capacidad de adsorción; C_0 (mg/L) y C_t (mg/L) son las concentraciones iniciales y finales de PO_4^{3-} (o cualquier otro especie), respectivamente; V (mL) es el volumen introducido en la carga; y m (g) es la cantidad de adsorbente en la columna. En este trabajo, todas las concentraciones de fosfato han sido calculadas como fósforo en forma de fosfato (P- PO_4^{3-}).

- El porcentaje de saturación de la columna ha sido calculado mediante la capacidad máxima de adsorción y la masa de fango contenida en la columna, a partir de la siguiente expresión:

$$\%_{\text{sat}} = \frac{P_{\text{acum}}}{P_{\text{máx}}} \cdot 100 \quad [4.3]$$

donde P_{acum} (mg) son los miligramos de fosfato acumulados para un tiempo acumulado determinado y $P_{\text{máx}}$ (mg) son los miligramos totales teóricos de fósforo que adsorber la columna.

- Linealización de las Ecuaciones 3.8 y 3.9 referentes a los equilibrios de adsorción de Langmuir y Freundlich para obtener las constantes de sendos modelos, son respectivamente:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}}} C_e + \frac{1}{b q_{\text{máx}}} \quad [4.4]$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad [4.5]$$

- Velocidad de adsorción de fósforo ha sido determinada a partir de un balance de materia tomando la columna como volumen de control donde el término generación está basado en una cinética de primer orden, el modelo resultante es (Babatunde et al., 2009):

$$C_{\text{ef}} = C_{\text{in}} \cdot \exp\left(\frac{-K t}{H}\right) \quad [4.6]$$

donde C_{in} (mg/L) y C_{ef} (mg/L) son las concentraciones en el influente y efluente de PO_4^{3-} , respectivamente; K (m/h) es la constante de velocidad de eliminación; t (h) es el tiempo; y H (m) es el espesor de fango en la columna.

- La constante de eliminación de fosforo se obtiene a partir de la Ecuación 4.6, resultado:

$$K = -\ln\left(\frac{C_{\text{ef}}}{C_{\text{in}}}\right) \cdot \frac{H}{t} \quad [4.7]$$

- Como resultado de aplicar el método de diferencias finitas (Euler) al modelo de adsorción columna (Ecuación 3.19), se obtiene la siguiente expresión:

$$C_{i+1} = Q \cdot (C_{\text{d,ent}} - C_{\text{d,in}}) \cdot \frac{(t_{i+1} - t_i)}{V} + C_i \quad [4.8]$$

siendo C_{i+1} (g/m^3) es la concentración total de fosfatos en el instante de tiempo $i+1$; Q (m^3/d) caudal influente; C_{d_ent} (g/m^3) la concentración de fosfatos disueltos en el influente; C_{d_in} (g/m^3) la concentración disuelta de fosfatos simulada; t (d) es el tiempo; V (m^3) es el volumen de la columna; y C_i (g/m^3) es la concentración en el instante de tiempo i .

4.5. Métodos analíticos

Los métodos analíticos seguidos en el laboratorio quedan resumidos como se describe a continuación:

- El cálculo de la concentración de los sólidos suspendidos totales (SST), se ha determinado mediante la filtración de la muestra a través de un filtro normalizado de fibra de vidrio ($1 \mu\text{m}$), previamente pesado. Seguidamente se elimina la humedad de la muestra en una estufa a unos 105°C (hasta peso constante de la muestra), y por diferencia de pesada se cuantifica esta fracción de sólidos.
- El cálculo de las fracciones de sólidos suspendidos volátiles (SSV) y sólidos suspendidos no volátiles (SSNV) se ha determinado calcinando las muestras de los sólidos suspendidos totales a 550°C , siguiendo el procedimiento descrito en la Norma UNE 77034.
- La demanda química de oxígeno (DQO), así como las concentraciones de ortofosfatos (PO_4^{3-}), amonio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-) y aluminio (Al^{+3}) fueron determinadas mediante técnicas espectrofotométricas empleando los correspondientes test de la firma Merck.
- La demanda biológica de oxígeno (DBO) ha sido determinada mediante un método manométrico a temperatura constante (20°C) en oscuridad.
- La concentración de los metales en la vegetación se determinó mediante ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Isoterma de adsorción

La capacidad máxima de adsorción del fango para la granulometría comprendida entre 0.83 y 2.38 mm, se determinó en la primera fase del proyecto mediante la obtención de la isoterma de adsorción (Figura 5.1). Los datos experimentales fueron ajustados al modelo matemático de Langmuir, a partir del cual se determinó la capacidad de adsorción máxima ($q_{m\acute{a}x}$), obteniéndose un valor de 13.8 mg P- PO_4^{3-} /g.

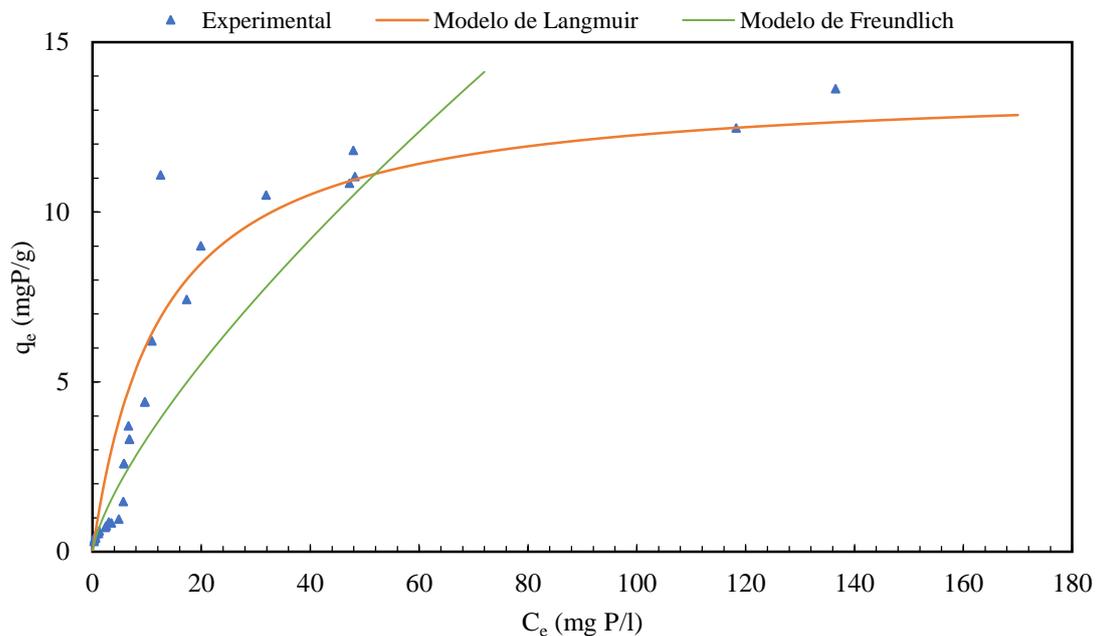


Figura 5.1. Isoterma de adsorción.

El valor resultante para la capacidad máxima de adsorción, resulta mayor en comparación con otros estudios realizados para fangos procedentes de potabilizadora con características similares al empleado en este estudio. Así, Yang et al. (2006) obtiene valores de $q_{m\acute{a}x}$ que van de 0.7 a 3.5 mg P- PO_4^{3-} /g cuando el pH varía entre 4.3 y 9.0, valores similares son los propuestos por Razali et al. (2007), Navarro (2014) y Nawar et al. (2015). No obstante, se ha obtenido un resultado comprendido entre los valores de capacidad de adsorción propuestos por Babatunde et al. (2009), donde $q_{m\acute{a}x}$ van desde 10.2 a 31.9 mg P- PO_4^{3-} /g a pH entre 4 y 9.

De acuerdo con los estudios citados, se puede observar una elevada variabilidad en los valores de $q_{m\acute{a}x}$, ello es debido a que la capacidad máxima de adsorción está influenciada por multitud de parámetros como pueden ser la temperatura, concentración inicial de fósforo, pH, tamaño de partícula empleado u origen del fango.

El fango de ETAP, presenta a su vez una mayor capacidad de adsorción respecto otros adsorbentes alternativos como puede ser arenas de óxido de hierro (Martín et al., 2013) o exoesqueletos de moluscos (Chen et al., 2013) con valores de 0.37 y 0.722 mg P-PO₄³⁻/g, respectivamente.

Se puede considerar, por lo tanto, que los valores obtenidos en este estudio son adecuados para un material adsorbente de fosfatos presentes en agua residual.

5.2. Ensayos de adsorción en columna operada en flujo discontinuo

El ensayo de columna discontinua se ha ejecutado durante dos años consecutivos, iniciándose en octubre de 2016. Actualmente, se han adicionado más de 350 litros a la columna y lleva en operación más de 470 días de tiempo acumulado, entendiéndose este último concepto como el tiempo en cual la columna contiene agua a tratar contando desde el primer llenado efectuado. En la Figura 5.2, puede seguirse la evolución del volumen adicionado en función del tiempo acumulado.

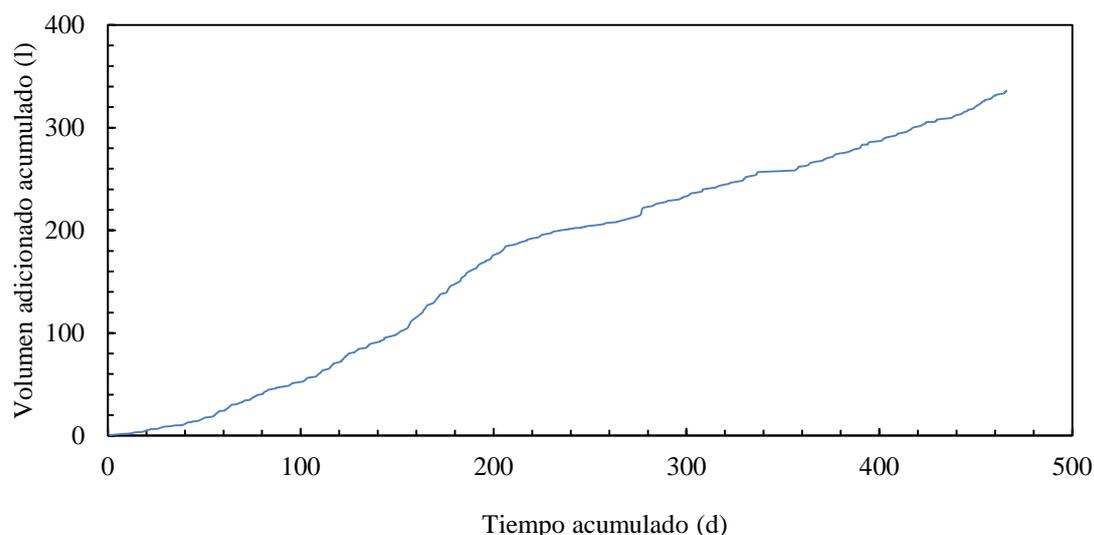


Figura 5.2. Volumen tratado por la columna en función del tiempo acumulado.

Inicialmente, la porosidad del material era de un 60%, sin embargo tras el comienzo de los primeros ensayos efectuados procediendo según está detallado en el apartado 4.3.1, esta se redujo hasta el 33%, lo que indica una pérdida del volumen útil del lecho. En el primer llenado se utilizó 0.52 l de agua a tratar y tras realizar el drenado de la columna se recogieron 0.3 l. Este último volumen fue el aplicado hasta el día 70, debido a que se observó la formación de una fina lámina de agua (0.8-1.1 cm) sobre la capa superior del lecho, indicando una pérdida progresiva de porosidad. Dado que la lámina de agua no

tiene un contacto eficaz con el lecho, a partir de dicho día se redujo el volumen de las cargas procurando que saturar el lecho sin superar la última capa de material adsorbente. Hasta la fecha, el volumen de agua residual a tratar en cada carga ha variado entre 0.300 y 0.250 litros desde el inicio de los experimentos.

5.2.1. Evolución de la adsorción de fósforo

La Figura 5.3, muestra la concentración de fosfatos tanto en el influente como en el efluente de la columna en función del tiempo acumulado del ensayo en columna. Transcurridos 480 días desde el arranque de la planta piloto de escala laboratorio, se observa que el sistema continua adsorbiendo fósforo en elevadas proporciones.

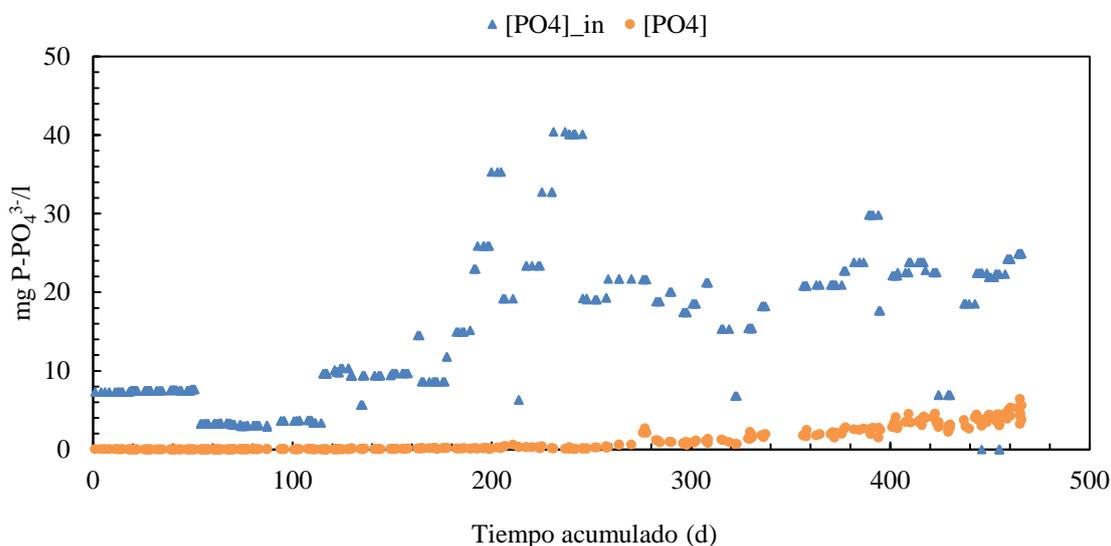


Figura 5.3. Concentraciones de fosfato del influente y efluente de la columna de adsorción.

En una primera fase la alimentación se realiza con agua residual tratada con una concentración media de 7.5 mg P-PO₄³⁻/l durante los 51 primeros. Entre el periodo comprendido entre los días 52 y 115 la concentración media fue de 3.5 mg P-PO₄³⁻/l. Posteriormente, al observarse una elevada capacidad de adsorción del lecho adsorbente y un bajo grado de saturación de la columna, menor al 2% tras 115 días de operación, se incrementa la concentración de fósforo hasta 10 mg P-PO₄³⁻/l del influente mediante una disolución de dihidrógeno fosfato de potasio (KH₂PO₄).

A partir del día 200, se intenta mantener la concentración de fósforo del influente entre 18 y 25 mg P-PO₄³⁻/l, exceptuando cargas puntuales con diversas concentraciones para evaluar aspectos como la influencia de la concentración inicial en el proceso de adsorción o el efecto de posibles episodios de lluvia sobre el proceso de desorción.

En la Figura 5.3, se puede observar una considerable eliminación de fosfatos, donde para el caso más desfavorable, superados los 450 días de operación, para una concentración de entrada de $24.9 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{l}$ el efluente presenta una concentración inferior a la cuarta parte de la concentración de partida.

Para poder comparar un mayor grado de exactitud el efecto de adsorción de los fangos de ETAP, se ha representado en la Figura 5.4 el porcentaje de eliminación de fosfatos en función del tiempo acumulado. La serie “concentración modificada” hace referencia al agua residual tratada empleada en los ensayos a la cual se le ha adicionado KH_2PO_4 para aumentar la concentración de fosfatos, mientras que la serie “concentración original” hace referencia a los ensayos realizados con agua de características similares a la anterior (en función del día en el cual se realizó la toma de muestra) pero sin adicionar KH_2PO_4 .

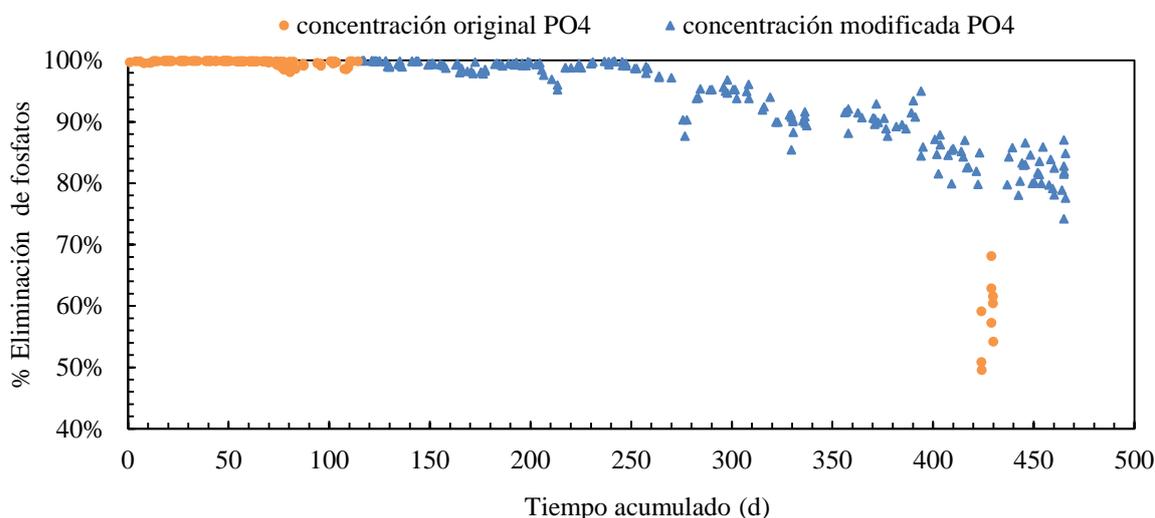


Figura 5.4. Rendimiento de eliminación de fosfatos en la columna de adsorción.

De acuerdo con la Figura 5.4, se puede comprobar como la eliminación de fosfatos es prácticamente del 100% durante los 250 primeros días de operación, valor a partir del cual el rendimiento de eliminación comienza a disminuir. No obstante, la eliminación de fosfatos todavía es considerablemente buena teniendo que cuenta que pasados los 450 días tras el inicio del experimento, se obtienen porcentajes de eliminación en torno al 80% con concentraciones de entrada superiores a $20 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{l}$.

Como se ha comentado anteriormente, los volúmenes de agua tratados son superiores a los 350 litros, sin embargo se puede comprobar en la Figura 5.5, que todavía no se ha obtenido la curva de saturación completa, donde se representa el cociente entre la concentración del efluente (C) y la concentración del efluente (C_0) en función del tiempo.

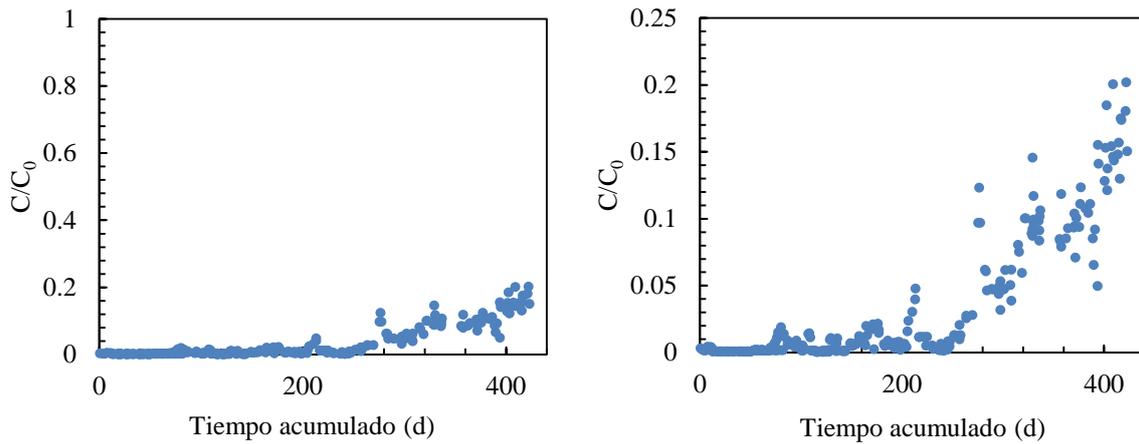


Figura 5.5. Relación entre la concentración del influente y efluente en la columna de adsorción.

Así mismo, teniendo en cuenta que la capacidad de adsorción máxima es de 13.8 mg P- $\text{PO}_4^{3-}/\text{g}$, y la cantidad de fango es 629.5 g, teóricamente la columna puede adsorber en total 8688 mg de fósforo, o lo que es lo mismo 3073 g P/ m^2 para una altura de adsorbente de 0.32 metros al ser la superficie de la columna 0.0028 m^2 .

De este modo, en la Figura 5.6, se puede comprobar que todavía quedan 4033 mg de fosfatos para alcanzar la saturación del lecho teórica (8688 mg), dato que indica que el lecho se encuentra en un porcentaje de saturación en torno al 54%.

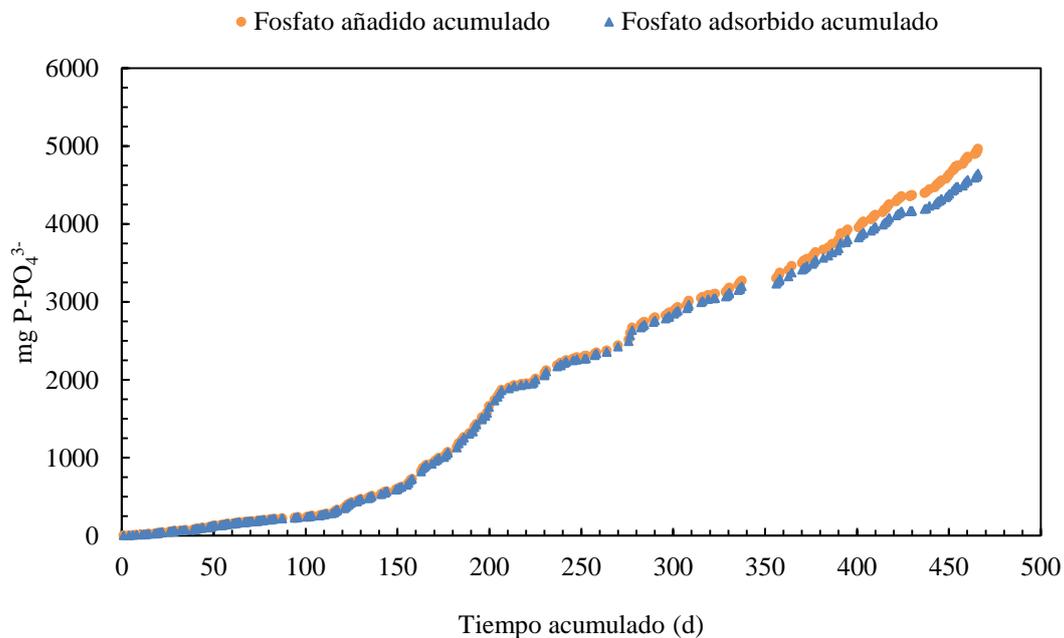


Figura 5.6. Evolución del fosfato añadido y adsorbido acumulado.

Aparte del rendimiento de eliminación de fosfatos y el porcentaje de saturación del lecho respecto al valor teórico, otro de los parámetros importantes a tener en cuenta en relación a la vida útil del lecho, es el comportamiento hidráulico en el seno de la columna. A

medida que pase el tiempo la velocidad de filtración tenderá a disminuir, debido a la acumulación de los sólidos suspendidos que puede contener el agua influente y, al crecimiento de la biopelícula. De este modo, la permeabilidad y el volumen útil del lecho tenderán a reducirse y, podría ser uno de los motivos del final del tiempo de explotación del sistema de depuración.

En esta línea, pese a no haberse estudiado de una forma cuantitativa, se ha advertido una disminución en la velocidad de infiltración del agua a tratar en cada una de las cargas. A efectos prácticos, el llenado de la columna era instantáneo desde el arranque de los ensayos hasta aproximadamente los 450 días de tiempo acumulado. Sin embargo, a partir de este instante, se observaron tiempos de entre 2 y 4 minutos para admitir el volumen de agua introducido en cada llenado. A su vez, el volumen introducido en cada carga se ha ido reduciendo a medida que avanzaba el tiempo acumulado, durante los primeros meses del ensayo el volumen introducido era de 0.3 l, mientras que actualmente es de 0.25 l, es decir, se ha reducido un 17%.

Por otro lado, en cuanto a la velocidad de eliminación de fósforo, en la primera fase del proyecto, se observó un aumento de 0.92 a 4.0 g P-PO₄³⁻/m²d cuando se aumentó la carga hidráulica superficial (CHS) instantánea media de 0.12 a 0.40 m³/m²d. A partir de los 250 días de tiempo acumulado, se ha intentado trabajar con una CHS media comprendida entre 0.35 y 0.40 m³/m²d y una concentración de entrada entre 20 y 25 g P-PO₄³⁻/l, por tanto, se puede asumir cierta homogeneidad en los datos de entrada para el cálculo de la velocidad de eliminación de fósforo.

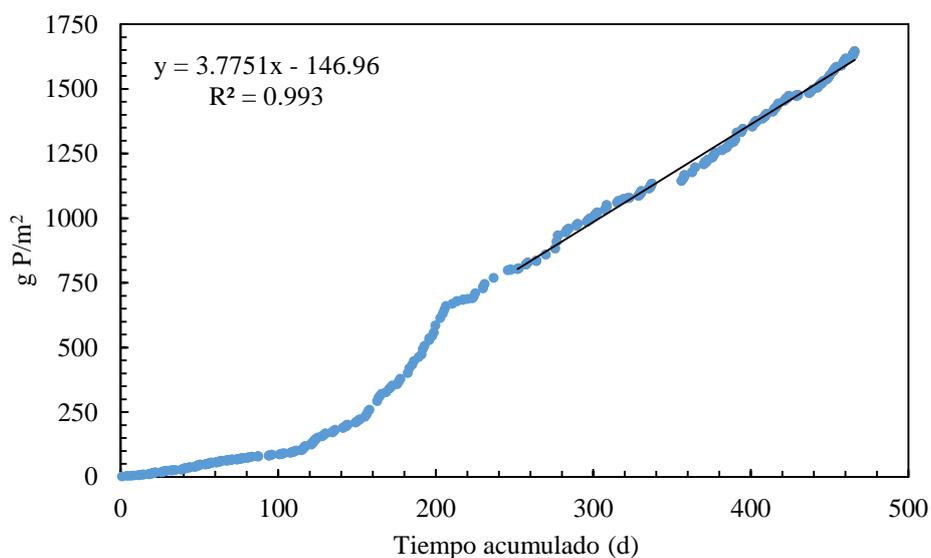


Figura 5.7. Masa de fosfato acumulada por m² en la columna.

Mediante el ajuste por regresión lineal de la pendiente de la Figura 5.7, se puede obtener el valor medio de la velocidad de eliminación de fósforo para el intervalo comprendido entre los 250 y 460 días, resultando un valor de $3.8 \text{ g P-PO}_4^{3-}/\text{m}^2\text{d}$. Dicho valor, muestra una significativa capacidad de la columna para adsorber fosforo, al presentar una mayor tasa de eliminación si se compara con datos de humedales artificiales (HA) sin relleno adsorbente. Por ejemplo, Lin et al. (2002) obtiene velocidades comprendidas entre 0.23 y $0.9 \text{ g P-PO}_4^{3-}/\text{m}^2\text{d}$ para el tratamiento de efluentes de regadío mediante humedales artificiales. Pese a que la velocidad de eliminación depende notablemente de la CHS y de la concentración inicial de fósforo, si los resultados son comparados con otros estudios con condiciones similares donde se ha empleado fango como relleno para HA, el valor obtenido para la velocidad de eliminación, $3.8 \text{ g P-PO}_4^{3-}/\text{m}^2\text{d}$, se encuentra comprendido entre los rangos propuestos $2.7\text{-}14.6 \text{ g P-PO}_4^{3-}/\text{m}^2\text{d}$ (Babatunde et al., 2011).

Las elevadas tasas de eliminación conseguidas para la eliminación de fosfatos, pueden ser atribuidas al mecanismo de adsorción del fango de ETAP rico en aluminio para adsorber fósforo (Yang et al., 2006), comprobado por Naranjo (2017) para el fango de este estudio procedente de la ETAP la Presa.

5.2.2. Influencia del tiempo de retención hidráulico en la velocidad adsorción de fósforo

En la primera fase del estudio, mediante la Ecuación 4.7 (ver apartado 4.4) se evaluó la velocidad de adsorción de fosfato para diferentes tiempos de retención hidráulico (TRH): 24, 12, 4, 2, 1, 0.5 y 0.25 h. Para el menor de los TRH ensayados, correspondiente a 0.25 h, se obtuvo la constante cinética de eliminación media (K_{prom}) más elevada, 8.80 m/h .

Con el objetivo de comprobar si esta tendencia continúa a medida que avanza el tiempo del ensayo y, a su vez, también lo hace la saturación de la columna, se ha evaluado K (m/h) en función del TRH en dos periodos diferenciados. El primer periodo escogido, es el comprendido entre los días 0 y 250, al considerar unas condiciones homogéneas en cuanto al rendimiento de eliminación de fósforo, parámetro que podría incidir significativamente en el valor de la velocidad de eliminación. Y el segundo de los periodos, es el comprendido entre los días 250 y 466, debido a que es a partir de los 250 días de tiempo acumulado cuando la eficiencia de la columna comienza a disminuir y se observa una tendencia a la baja en el porcentaje de eliminación de fósforo (Figura 5.4).

Los resultados para el primer intervalo, se muestran en la Tabla 5.1, el valor más alto para la constante de eliminación de fósforo, correspondiente a un TRH de 0.25 h, es de 6.86 m/h.

Como se observa, el valor de K aumenta al disminuir el TRH, por lo tanto, un aumento del TRH podría no significar un aumento de la eficiencia en la eliminación de fósforo. En otras palabras, la adsorción se está realizando de forma rápida, de modo que pequeños aumentos de tiempo de retención cuando el TRH es bajo, conllevan variaciones significativas en la cantidad adsorbida, mientras que a medida que TRH avanza, aumentos de tiempo de retención, no dan como resultado elevadas variaciones en la cantidad de fósforo eliminada.

Tabla 5.1. Constante cinética de eliminación media (primer intervalo).

TRH (h)	K _{prom} (m/h)	σ	TRH (h)	K _{prom} (m/h)	σ
0.25	6.86	1.50	15	0.15	0.02
0.5	3.61	0.73	19	0.11	0.01
1	1.73	0.42	24	0.09	0.01
2	0.93	0.13	69	0.03	0
14	0.16	0.01	92.5	0.02	0.01

Los datos para el segundo periodo, 250-466 días, se muestran en la Tabla (5.2). El valor más alto para la constante de eliminación de fósforo, correspondiente a un TRH de 0.16 h, es de 4.56 m/h.

Como se puede comprobar, los datos siguen tendencias similares a los calculados para el periodo 0-250 días. En el caso anterior, en todos los casos sin excepción, se observa una disminución de K a medida que aumentaba el TRH. En este caso, para TRH igual a 0.57 h, se observa una K mayor que para 0.53 h de TRH. Ello es debido a que los datos utilizados para calcular la K_{prom} para el TRH de 0.53 h pertenecen a grados de saturación de la columna menores a los utilizados para calcular la K_{prom} para TRH de 0.57 h, hecho que pone de manifiesto que K varía también en función del grado de saturación del lecho. Sin embargo, se debe tener en cuenta que no hay una diferencia significativa en el valor de K y la variación entre los TRH es escasa.

Tabla 5.2. Constante cinética de eliminación media (segundo intervalo).

TRH (h)	K _{prom} (m/h)	σ	TRH (h)	K _{prom} (m/h)	σ
0.16	4.56	1.47	0.75	1.08	0.32
0.32	2.77	11.84	1.28	1.14	0.04
0.50	1.33	6.62	19.70	0.03	4.13
0.53	1.04	0.33	67	0.01	-
0.57	1.56	0.55	115	0	-

Por otro lado, en la Figura 5.8, se comparan los resultados obtenidos en los dos períodos, se observa, que a medida que ha aumentado el tiempo acumulado del ensayo, la constante ha tendido a disminuir. Aproximadamente, K se ha reducido sobre el 50% en la mayoría de los casos, si se compara TRH análogos para sendos periodos seleccionados.

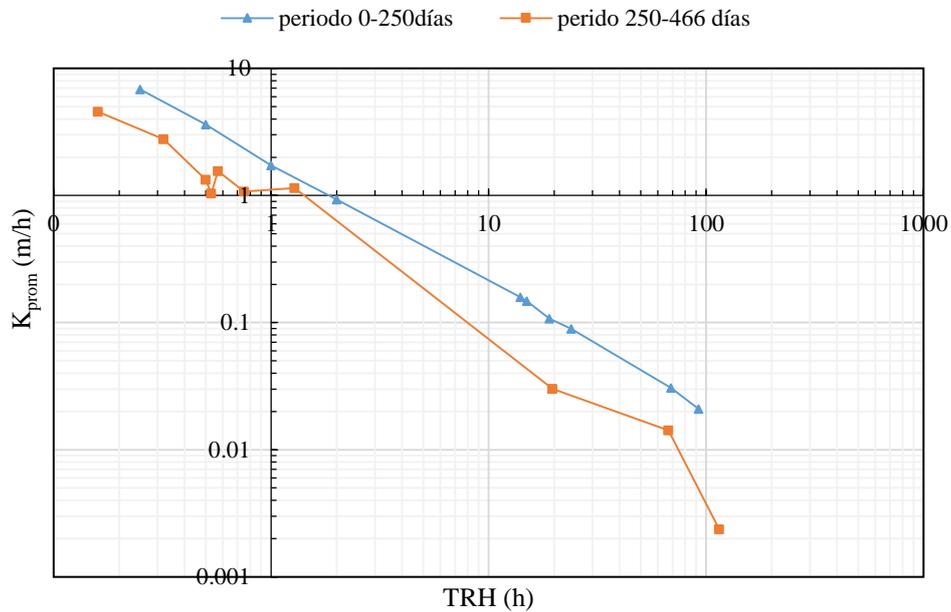


Figura 5.8. Relación K_{prom} con el TRH.

La constante de eliminación de fósforo (K) disminuye a medida que aumenta la saturación de la columna, tal y como puede observarse en la Figura 5.9, donde se ha representado los valores de K en función de porcentaje de saturación del lecho para todos los datos correspondientes a un TRH de 0.5 h.

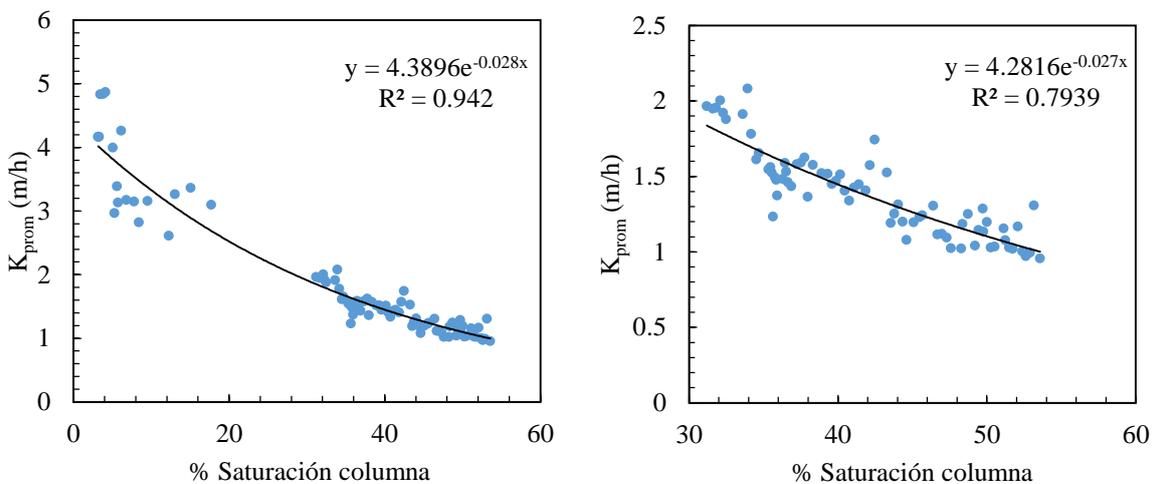


Figura 5.9. Relación entre la K_{prom} y el porcentaje de saturación de la columna.

De este modo, los resultados obtenidos para el segundo periodo, tienen sus limitaciones, al estar realizando la media entre valores correspondientes a diferentes grados de saturación de la columna, es decir, cuando esta ya había comenzado reducir la eficacia de remoción de fósforo.

Por ello, la velocidad de eliminación de fósforo, es uno de los factores que se estudian en el siguiente apartado, donde el porcentaje de saturación del lecho es constante.

5.2.3. Influencia del tiempo de retención hidráulico en los parámetros de estudio

Los ensayos han sido efectuados bajo las condiciones descritas en el apartado (4.3.1), realizados de forma consecutiva durante un mismo día, donde cabe destacar la importancia de realizarlos con una saturación del lecho, que a efectos prácticos puede ser considerada constante ($53.2 \pm 0.2\%$).

En la Tabla 5.3, se muestran los datos de las concentraciones de las especies analizadas, tanto del influente como del efluente. Se parte de una concentración constante de $24.9 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{g}$, y se ensayan TRH comprendidos entre 0.15 y 13.42 h.

Tabla 5.3. Concentración influente y efluente en función del TRH.

TRH (h)	Datos influente				Datos efluente			
	[PO ₄ ³⁻] (mg P/l)	[NH ₄ ⁺] (mg N/l)	[NO ₃ ⁻] (mg N/l)	[NO ₂ ⁻] (mg N/l)	[PO ₄ ³⁻] (mg P/l)	[NH ₄ ⁺] (mg N/l)	[NO ₃ ⁻] (mg N/l)	[NO ₂ ⁻] (mg N/l)
0.15	24.9	53	0.23	0.61	6.4	7.2	33.4	1.90
0.33	24.9	53	0.23	0.61	4.6	8.2	36.8	1.27
0.50	24.9	53	0.23	0.61	3.2	7.7	37.8	0.55
1.42	24.9	53	0.23	0.61	4.3	8.8	37.2	0.23
3.25	24.9	53	0.23	0.61	4.5	8.6	41.0	0.03
13.42	24.9	53	0.23	0.61	3.8	8.0	26.4	0.02

Dado que el objetivo principal del material adsorbente, es la eliminación de fósforo, uno de los indicadores que mayor utilidad, es el porcentaje de eliminación de fosfatos, representado en la Figura 5.10. A partir de dicho porcentaje, es posible establecer TRH adecuados en función de los requerimientos exigidos.

En la Figura 5.10, se puede comprobar que en todos los casos estudiados, se obtienen rendimientos de eliminación de fosfatos superiores al 74%. El valor máximo de eliminación observado es del 87.1%, correspondiente a un TRH de 0.5 h, donde se partía de una concentración inicial de $24.9 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{g}$ y se consigue reducir hasta $3.2 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{g}$. Mientras que el caso más desfavorable con un 74.2 % de eliminación, pertenece al menor de los TRH estudiados, 0.15 h. Este último dato, confirma el elevado potencial

de remoción de fósforo del fango de ETAP estudiado, incluso para tiempos de retención reducidos.

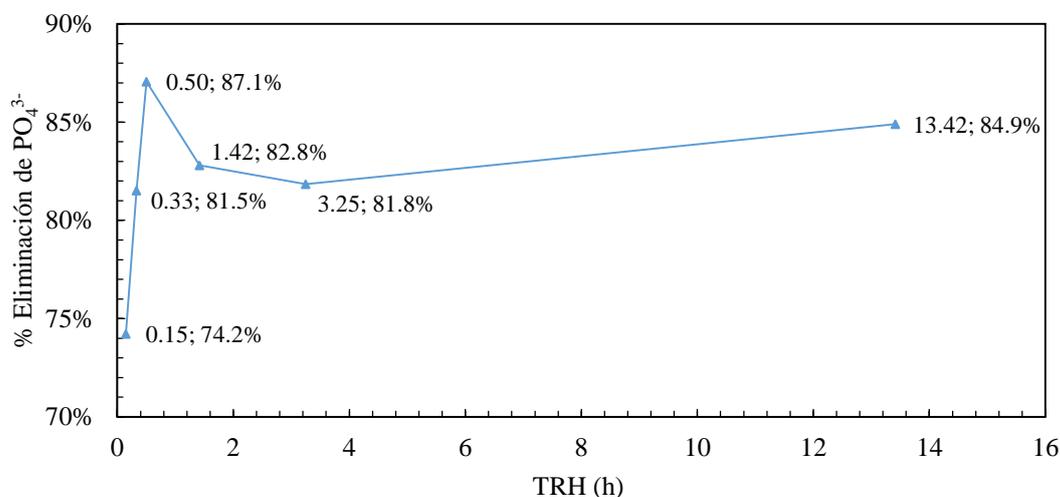


Figura 5.10. Rendimiento eliminación de fosfato en función del TRH (mismo % saturación columna).

Así mismo, en la Figura 5.10, se observa una tendencia creciente en el porcentaje de eliminación de fosfatos a medida que se incrementa el TRH, efecto que cesa a partir de la media hora de contacto, cuando los rendimientos comienzan a disminuir, observándose un ligero aumento para el mayor de los TRH. Esta tendencia, evidencia que el porcentaje de eliminación de fósforo no es directamente proporcional al TRH, o expresado de otra manera, el aumento del TRH no siempre es sinónimo de una mejora en el rendimiento del proceso.

Esta reducción del rendimiento, podría ser debida a que a partir de cierto tiempo de contacto, parte de las moléculas retenidas en el lecho se desorben, pasando a la fase líquida. De ahí, que se observe un aumento en la concentración de fosfatos en el efluente al pasar de un TRH de 0.5 a 3.25 h.

Por otro lado, en referencia a la constante cinética de eliminación de fosfatos (K), en la Figura 5.11, se observa una tendencia análoga a la comentada en el apartado anterior. De esta forma, el valor de K disminuye con el aumento del TRH, efecto indicador de que las variaciones más significativas en la cantidad de fósforo adsorbido, se producen en los instantes de tiempo más bajos. Para un TRH de 0.15 h, la K es de 2.89 m/h, si duplica el TRH la constante cinética disminuye a 1.61 m/h, lo que implica una reducción en un 44%. Sin embargo, es a partir de la media hora de contacto, cuando se producen las reducciones más significativas, ya que se obtienen valores por debajo de 0.40 m/h a partir de 1.4 h de contacto. Por tanto, se puede establecer, que la eficiencia del proceso de adsorción

disminuye con el aumento del tiempo de contacto entre las dos fases, es decir, las moléculas del soluto, se adsorberán a menor velocidad a medida que aumente el TRH.

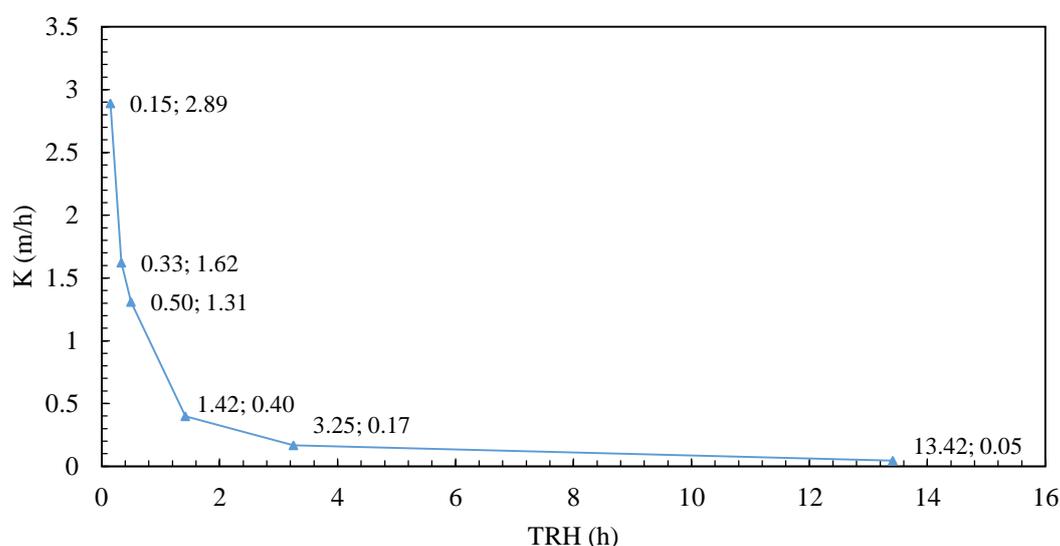


Figura 5.11. Relación K con el TRH (mismo % saturación columna).

Si se tienen en cuenta los datos obtenidos para la constante de eliminación promedio calculados para los primeros 250 días de tiempo acumulado (Tabla 5.1), se observa una reducción significativa respecto a los valores calculados para el 53% de saturación de la columna. Por ejemplo, si se toma como valor de referencia la K correspondiente a 0.5 h de TRH, para los primeros 250 días la K_{prom} tenía un valor de 3.61 m/h, mientras que transcurridos 465 días de tiempo acumulado, la K calculada para el mismo TRH es de 1.31 m/h, lo que supone una reducción de la constante de aproximadamente el 64%. De acuerdo con Makris et al. (2004), este efecto de reducción es debido a que inicialmente los centros activos son altamente accesibles a las partículas de soluto, al encontrarse tanto en macroporos como en el exterior de la superficie, sin embargo a medida que se va saturando el fango, la velocidad de eliminación es más lenta, ya que predomina la adsorción de fósforo intrapartícula en microporos cuya accesibilidad es más reducida.

De acuerdo con Babatunde et al. (2009), para un TRH de 4 h se obtiene una K de 0.35 m/h, mientras que en el ensayo realizado si se interpola linealmente entre los dos últimos puntos de la Figura 5.11, para un TRH de 4 h el valor aproximado de K es de 0.15 m/h. Teniendo en cuenta que los resultados presentados en el citado estudio corresponden a un fango nuevo y los valores con los que se comparan han sido obtenidos tras los 465 días de operación, se puede constatar que el fango todavía tiene una significativa capacidad para la eliminación de fósforo.

Por último, se ha estudiado la evolución en el nitrógeno inorgánico disuelto (NID), formado por amonio, nitratos y nitritos. En todos los casos, se partía de una concentración en el influente de 53 mg N-NH₄⁺/l, lo que representa en torno al 98% del NID, siendo las concentraciones de nitrato y nitrito inferiores a 1 mg N/l. Transcurridos los diferentes tiempos de contacto ensayados, el nitrógeno amoniacal representa como máximo el 19% del NID, lo que indica que el nitrógeno está sufriendo transformaciones en el seno de la columna. Ello implica, como se estudiará en el apartado (5.2.8) comportamiento en la eliminación de nitrógeno, el desarrollo de organismos nitrificantes en la biopelícula generada sobre el material adsorbente.

En la Figura 5.12, se muestran las concentraciones de las diferentes especies de nitrógeno estudiadas, tras mantener las muestras de agua los TRH establecidos. El nitrógeno se encuentra principalmente es forma de nitratos, dado que inicialmente se encontraba mayoritariamente en forma de amonio, se puede comprobar que se está produciendo un proceso de nitrificación.

Para los TRH más bajos, la presencia de nitratos es inferior al resto de los datos, efecto que puede ser debido a que el tiempo de contacto no es suficientemente alto como para oxidar todo el amonio. Si se incrementa el TRH, se observa que los valores de las diferentes concentraciones alcanzan valores estables, encontrándose la concentración de nitritos por debajo de los 0.2 mg N/l y amonio en torno a 8.5 mg N/l.

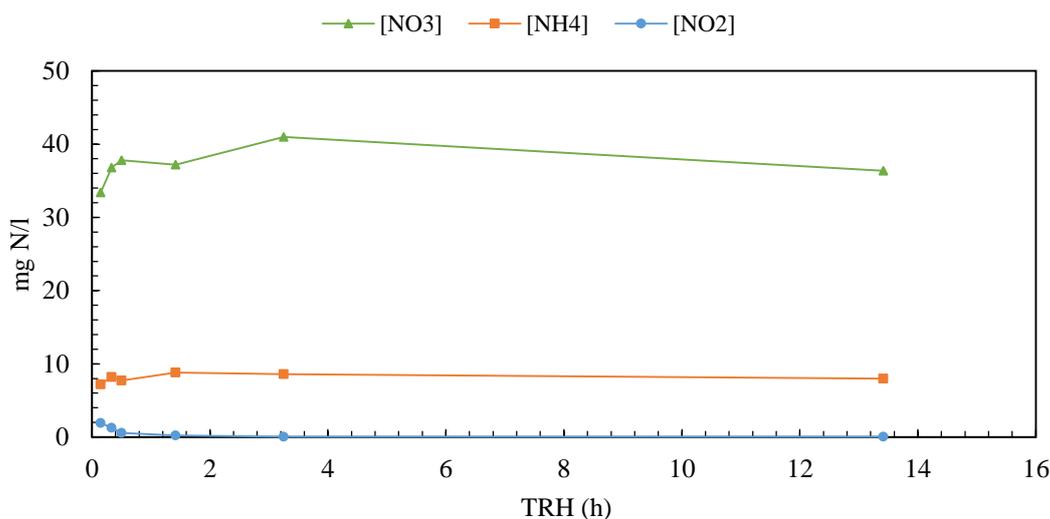


Figura 5.12. Concentración del nitrógeno en función del TRH (mismo % saturación columna).

La Figura 5.13, es una ampliación de la evolución del nitrito con el TRH. Se ha observado un efecto singular, ya que para los TRH inferiores la concentración de nitritos es

significativamente diferente a los valores que superan 1.5 h de TRH. Detectándose concentraciones superiores a 1 mg NO₂⁻/l, para TRH inferiores a 0.5 h, que van acompañadas de valores más bajos en la concentración final de nitrato.

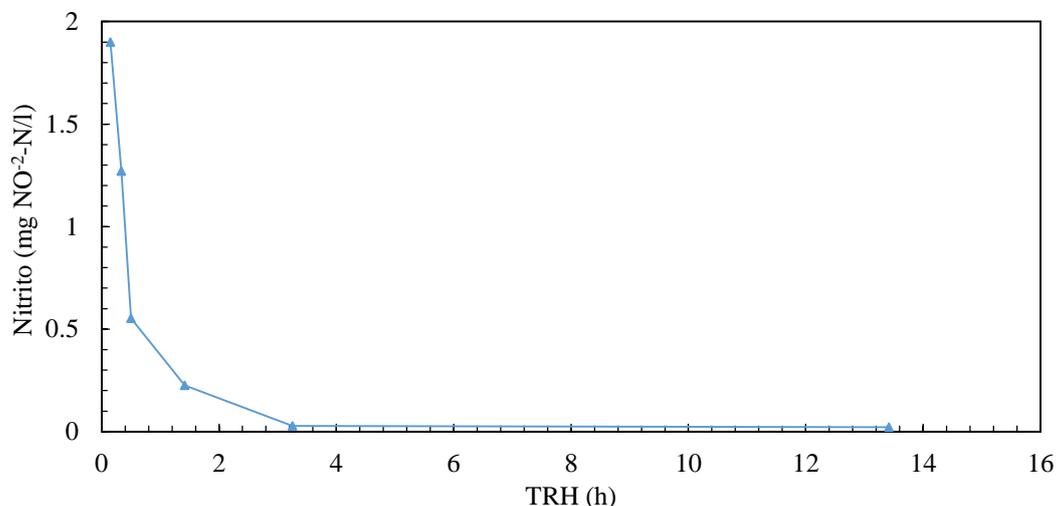


Figura 5.13. Condensación nitrito en función TRH (mismo % saturación columna).

5.2.4. Ensayos de desorción

La reversibilidad de la adsorción de los aniones fosfato, ha sido estudiada mediante ensayos de desorción efectuados mediante cargas de agua desionizada en la columna. Se realizaron un total de cuatro cargas, cada una de 0.26 litros, cuando el medio adsorbente se encontraba al 52% de saturación respecto su capacidad máxima de adsorción teórica. En todos los casos el tiempo de retención hidráulico fue de 0.5 h.

Cuando el adsorbente comienza a saturarse y la concentración de fósforo en los poros del fango es baja, debido a que se está alimentando la columna con agua desionizada, se produce un movimiento neto de fósforo desde la fase sólida hacia la líquida hasta alcanzar el equilibrio, siempre y cuando se proporcione el tiempo de contacto suficiente (Vymazal, 2007).

El agua influente, al tratarse de agua desionizada, presenta una turbidez muy baja (0.305 NTU), un pH de 7.4 y una conductividad de 0.1 µS/cm. Se considera que su contenido en fósforo y nitrógeno es sus diferentes formas, es nula.

Una de las propiedades físicas evaluadas en este apartado, es la conductividad eléctrica, al ser una magnitud proporcional a la cantidad de iones que se encuentran en disolución. En la Figura 5.14, se muestra la evolución de esta propiedad tras los sucesivos lavados de la columna. Como se puede comprobar, los valores registrados no son del mismo orden

que el del agua desionizada de entrada ($0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$) y la conductividad va disminuyendo, tras cada uno de los ensayos. Este resultado, indica por un lado, que el efecto de lavado es cada vez menor en función de las cargas consecutivas, y por otro, que hay especies iónicas que por diferentes mecanismos acaban en el agua efluente de la columna.

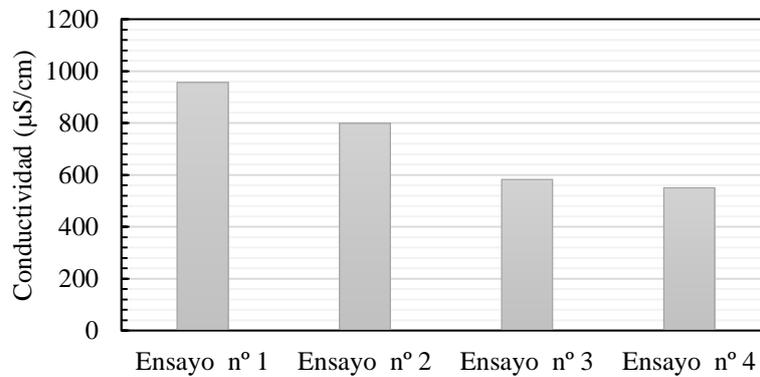


Figura 5.14. Conductividad eléctrica tras cada lavado.

En la Tabla (5.4), se muestran los datos obtenidos para el agua efluente de los ensayos de desorción. En todos los casos, se está produciendo una desorción de fósforo que se mantiene en torno a valores similares, siendo el fosfato liberado medio de $3.7 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{l}$. En total, se han liberado $14.7 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{l}$, es decir, $15.3 \text{ mg P-PO}_4^{3-}$ que corresponden con un 0.33% de fósforo desorbido respecto al total acumulado en el fango desde el inicio de los experimentos (tiempo acumulado 0 días).

Tabla 5.4. Calidad de influente y efluente tras los lavados.

Ensayo (n°)	Datos efluente							pH (ud. pH)
	[PO_4^{3-}] (mg P/l)	[NH_4^+] (mg N/l)	[NO_3^-] (mg N/l)	[NO_2^-] (mg N/l)	[Al^{3+}] (mg Al/l)	Salinidad (g/l)	Turbidez (NTU)	
1	3.70	0.2	19.8	0.745	0.003	0.2	0.775	7.00
2	3.02	0	16.8	0.145	0.022	0.2	1.425	7.14
3	4.42	0	21.0	0.090	0.015	0	2.435	7.07
4	3.72	0	17.7	0.065	0.020	0	2.435	7.07

Para establecer una referencia de la magnitud del fósforo liberado, se puede comparar con el fósforo adsorbido durante periodos con el mismo tiempo de contacto e igual saturación de la columna ($52 \pm 0.5\%$). De este modo, con concentraciones de entrada de $24.2 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{l}$, se obtienen concentraciones de salida cercanas a $4.5 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{l}$, es decir, porcentajes de eliminación del 81.4%, que suponen una adsorción de $19.7 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{l}$. Si se compara este último valor con el valor medio liberado en cada ciclo ($3.7 \text{ mg P-PO}_4^{3-}$

/l), se puede comprobar que la adsorción es significativamente superior al proceso de desorción.

Otro aspecto importante a tener en cuenta, es la liberación de aluminio (Al^{3+}), ya que como se comentará en un apartado posterior (5.2.6), no está descartado su efecto tóxico sobre la salud humana (Guía para la calidad del agua potable, OMS, 2006). Así, la concentración de aluminio disuelto se ha determinado por medios espectrofotométricos y en todos los ensayos realizados es igual o se encuentra por debajo de $22 \mu\text{g/l}$, valor muy por debajo los $200 \mu\text{g/l}$ que establece el RD 140/2003 como concentración máxima para agua potable. Por tanto, la desorción del aluminio a consecuencia de los lavados con agua desionizada como medio para la simulación de episodios de lluvia, no presentaría un riesgo de acuerdo con los resultados obtenidos en este ensayo.

Por otro lado, se ha observado que las concentraciones de nitrógeno en forma de amonio y nitrito, son menores a 1 mg N/l en todos los ensayos realizados, siendo la concentración de ambas especies decreciente a medida que se realizan los lavados. Para el último ciclo, ensayo nº 4, la concentración de NH_4^+ es nula y el nitrito se encuentra por debajo de $0.07 \text{ mg N-NO}_2^-/\text{l}$. Estas bajas concentraciones, indican que el almacenamiento en el seno de la columna, tanto de NH_4^+ como de NO_2^- , es muy bajo, y que por tanto no se está produciendo adsorción de amonio, uno de los procesos del ciclo del nitrógeno que pueden tener lugar en humedales artificiales (Kadlec y Wallace, 2008).

Sin embargo, para el caso del nitrato, se observan valores significativamente elevados en comparación con las otras formas del nitrógeno estudiadas, concentraciones comprendidas entre 17.7 y $21 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{l}$. Estos elevados valores, son consecuencia del nitrato aportado por la nitrificación del amonio adsorbido en el fango y del nitrato acumulado anteriormente durante los ensayos previos a los ciclos de desorción, debido a que una vez en la columna, el NID se encuentra principalmente en forma de nitrato (alrededor del 80%), que se acumula en los poros de la columna formando parte de la composición del agua intersticial. Los nitratos acumulados en los poros del adsorbente, migran por difusión hacia el agua desionizada introducida (libre de nitrógeno) al generarse un gradiente de concentración. A este aporte, cabría sumar el NID del volumen de agua acumulado en la parte baja de la columna, más evidente en el ensayo nº 1 al tratarse del primer lavado, presentando por ello, un mayor contenido en NID ($0.2 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{l}$, $19.8 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{l}$ y $0.745 \text{ N-NO}_2^-/\text{l}$).

5.2.5. Cumplimiento requisitos de vertido fósforo

- Análisis de la serie completa

Como se introduce en el apartado 1.3, las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas, están reguladas por el RD 509/1996, desarrollo del RDL 11/1995. De este modo, en el anexo I del primero de los documentos, se establece que la concentración máxima de vertidos en zona sensible procedentes de EDAR, es de 2 mg/l (de 10000 a 100000 he) para el caso del fósforo total. En este trabajo, el fósforo total del efluente no ha sido analizado, debido a que tal y como se justificó en la primera fase del estudio, se considera que todo el fósforo presente en el efluente está en forma de ortofosfatos.

Inicialmente, el porcentaje de eliminación de fósforo es muy elevado y, por tanto, al ser eliminado más del 99% del fosfato presente en el influente, las concentraciones del efluente se encuentran por debajo del 0.5 mg P- PO_4^{3-} /l hasta los 258 días de tiempo acumulado. A partir del día 276, comienzan a observarse valores que superan los 2 mg P- PO_4^{3-} /l. Sin embargo, extrapolar a otros sistemas la relación entre el momento en el que comienza a incumplirse la normativa y el tiempo acumulado, podría dar lugar a error, debido a que esta relación dependerá de la carga hidráulica con la cual sea operado cada sistema de tratamiento, así como de otros factores que puedan afectar al proceso de adsorción. Por ello, alternativamente, se ha establecido la relación volumen añadido y porcentaje de saturación de la columna (Figura 5.15 y Figura 5.16, respectivamente) con respecto el contenido en fosfatos del efluente de la columna de adsorción.

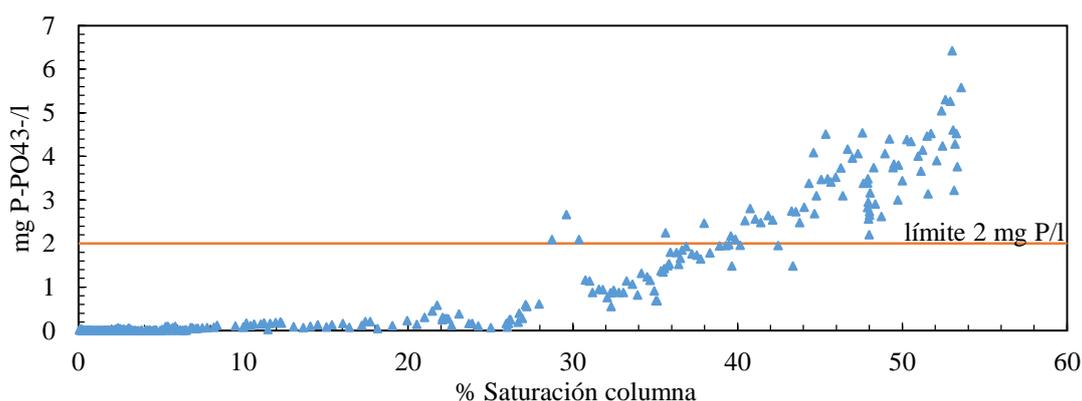


Figura 5.15. Relación porcentaje de saturación columna respecto la concentración en fosfatos.

De acuerdo con la Figura 5.15, a partir de una saturación del 20% del lecho, comienza a aumentar de forma más pronunciada el fósforo en el efluente. El valor límite establecido (2 mg/l), comienza a superarse aproximadamente, para porcentajes de saturación superiores al 40%. En torno al 30% de saturación, se observan tres valores superiores a 2

mg P-PO₄³⁻/l, estos resultados son debidos a que se emplearon TRH de 10 minutos, tiempos significativamente inferiores al resto de la serie.

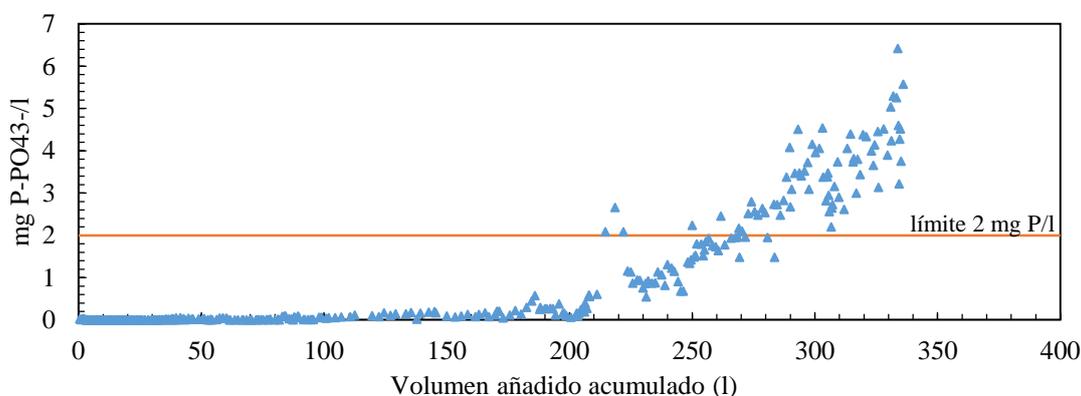


Figura 5.16. Relación volumen acumulado columna respecto la concentración en fosfatos.

Otra información que cobra importancia a nivel explotación, es determinar cuánto volumen ha sido tratado hasta que el sistema de tratamiento deja de cumplir los requisitos de vertido. De este modo, teniendo en cuenta la información proporcionada en la Figura 5.16, a partir de los 260 l, comienza a ser habitual determinar valores por encima de los 2 mg P-PO₄³⁻/l, lo que a un volumen tratado de 0.41 l/g de fango. El volumen ha sido tratado con una masa de fango de 629.5 g.

No obstante, se debe considerar que concentración de entrada durante gran parte de la duración del ensayo, se encontraba entre 20 y 25 g P-PO₄³⁻/l. Mientras que en una situación real la concentración del fósforo total en una EDAR sin eliminación de nutrientes suele encontrarse sobre los 5-10 mg/l. Por ello, el volumen tratado por la citada masa de adsorbente hasta incumplir la normativa, sería superior al tener el influente un menor contenido en fósforo.

- Ensayos específicos

Como se ha indicado anteriormente (ver apartado 5.2.1), durante los primeros 50 días de tiempo acumulado, la columna fue alimentada con agua residual tratada sin añadir una cantidad adicional de fósforo, siendo la concentración media de 7.5 mg P-PO₄³⁻/l. Durante este periodo, se trató un volumen de 18 l, y la concentración del media del efluente fue de 0.007 mg P-PO₄³⁻/l. Se trata de un valor similar a los encontrados en masas de agua naturales sin contaminar.

Asimismo, entre los días 164 y 167, con un porcentaje de saturación 11±1% y un volumen tratado de 143 l, se evaluó un periodo con una concentración media en el agua de entrada

de 8.6 mg P-PO₄³⁻/l. Los resultados todavía se encontraban muy por debajo del límite de los 2 mg P/l, al ser la concentración media del efluente de 0.13 mg P-PO₄³⁻/l. De igual modo, si se compara este último valor con las condiciones de referencia del RD 817/2015, mediante el cual se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental, se puede considerar que el efluente de la columna tiene una calidad óptima, ya que concentraciones por debajo 0.2 mg P-PO₄³⁻/l están consideradas como un indicador muy bueno/bueno con respecto a la concentración de fósforo en ríos, puntos habituales de vertidos de EDAR.

Adicionalmente, con el objetivo de comprobar si se cumple la normativa cuando el adsorbente se encontraba al 48% de saturación teórica, la columna se alimentó durante tres días con agua residual tratada sin adicionar fósforo extra. El volumen tratado durante este periodo fue de 3.4 l, y hasta dicho momento la columna había tratado un total de 305 l. Así, la concentración del influente fue de 6.9 mg P-PO₄³⁻/l y la concentración media en el efluente, resultó de 2.8 mg P-PO₄³⁻/l. Se analizaron diferentes TRH (0.5 h, 19 h y 115 h), para los cuales se ha determinado una influencia poco significativa entre el tiempo de contacto y la cantidad de fósforo eliminada, debido a que con un aumento de 96 h en el TRH, únicamente se conseguía disminuir la concentración de fósforo en 0.09 mg P-PO₄³⁻/l, lo que equivale a un incremento en el rendimiento de eliminación de PO₄³⁻ en un 4.2 %.

La Figura 5.17, resume los resultados anteriormente descritos para los tres periodos donde la concentración de fósforo del efluente de EDAR con el que se ha trabajado no ha sido modificada.

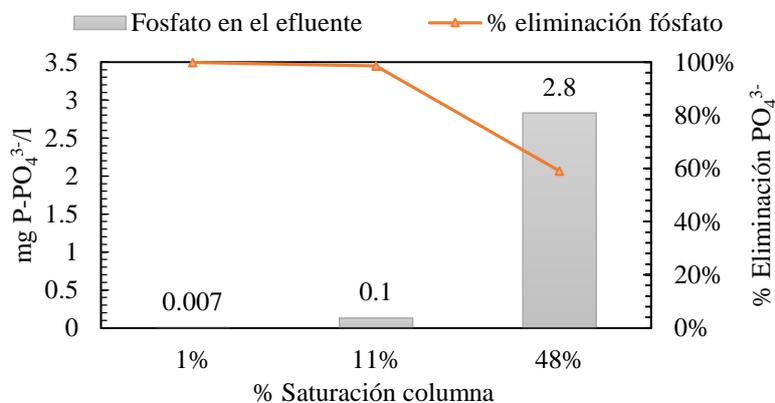


Figura 5.17. Presencia de fosfato en el efluente en función del % de saturación.

De forma evidente, se puede comprobar en la Figura 5.17, que en el tercer periodo analizado, presenta un menor rendimiento de eliminación de fósforo y una concentración

en fosfatos significativamente más elevada que el resto de los datos analizados, siendo superior al valor límite de vertido para zonas sensibles. A su vez, se ha observado que para el porcentaje de saturación de la columna del $48\pm 0.5\%$, si se comparan los datos empleando agua con y sin adición de fosfato, para el agua con mayor concentración en fósforo se obtiene en torno a un 10% más de eliminación de fosfato. Este último efecto, concuerda con el modelo de adsorción propuesto por Chapra (1997), desarrollado en el apartado 3.5.6, donde una mayor concentración inicial de contaminante conduce a una menor eliminación de fosfato.

Por último, destacar que los ensayos realizados en columna están pensados para un futuro escalado a humedales artificiales y, dado que son sistemas de tratamiento indicados para pequeñas poblaciones, su efluente no estaría afectado por el límite de vertido a zona sensible, ya que el RD 509/1996 únicamente regula para EDAR superior a 10000 he. Por ello, a pesar que en la planta piloto se haya superado el valor límite de vertido de fósforo, el proceso sigue siendo eficiente y se podría seguir utilizando, al estar eliminándose como promedio un 59% del fosfato (durante este ensayo concreto) cuando la columna todavía se encuentra 50% de saturación. Por ejemplo, se podría poner en serie con otra columna posterior menos saturada si los requisitos de vertido así lo estableciesen.

5.2.6. Presencia de aluminio en el efluente

El aluminio presenta un potencial riesgo para el medio ambiente y, a su vez, para la salud humana, por ello es una de las principales preocupaciones derivadas de la reutilización del fango rico en aluminio, ya que podría producirse una lixiviación al emplearse en sistemas de tratamientos de aguas como humedales artificiales o columnas de adsorción.

De este modo, pese a no estar establecido por la normativa europea un límite de vertido de aluminio para efluentes de EDAR, es ineludible determinar si este metal tiene presencia en la corriente de salida de la columna o si se halla entre unos valores considerados como seguros. Con tal objetivo, se ha realizado un seguimiento periódico del aluminio soluble (medido como $\text{mg Al}^{3+}/\text{l}$) mediante análisis basados técnicas espectrofotométricas.

Durante la primera fase y especialmente en la etapa inicial de los ensayos en columna, se evaluó el aluminio de para un elevado número de las muestras recogidas, posteriormente

al constatarse una estabilización en los resultados de los análisis, el número de muestras analizadas se realizó con un mayor espaciamiento.

Los niveles de aluminio soluble son mostrados en el Figura 5.18. Durante los primeros días de operación se detectó una mayor concentración de aluminio en el efluente, alcanzando un valor máximo de 0.083 mg Al³⁺/l y que, por tanto, se encuentran por debajo del límite de 0.2 mg/l del Real Decreto 140/2003, por el cual se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

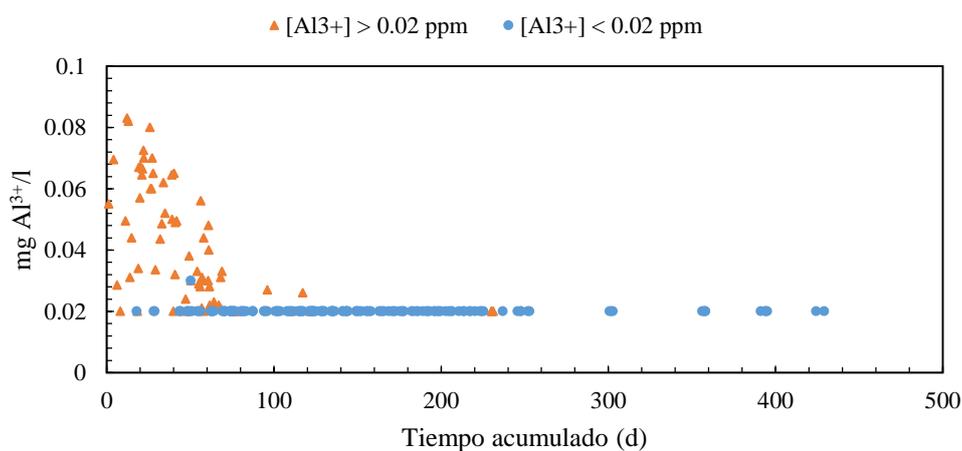


Figura 5.18. Presencia de aluminio en el efluente.

La concentración en el efluente, fue disminuyendo hasta alcanzar valores por debajo del umbral de detección del espectrofotómetro para el método empleado (0.02 mg Al³⁺/l), tendencia que se ha mantenido durante la duración de todo el ensayo. Conclusiones similares son la reportadas por Babatunde et al. (2011), que realiza una revisión bibliográfica en la cual se analiza el aluminio del efluente de 35 humedales artificiales y como norma general, se observa una mayor concentración de aluminio en el efluente durante los primeros días de explotación y posteriormente, se alcanzan valores estables por debajo del límite de la normativa ya mencionada.

Debe considerarse que el pH es un factor influyente en la liberación de aluminio. En diversos estudios, ha sido constatado que para pH ácidos menores a 4, se produce una mayor liberación de aluminio (Hsieh et al., 2000). A su vez, está relacionado con su biodisponibilidad para determinadas especies vegetales, siendo biológicamente inactivo para pH entre 5.5 y 8.5 (Mahdy et al., 2008). Durante los ensayos ejecutados, el pH medio del influente es 7.79, alcanzándose un valor máximo de 8.54 y un mínimo de 7.79, se observa una ligera reducción para el caso del efluente, donde el pH medio es de 6.58 y el pH máximo y mínimo es de 8.01 y 7.56, respectivamente. Dado que el pH, se encuentra

considerablemente constante durante toda la serie temporal, no se ha podido determinar la influencia del pH sobre la lixiviación.

Por otro lado, se ha comprobado de forma empírica, que determinados métodos para la detección de aluminio proporcionan lecturas erróneas. Con la finalidad de comprobar la utilidad del método (método A) utilizado durante todos los ensayos, adicionalmente, se analizaron muestras de diferente TRH con el método B, acreditado por ENAC.

En la Tabla 5.5, se muestran los resultados de las concentraciones del efluente. Para todas las muestras, el método A proporciona una concentración menor al método B, sin embargo, no se observa una relación entre ambos métodos, al no ser proporcionales los resultados de las concentraciones para ambos métodos. No obstante, todas las muestras analizadas se encuentra por debajo de los 0.2 mg Al/l.

Asimismo, a pesar de que se requeriría una muestra más representativa, se podría establecer que el tiempo de contacto no tiene una influencia significativa en la liberación de aluminio, ya que las concentraciones son similares para todos los datos y no se observan tendencias directa o inversamente proporcionales a la variación del TRH.

Tabla 5.5. Comparativa diferentes métodos determinación de aluminio soluble en agua.

Muestra (n°)	TRH (h)	Método A (mg Al ³⁺ /l)	Método B (mg Al ³⁺ /l)
1	20	0.014	0.025
2	0.5	0.007	0.029
3	0.5	0.013	0.024
4	70	0.008	0.020
5	0.3	0.013	0.021

Por tanto, con base en las concentraciones de la serie completa, el resultado indica que la lixiviación de aluminio no presenta un riesgo ambiental significativo, al estar por debajo de los límites más estrictos (calidad del agua para consumo humano). Además, teniendo en cuenta el pH, el aluminio está en una forma estable que dificulta su biodisponibilidad para determinadas especies vegetales.

5.2.7. Evolución de la turbidez y conductividad eléctrica en el efluente

Se ha realizado un seguimiento periódico de la turbidez, tanto del influente como del efluente, durante el tiempo de operación de la columna (Figura 5.19a). En la primera fase, comprendida hasta el día acumulado 277, se observó que en los primeros días de operación, la turbidez del efluente (449 NTU) aumentó significativamente con respecto

los valores del influente, siendo la concentración promedio de sólidos de 74 mg SS/l. El detectado aumento de la turbidez en la corriente de salida de la columna, es consecuencia del proceso de trituración y tamizado, al generarse pequeñas partículas del material que son arrastradas durante los primeros drenados de la columna. A partir de la segunda semana, la turbidez disminuyó llegándose a alcanzar valores por debajo de 2 NTU, que se mantienen constante durante el tiempo analizado en esta fase. Por tanto, a la hora de una aplicación a mayor escala, debe de considerarse un lavado previo del material o bien el tratamiento del efluente mediante su recirculación a cabecera de planta de tratamiento en el caso que forme parte del sistema de tratamiento.

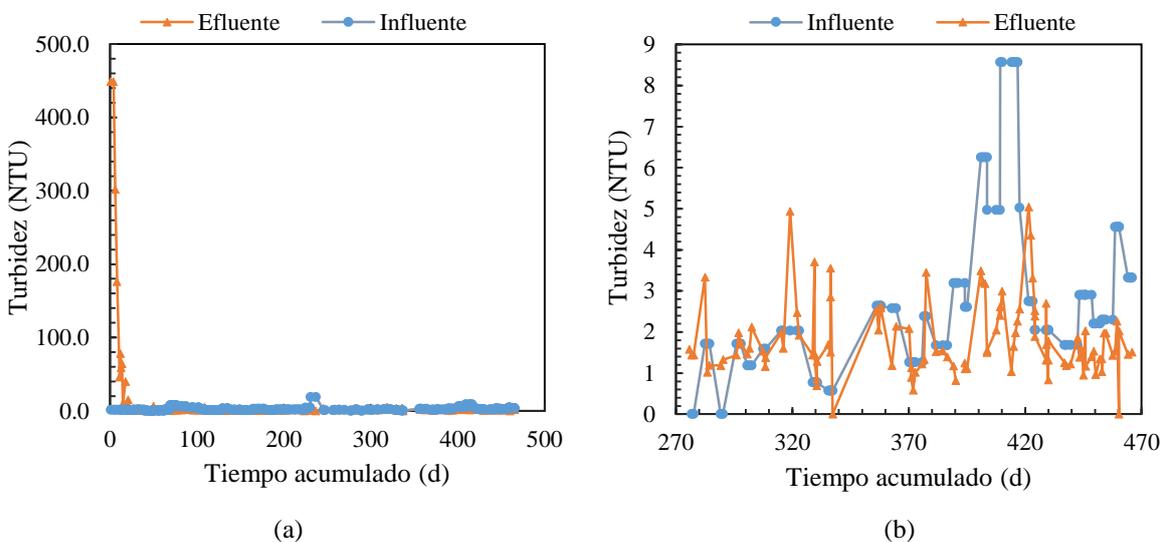


Figura 5.19. Seguimiento de la turbidez en el influente y efluente de la columna.

Durante la segunda fase, ampliada en la Figura 5.19b, la turbidez se mantiene en valores similares a los observados anteriormente, manteniéndose relativamente constante durante el periodo analizado. La turbidez media del efluente es de 1.8 NTU, mientras que del influente es de 2.7 NTU, por lo que se está produciendo una ligera reducción de los sólidos presentes en el agua de entrada.

El RD 1620/2007, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas, fija la turbidez como uno de los criterios de admisibilidad para la autorización de reutilización del agua. De esta manera, el valor máximo admisible más estricto para usos urbanos, es decir, aplicación para riego de jardines privados y descarga de aparatos sanitarios (Calidad 1.1: Residencial), es de 2 NTU. Por tanto, el agua efluente de la columna (< 2 NTU) podría ser susceptible de reutilización, en cuanto al criterio de turbidez establecido.

A su vez, se ha realizado un seguimiento de la conductividad eléctrica (Figura 5.20a), tanto del influente como del efluente de la columna, al ser un parámetro que tiene una influencia directa sobre el desarrollo de la vegetación.

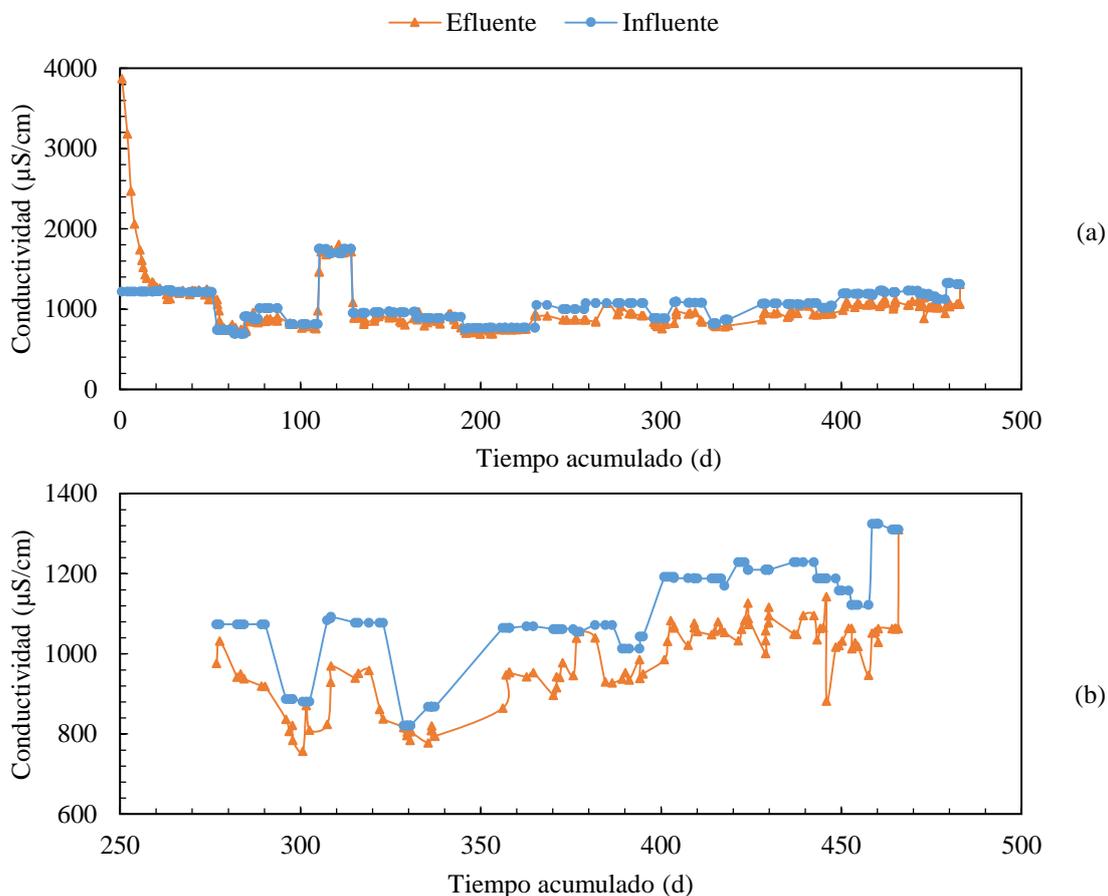


Figura 5.20. Seguimiento conductividad del influente y efluente de la columna.

De igual modo que ocurría con la turbidez, durante los primeros días de operación se detectó un aumento de la conductividad eléctrica en el efluente con respecto al valor de partida del agua a tratar, lo que implica un contenido en especies iónicas en el material de relleno que se han liberado durante los primeros drenados de la columna. A partir de los 15 días de operación, tras haber tratado un volumen 3.4 l, los valores de conductividad del influente y efluente tienen valores similares, siendo ligeramente inferiores en el efluente.

La Figura 5.20b, representa una ampliación de la evolución de la conductividad durante la segunda fase del periodo de operación. Se observan valores similares al resto de la serie, siendo levemente mayor la diferencia entre influente y efluente, presentando conductividades eléctricas medias de 1104 y 977 $\mu\text{S/cm}$, respectivamente.

5.2.8. Comportamiento en la eliminación de nitrógeno

Las transformaciones del amonio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-) y nitrógeno inorgánico disuelto (NID), suma de estas tres formas del nitrógeno, han sido evaluadas mediante la determinación periódica de la concentración del influente, así como del efluente durante un periodo superior a 460 días acumulados.

En términos medios, el influente está principalmente compuesto por nitrógeno en forma amoniacal, dado que representa el 92.3% del nitrógeno total presente en el agua de entrada, ello supone que nitrato y nitritos representen menos del 10% de la composición del nitrógeno del influente, en concreto 7.1 y 0.6%, respectivamente. Tras el tratamiento del agua en la columna, las proporciones en la que se encuentra el nitrógeno varían notablemente, ya que ahora en promedio el amonio representa el 37.8%, mientras que nitrato y nitritos constituyen el 57.3 y 4.9%, de forma respectiva. Por tanto, de acuerdo con los datos, se está produciendo una modificación en la forma inicialmente predominante del nitrógeno, lo que implica la existencia de mecanismos de transformación y/o eliminación del nitrógeno.

La evolución del amonio queda reflejada en la Figura 5.21, donde adicionalmente se muestra su porcentaje de eliminación tras la comparación de las concentraciones de entrada y salida de la columna. Salvo días puntuales, la concentración de amonio se encuentra por encima de 16 mg N- NH_4^+ /l y por debajo de 56 mg N- NH_4^+ /l.

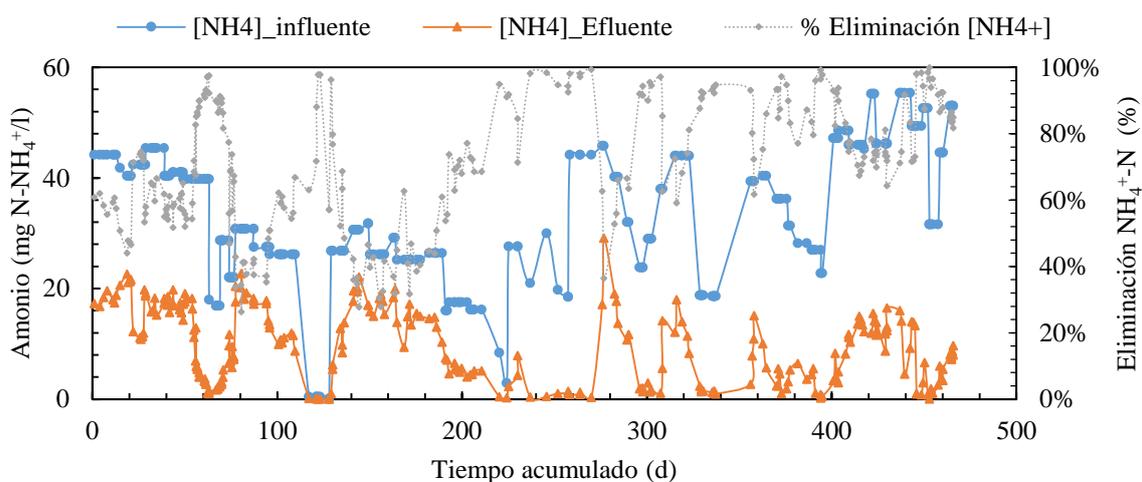


Figura 5.21. Seguimiento concentración y eliminación de amonio en la columna.

Como se ha comentado previamente, tras efectuar el tratamiento, el amonio ha disminuido, variando su eliminación entre 23.3 y 99.9 %, para todo el rango de

concentraciones de NH_4^+ del influente. Las concentraciones medias del influente y efluente son 9.6 y 33.9 mg N- NH_4^+ /l, respectivamente. Lo que representa, teniendo en cuenta todos los puntos para los cuales se ha determinado la calidad del agua, un porcentaje de eliminación promedio del 72%.

Por otro lado, de forma contraria a la tendencia mostrada en la transformación del nitrógeno amoniacal, la concentración de nitrato presente en el efluente es mayor a la del influente, es decir, en el interior de la columna se está produciendo una generación de nitrato, tal efecto puede ser comprobado en la Figura 5.22. De este modo, tras el paso del agua por la columna, la concentración media está pasando de 2.6 a 14.5 mg N- NO_3^- /l.

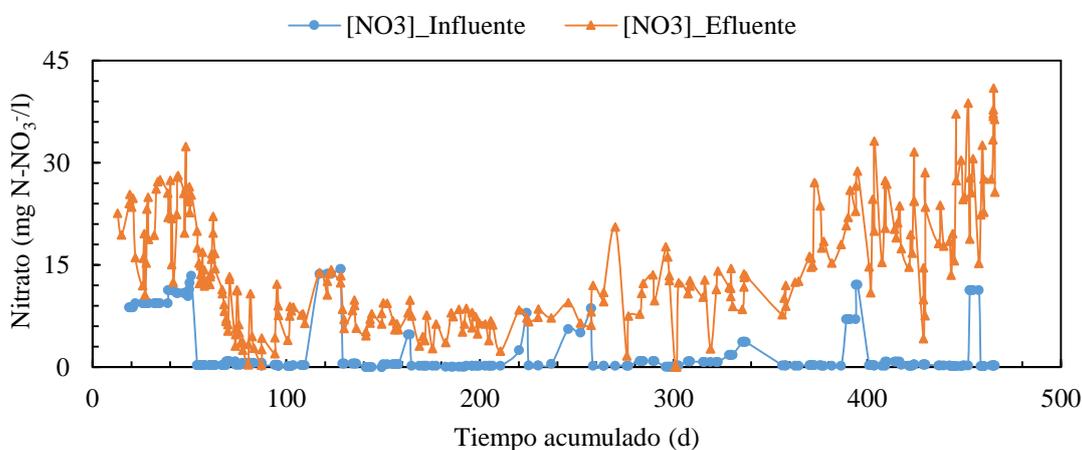


Figura 5.22. Seguimiento concentración nitrato en el influente y efluente de la columna.

Teniendo en cuenta que los principales mecanismos de transformación del nitrógeno en humedales artificiales son: volatilización de NH_4^+ , asimilación microbiana, adsorción de NH_4^+ , nitrificación, desnitrificación, asimilación de nitrógeno por microfitos y fijación de N_2 (Vymazal, 2007). Dado que la columna no cuenta con vegetación, los dos últimos procesos no pueden tener lugar y ello, sumado a la reducción del amonio con un acoplado aumento en la concentración de nitrato, indicaría que el principal proceso de transformación del nitrógeno en la columna operada de forma discontinua, es debido a un proceso de nitrificación.

Asimismo, como se ha indicado anteriormente en el apartado 5.2.4, ensayos de desorción, la liberación de amonio no es significativa, efecto que puede ser comprobado durante los días 117 y 123, periodo para el cual la concentración en el influente se encuentra entre 0.07 y 0.5 mg N- NH_4^+ /l. Al no ser la concentración de entrada elevada, si la desorción hubiese sido relevante hubiera habido un aumento en la concentración de amonio en el

efluente, sin embargo en todos los casos la concentración del influente es mayor que la del efluente, es decir se está produciendo una eliminación de amonio.

En consecuencia, el lodo estudiado no posee únicamente propiedades óptimas para la adsorción de fósforo, sino que adicionalmente en él se pueden generar unas condiciones óptimas para el desarrollo de una biopelícula de organismos nitrificantes.

La Figura 5.23, representa la evolución del NID, así como su porcentaje de eliminación, es decir el porcentaje neto de las formas de nitrógeno estudiadas que desaparecen del sistema mediante diversos procesos de transformación.

En términos generales, la eliminación de NID no es tan evidente como la eliminación de amonio mediante nitrificación, pese a que el rendimiento promedio de eliminación del NID es del 31.3% y se logran alcanzar porcentajes de eliminación del 87%, también son numerosas las situaciones en las que la eliminación se encuentra por debajo del 10%. Por tanto, la eliminación de NID que tiene lugar, podría depender de diferentes factores ambientales y de operación que afectan a su rendimiento y, por ello existe una notable variabilidad en dicha eficiencia. El hecho de que se elimine NID, en mayor o menor medida, implica que además de nitrificación, está teniendo lugar el proceso de desnitrificación en el lecho de la columna, sin embargo el proceso posee rendimientos inferiores a la nitrificación, ya que como se ha indicado anteriormente, en promedio la eliminación de amonio vía biológica es superior al 70%. Estos bajos rendimientos podrían estar justificados debido a que el proceso de desnitrificación requiere un aporte de materia orgánica y, el influente presenta una baja concentración en materia orgánica al ser agua residual urbana previamente tratada (procede del efluente de una depuradora).

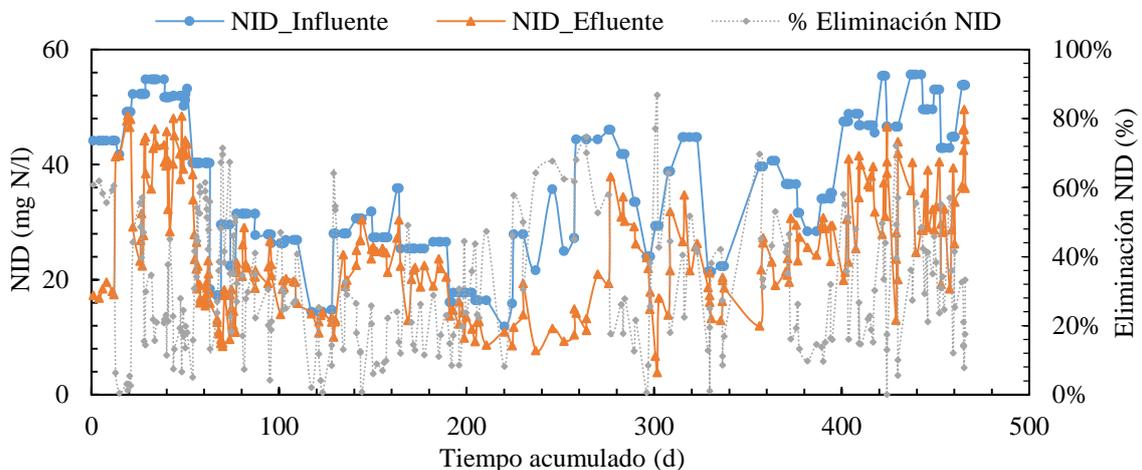


Figura 5.23. Evolución NID en la columna.

Pese a que la vegetación reporta un impacto leve en la remoción de nitrógeno (Tsihrintzis y Akrotos, 2007), las raíces podrían ser utilizadas como soporte para el crecimiento de estas organismos desnitrificantes y sumado al nitrógeno eliminado en sí mismo por el fango rico en aluminio, se podría conseguir una mayor calidad del efluente.

5.2.9. Variaciones en la concentración de nitrato

De forma general, los parámetros en los ensayos de columna de adsorción para los cuales se ha realizado un seguimiento en función del tiempo, siguen una tendencia similar en función del histórico de datos con variaciones principalmente debidas a los cambios en la calidad del agua del influente. Sin embargo, para el caso de los nitritos, se ha observado una evolución que no continúa la tendencia anterior.

Como se muestra en la Figura 5.24, aproximadamente, a partir de los 150 días de tiempo acumulado, la concentración de nitritos comienza a aumentar, alcanzando su máximo valor de 5.9 mg NO²-/l el día 289. Sin embargo, no se aprecian cambios significativos en la concentración de nitritos del influente, por norma general inferior a 0.2 mg NO²-/l. Dado que los nitritos tienen un impacto significativo en el funcionamiento del ecosistema y en las poblaciones microbianas, ya que es tóxico tanto para las plantas como para los microorganismos del suelo (Gelfand and Yakir, 2008), el repunte en dicha concentración debe ser considerado.

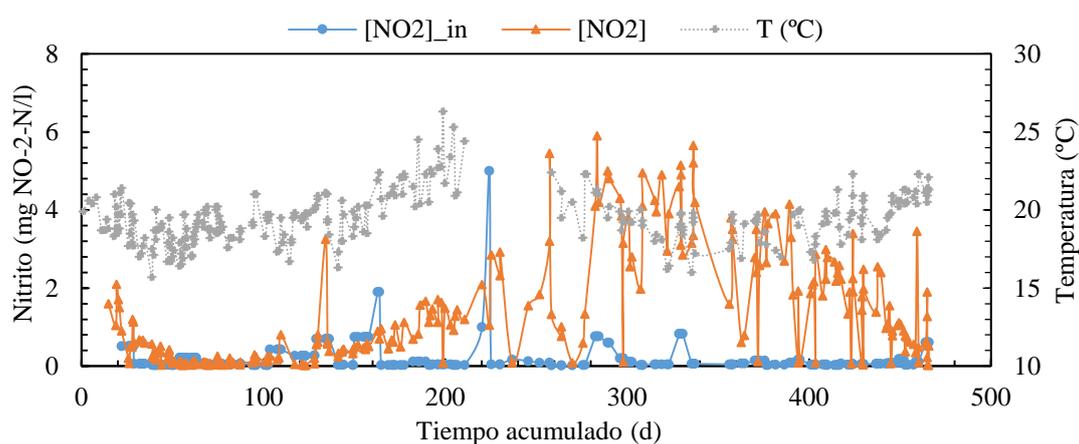


Figura 5.24. Seguimiento concentración nitrito en el influente y efluente de la columna.

El proceso de nitrificación en agua residual, se asume que se lleva a cabo en dos etapas, la primera de ellas es la oxidación del amonio a nitritos y la segunda la oxidación del nitrito a nitrato, estos dos pasos están realizados por bacterias amonioxidantes (AOB) y bacterias nitritoxidades (NOB), respectivamente. Los organismos nitrificantes en general, son organismos sensibles a las variaciones de las condiciones ambientales, como son:

elevadas concentraciones de amonio, diferentes condiciones de pH, elevada concentración salina, bajas temperaturas, etc.

Desde el inicio de los experimentos hasta el día 257, los puntos muestreados con un TRH menor a 0.55h representan el 23% (un total de 168 valores), mientras que desde el día 257 hasta los 466 días, las muestras con un TRH menor a 0.55 representan el 81% (un total de 116 valores). Ello implica que durante esta segunda etapa se ha operado con TRH considerablemente menores de forma continuada. El resto de parámetros evaluados (pH, conductividad, salinidad, oxígeno disuelto, etc.) sigue una tendencia similar, a excepción de la temperatura que fluctúa en función de la estación del año.

De este modo, el aumento en la concentración de NO_2^- en efluente, podría estar relacionado con un aumento en la actividad de los organismos AOB con la disminución de la temperatura, sumado a unos tiempos de contacto menores que impedirían toda la conversión del NO_2^- a NO_3^- por parte de los organismos NOB. Pese a operarse con TRH bajos, las bacterias nitritooxidantes no son eliminadas del sistema al formar parte de la biopelícula, pero su actividad podría verse perjudicada por la variación en los dos factores comentados.

A pesar de que TRH se mantienen bajos y, por tanto se espera que la concentración de NO_2^- continúe elevada (siempre menor a 6 mg N- NO_2^-/l), al final de la serie de datos, se observa como la tendencia es de reducción de la concentración de NO_2^- , que observando la Figura 5.22, va acoplada a un aumento en la concentración de nitrato. Sin embargo, simultáneamente la temperatura comienza a aumentar, lo que podría justificar una mayor actividad de los organismos NOB, y por tanto un menor requerimiento de TRH para la oxidación del nitrito y de ahí que no se acumule, hecho que reforzaría la hipótesis de la relación entre TRH, temperatura y concentración de nitritos. No obstante, no hay suficientes datos como para aseverar tal comportamiento y, por lo tanto, se requiere un análisis más pormenorizado con una mayor variabilidad en los parámetros de operación y un control exhaustivo de las variables implicadas, ya que una acumulación de nitritos podría suponer problemas en el sistema de tratamiento.

Otros estudios, como el presentado por Kim y Yun (2003), sugieren que la acumulación de nitrito podría tener su principal causa debido a la inhibición de los organismos NOB cuando la presencia de amoníaco libre es elevada.

5.2.10. Simulación adsorción en columna

En la Figura 5.25, se ha representado el resultado de la aplicación del modelo de adsorción descrito en el apartado 2.5.6. Para la simulación, se ha establecido un coeficiente de partición (K_d) que tiene por valor la pendiente resultante de la linealización la isoterma representada en la Figura 5.1.

Durante los 200 primeros días el modelo se ajusta fielmente a los datos observado, sin embargo a medida que avanza el tiempo de simulación, el ajuste pierde precisión con una tendencia creciente a desajustarse de los valores observados.

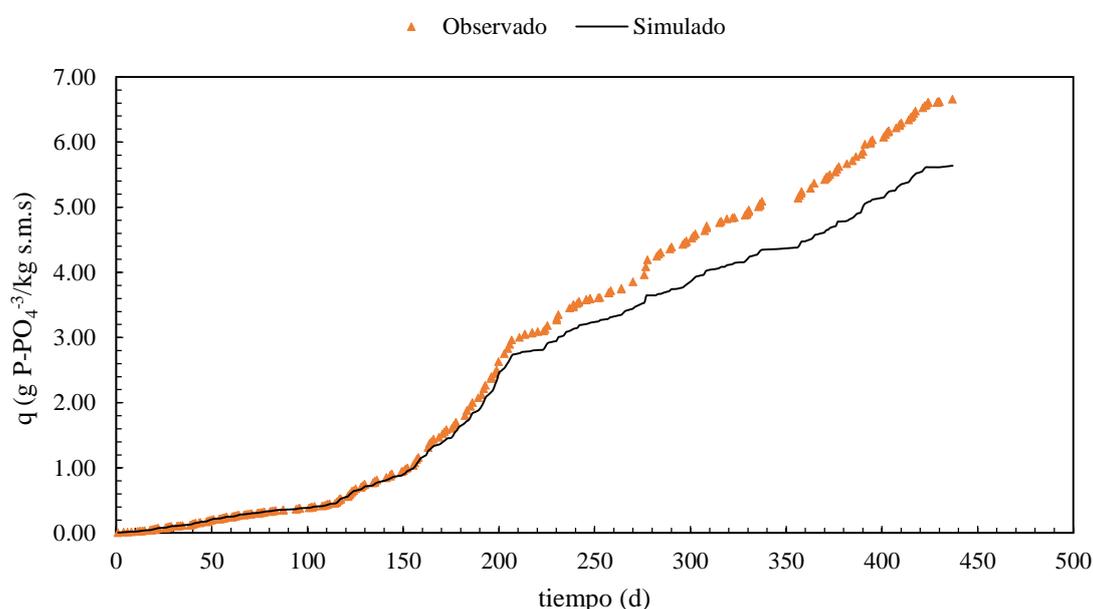


Figura 5.25. Modelo adsorción en columna.

El modelo no se ajusta bien a elevadas concentraciones, debido a que está basado en la aplicación de K_d calculada como la pendiente de la recta fruto de la linealización de la primera asíntota de la isoterma de Langmuir indicada y, por lo tanto, los resultados generados por el modelo únicamente están indicados para la simulación a baja concentración, de ahí que la masa simulada de fósforo adsorbida vaya distanciándose de los datos reales.

5.3. Ensayos de plantaciones

La aclimatación de las plantas al relleno de la columna es un aspecto relevante a determinar con el objetivo de conocer la posibilidad de su adaptación en humedales artificiales. La vegetación escogida fue carrizo común (*Phragmites australis*), una de las especies macrófitas emergentes más comunes, cuyo uso en humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales urbanas e incluso industriales está ampliamente extendido debido a su elevada tolerancia a condiciones climáticas y ambientales adversas, incluyendo la presencia de metales pesados (Bonanno y Lo Giudice, 2010).

Así, la aclimatación del carrizo al fango rico en aluminio de la ETAP La Presa, ha resultado exitosa, ya que las plantas han mostrado un buen desarrollo tras los dos años durante los cuales se han estado alimentando con agua residual procedente del efluente de un tratamiento secundario. La Figura 5.26, muestra de forma parcial la evolución de la vegetación en este tiempo, pudiéndose observar el crecimiento de nuevos tallos. Tras los dos años, se ha llegado a alcanzar una densidad de la biomasa de 3 kg/m^2 , empleando un tamaño de partícula de fango comprendido entre 0.83 y 2.38 mm.

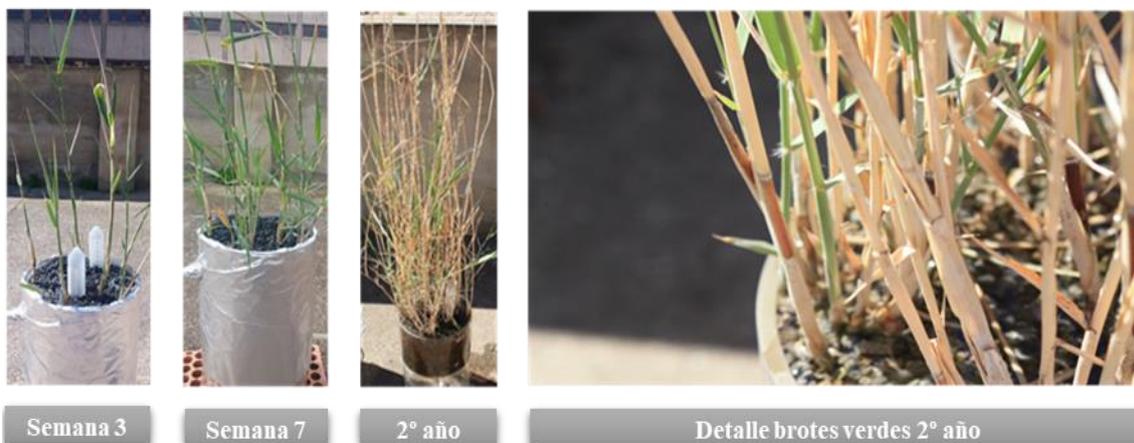


Figura 5.26. Evolución crecimiento de la vegetación.

Por otro lado, las comunidades de plantas macrófitas, comparadas con otros tipos de vegetación, poseen una mayor capacidad para la acumulación de metales pudiendo almacenar cantidades considerablemente elevadas, característica que permite en casos concretos ser utilizadas como especies bioindicadoras de este tipo de contaminación (Bonanno y Lo Giudice, 2010). Particularmente, el carrizo ha sido identificado como una planta capaz de retener metales como aluminio, zinc, antimonio, plomo o cobre (Vymazal, 2010), por ello, se ha decidido estudiar la posible bioacumulación de diferentes

metales en los tallos de las plantaciones propias, donde cobra especial interés la retención de aluminio al formar parte del medio de crecimiento.

De este modo, tras evaluar los resultados de los análisis de los tallos de la vegetación, se puede afirmar que en este caso el aluminio no está siendo acumulado en la vegetación, tal como queda recogido por Añó et al. (2018). En el carrizo que se ha desarrollado en fango, todas las concentraciones de aluminio están comprendidas entre 48 y 11 mg/kgms (ms: masa seco) para tallos secos y frescos respectivamente, mientras que las que crecen en grava son 52 y 34 mg/kg para tallos secos y frescos respectivamente. Comparando ambos valores, se puede establecer que la transferencia del aluminio contenido en el fango a la planta no es notable y confirma la estabilidad de dicho material como medio de crecimiento.

La Figura 5.27, muestra la concentración de todos los metales analizados contenidos en los tallos del carrizo analizados.

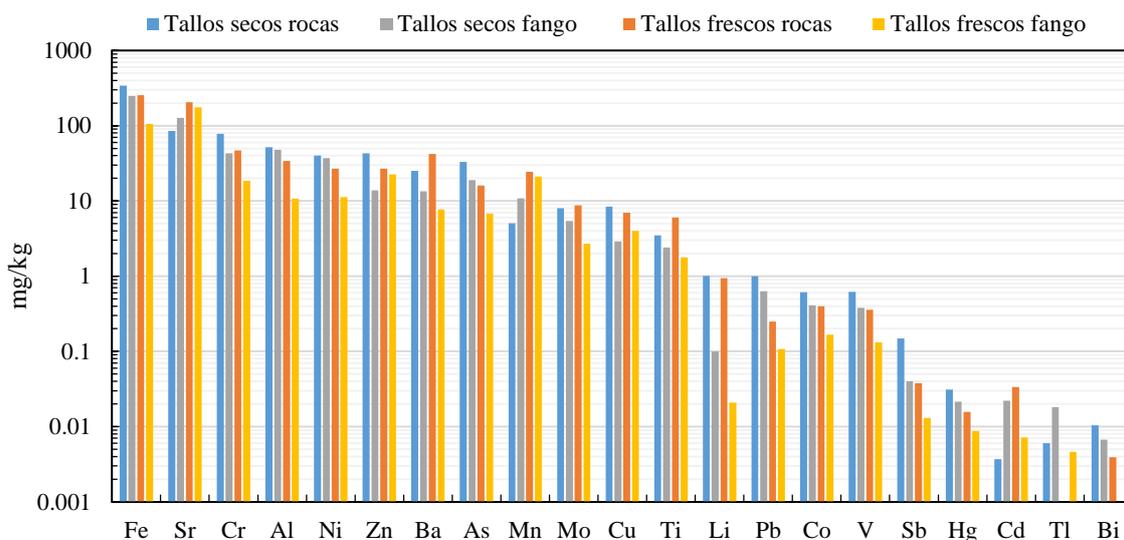


Figura 5.27. Concentración de metales en los tallos de la vegetación plantada.

Los resultados obtenidos para las concentraciones en el carrizo del resto de metales analizados, muestran que en este caso no existe una dependencia evidente entre la vegetación que se ha desarrollado en el fango, frente a las plantas que han crecido sobre las rocas, ya que no se observan diferencias significativas en el contenido en metales entre ambos sustratos ni entre el estado de las muestras.

5.4. Ensayo fango ETAP como ayudante al proceso de precipitación química de fósforo

5.4.1. Resultado Jar-Test

La Tabla 5.6, muestra los resultados principales de las nueve combinaciones estudiadas mediante los ensayos de Jar-Test. Tal y como ha sido introducido anteriormente, se desea determinar la viabilidad de la aplicación de fango deshidratado de ETAP como aditivo para la mejora en procesos de precipitación química para la eliminación de fósforo.

Tabla 5.6. Resultados principales Jar-Test.

Ensayo (n°)	Dosis coagulante (ml)	Dosis fango (g)	de Eliminación PO_4^{3-} (%)	Eliminación Pr (%)	Eliminación Turbidez (%)	Eliminación DQO (%)
1	0	0	2.9	2.2	5.5	0
2	5	0	50.0	22.5	33.7	23.5
3	10	0	81.1	58.7	59.7	36.3
4	0	4	50.8	9.3	-11.1	4.4
5	5	4	58.7	38.8	46.1	24.8
6	10	4	86.9	69.0	61.6	37.6
7	0	8	32.8	17.4	-23.0	-
8	5	8	54.1	35.4	14.7	-
9	10	8	88.0	74.4	66.3	-

Las Figuras 5.28a y 5.29a, representan el efecto de la combinación entre una determinada dosis de coagulante y una cantidad fijada de fango deshidratado con respecto la eficiencia del proceso de eliminación de fosfato y fósforo, de forma respectiva.

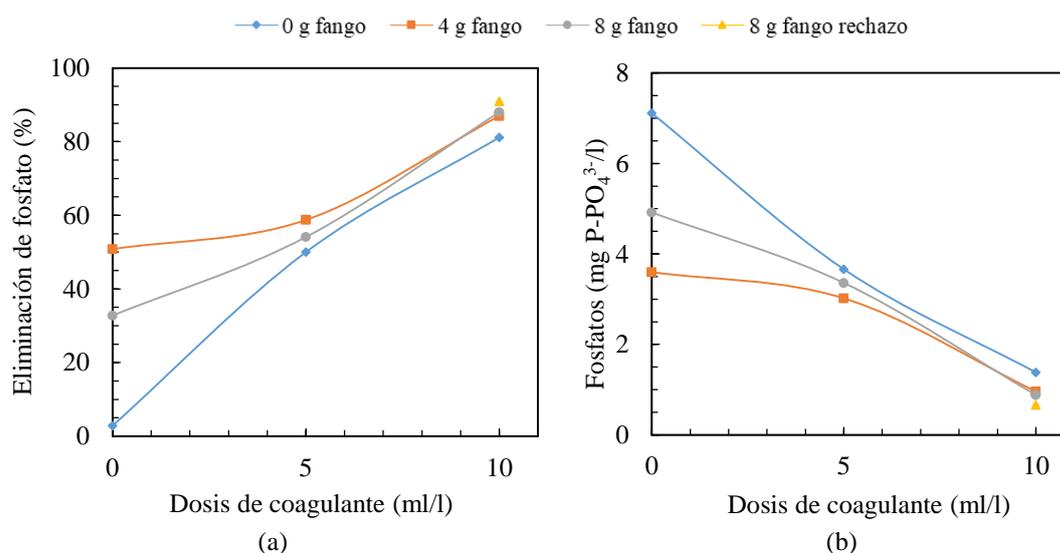


Figura 5.28. (a) Rendimiento eliminación y (b) concentración de fosfato con la variación de fango y coagulante.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 5.28a, la eliminación máxima de fosfato se consigue con para una dosis de coagulante de 10 ml/l y una masa de 8 g/l de fango deshidratado, es decir, para la combinación de dosis máximas de coagulante y fango. Cuando no se adiciona fango, el hecho de añadir 5 ml/l de sulfato de aluminio incrementa el rendimiento de eliminación en aproximadamente un 50%, mientras que si son añadidos 10 ml/l, se consigue un 33% más respecto a la situación anterior, lo que indica que variaciones en la dosis de coagulante tienen un elevado impacto en la cantidad de fósforo eliminada. Sin embargo, si se analiza el efecto de la adición de fango para una dosis de coagulante de 5 ml/l, se comprueba que el efecto de añadir 4 g/l de fango mejora el proceso de eliminación de fosfato respecto a la situación sin fango, pero únicamente se consigue mejorar el proceso en torno a un 9%, siendo menor la eficiencia si se añaden 8 g/l de fango, al obtenerse un rendimiento de eliminación intermedio.

Los ensayos para los cuales se obtiene resultados más evidentes son en la situación sin fango, ya que existe una mayor diferencia entre las diferentes dosis de fango deshidratado añadidas. El resultado más favorable, se obtiene para una dosis de 4 g/l de fango con un rendimiento de eliminación del 50.8%, con la dosis de 8 g/l de fango se obtiene una eliminación de fosfato del 32.8% y para la situación de 0 g de fango, se obtiene únicamente un 2.87% de eliminación principalmente debido al fosfato adsorbido en partículas contenidas en el agua residual mediante sedimentación.

Pese a que en la situación donde no se añade fango deshidratado se obtienen resultados de eliminación de fosfato superiores al 50%, la concentración asociada a este porcentaje es de 3.6 mg P-PO₄³⁻/l, lo que se traduce en una concentración de fosfato superior al fósforo total estipulado en la normativa española (2 mgP/l). En los ensayos número 3, 6 y 9 (ver Tabla 5.6) se obtienen concentraciones finales inferiores a 1.4 mg P-PO₄³⁻/l, donde se partía de una concentración de 7.3 mg P-PO₄³⁻/l.

De forma análoga, se ha realizado el análisis de la concentración de fósforo total obteniéndose tendencias similares a las encontradas para el fosfato, ello es debido a que el fosfato representa el 79.4% del fósforo total y, por tanto, la tendencia está fuertemente marcada por esta forma del fósforo. No obstante, se observa que el rendimiento de eliminación de fósforo total, en todos los casos sin excepción es menor a la eliminación de fosfato. El motivo principal, por el cual se obtienen rendimientos menores, está fundamentado en que tanto el fango deshidratado como el coagulante poseen mecanismos

(adsorción y precipitación química, respectivamente) que principalmente actúan sobre la remoción del fosfato.

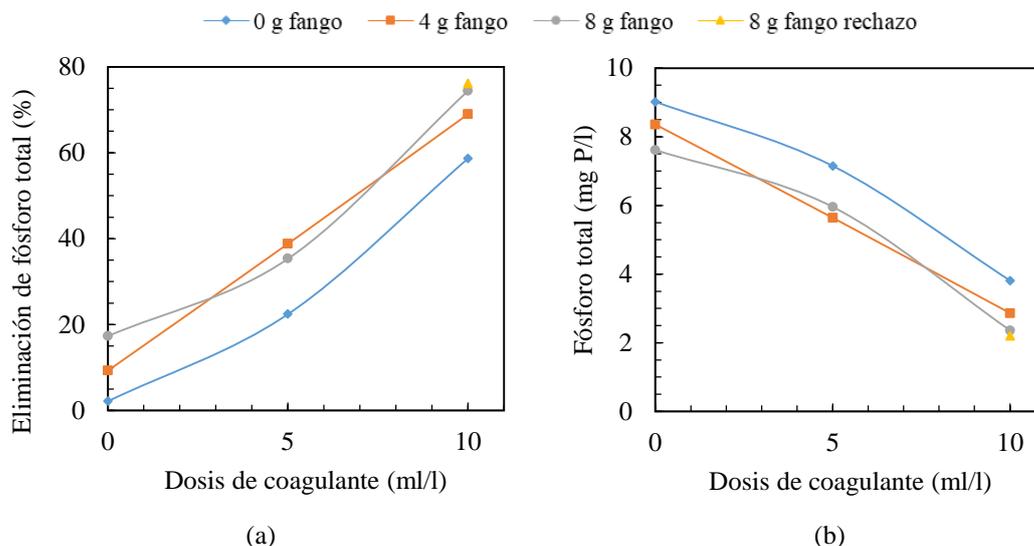


Figura 5.29. (a) Rendimiento eliminación y (b) concentración de fósforo total con la variación de fango y coagulante.

De este modo, como se muestra en la Figura 5.29a y, al igual que ocurría con el fosfato, el mayor rendimiento de eliminación de fósforo total (74.4%) se ha obtenido para las dosis máximas de fango y coagulante, es decir 8 g/l y 10 ml/l, de forma respectiva.

Anteriormente, se ha destacado que para los ensayos en los cuales no se ha utilizado coagulante, la eliminación de fosfato no es proporcional a la cantidad de fango incorporada y se observa un significativo efecto al variar la concentración de fango. Sin embargo, para el caso del fósforo total, la citada relación si es proporcional y los efectos de la variación en la concentración del fango cobran menor relevancia, comprendiendo el rango de eliminación entre un 2.2 y 17.4%, estando el menor de los porcentajes asociados al blanco (ensayo nº 1) y el mayor al ensayo nº 7. Para 5 ml/l de coagulante, no se observa una relación proporcional, sin embargo los resultados son muy similares.

En la Figura 5.29b, puede comprobarse la mínima concentración de fósforo total obtenida es de 2.36 mgP/l, mientras que la máxima es de 9 mgP/l, donde a efectos prácticos la eliminación es nula.

Por otro lado, uno de los aspectos que más inquietud genera es el aumento de turbidez como resultado da la adición del fango, ya que el material puede liberar partículas de polvo, así como perder parte de su estructura en el proceso de agitación. Este efecto, ha

sido constatado por Naranjo (2017), donde el efluente del tratamiento contiene un 12% de concentración de sólidos disueltos respecto los valores del agua de partida.

La Figura 5.30a, muestra la eliminación de turbidez (%) en función de la masa de fango deshidratado añadida con diferentes dosis de coagulante. Las tendencias de las curvas muestran que a medida que la dosis de coagulante aumenta, la turbidez eliminada también lo hace. Esta tendencia no es extrapolable al comportamiento de la dosis de fango, debido a que se ha observado diferentes comportamientos en función de la dosis de coagulante, no pudiéndose ser establecida una tendencia común. Cuando la dosis de coagulante es nula, se ha detectado un aumento de la turbidez a medida que se incrementa la dosis de fango, llegándose a obtener tras el tratamiento valores de turbidez superiores a los del agua de partida, de ahí los porcentajes de eliminación negativos representados en la Figura 5.30a. Por tanto, cuando no se realiza una adición de coagulante, el tratamiento empeora la turbidez del agua tratada. En el resto de los ensayos, se ha conseguido disminuir la turbidez inicial (115 NTU), factor que indica que el coagulante ayuda a la sedimentación de las partículas de fango que se mantienen en suspensión.

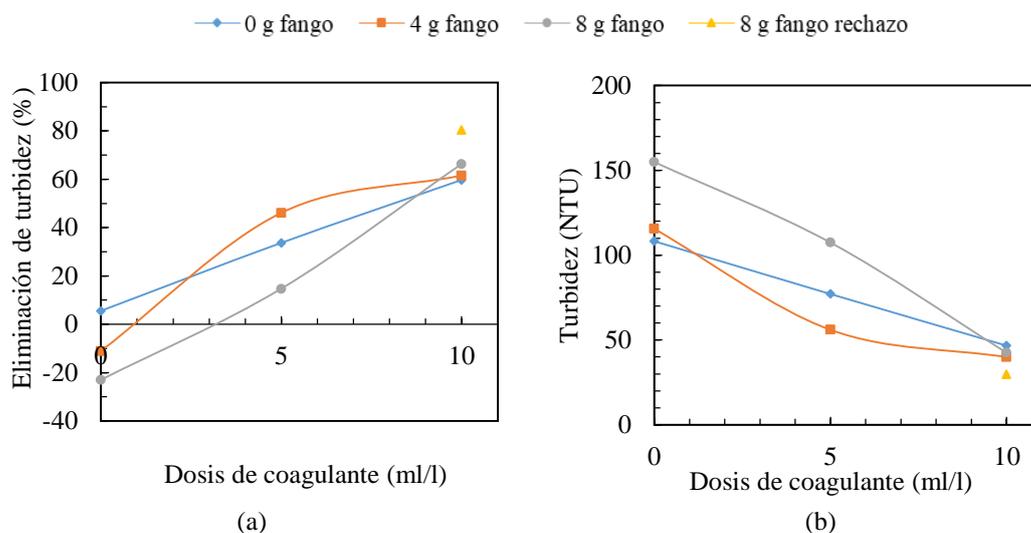


Figura 5.30. (a) Rendimiento eliminación de turbidez y (b) datos de turbidez con la variación de fango y coagulante.

En términos de eliminación de turbidez, los mejores resultados se obtiene para cuando las dosis se de fango y coagulante son máximas, alzándose una remoción del 66.3%. No obstante, para la mayor dosis de coagulante no hay diferencias significativas entre los valores de turbidez observados (Figura 5.30b), lo que indica que dicha dosis de coagulante es capaz de eliminar las partículas de fango que quedan suspendidas y, por tanto, el aumento en la dosis de fango no implicaría un empeoramiento en la turbidez. Situación

que no tiene lugar para la dosis de 5 ml/l de coagulante, al presentar mayor turbidez la muestra con mayor contenido en fango deshidratado, pero siendo efectivo el uso del coagulante para la masa de 4 g/l de fango al mejorar la turbidez respecto de la situación sin contenido en fango deshidratado.

Por otro lado, En estudios similares (Nair y Ahammed, 2015; Jangkorn et al., 2011) se ha detectado la liberación de materia orgánica a partir de ciertas dosis de fango de EDAR, a consecuencia de la liberación de parte de la DQO contenida en el fango.

En la Figura 5.21a se presenta el efecto de los tratamientos efectuados sobre la DQO. Para los ensayos seleccionados donde se ha determinado la DQO, los resultados muestran una disminución de la materia orgánica a medida que se aumenta la dosis de coagulante y fango. Sin embargo, el factor determinante para la reducción de la DQO es el sulfato de aluminio, que tanto cuando se adicionan 5 ml/l como 10 ml/l el hecho de introducir el fango apenas mejora la eliminación de la DQO. En ciertos ensayos los rendimientos de eliminación superan el 60%, y en ningún caso se ha observado liberación de materia orgánica como resultado del empleo de fango de ETAP.

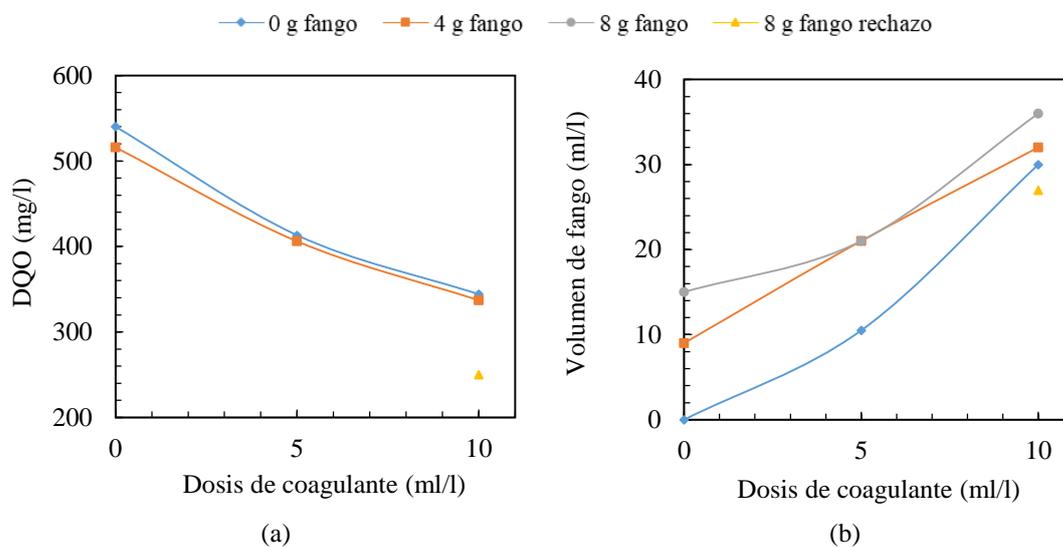


Figura 5.31. (a) DQO (mg/l) y (b) volumen de fango, con la variación de fango y coagulante.

Por último, la producción de fangos es un factor determinante a la hora de validar cualquier sistema de donde se produzca este tipo de residuo, debido tanto al coste asociado a la gestión como al impacto ambiental inherente al residuo generado. En esta línea, los resultados de la producción de fango mediante conos Imhoff, quedan recogidos en la Figura 5.31b, donde se establece la relación ente los ml/l de fango producido tras una hora de sedimentación con respecto a la dosis de fango y coagulante utilizada.

Se puede comprobar que existe una tendencia creciente de producción de fango a medida que se incrementa las dosis de fango y coagulante, a excepción de cuando se emplea una dosis de coagulante de 5 ml/l, al obtenerse resultados análogos para las dosis de 4 y 8 g/l. La máxima producción de fangos es de 36 ml/l, para la dosis 10 ml de sulfato de aluminio y 8 g de fango, seguida por los 32 ml/l pertenecientes a la muestra de 10 ml de coagulante y 4 g de fango. Cuando se emplea únicamente fango, se recogen 9 y 15 ml/l para las dosis de 4 y 8 g de fango, respectivamente.

En función de los datos obtenidos para la producción de fangos si, por ejemplo, se toma como referencia el ensayo nº 5, en el cual se consigue una eliminación media de fosfato próxima al 60%. Si se quisiese emplear este tipo de tratamiento en un tanque Imhoff previo a humedales artificiales como el de la EDAR de Carrícola, supondría una generación de fangos de 0.021 m³ por litro de agua residual tratada, que para un caudal medio de 14 m³/d se producirían 0.3 m³/d de fango. Al cabo de 30 días, se habrían acumulado unos 9 m³ de fango, más de la mitad del volumen de dicha unidad de tratamiento (15 m³), lo que implicaría una gestión de los fangos mucho más frecuente que en la situación actual. Aparte, debe ser considerado que la eficiencia del proceso sería baja, ya que el tiempo de contacto entre el fango y el agua residual sería muy reducido al no ser el tanque Imhoff una unidad de mezclado y, por lo tanto se estaría desaprovechando gran parte del potencial del fango como material adsorbente.

En cuanto al pH y a la conductividad, se esperaban variaciones en función de la dosis de coagulante añadida, sin embargo, no se observaron diferencias significativas entre los diferentes ensayos realizados. El pH se mantiene entre 7.3 y 7.6, y la conductividad entre 1242 y 1292 µS/cm.

Finalmente, tras observar el proceso de sedimentación en los conos Imhoff, se ha detectado que inicialmente durante los primeros segundos se produce una sedimentación de tipo discreta donde las partículas del adsorbente descienden rápidamente hacia la parte inferior del cono y, posteriormente, se aprecia una sedimentación de tipo floculada de menor velocidad que la anterior durante la cual los agregados formado durante la etapa previa de agitación descienden lentamente. Se ha observado que las partículas formadas son de forma esférica, cuyo tamaño oscila entre 1 y 2 mm, no se observa la formación de agregados de mayor tamaño. Los resultados muestran que durante el tiempo de reposo en los conos, existe una mayor compactación cuando se emplea fango.

- Ensayos con fango de rechazo

En los ensayos de Jar Test, pudo ser constatado que el contacto entre el fango (0.83-2.38 mm) y el agua residual no era eficiente, como consecuencia del método de agitación. Inicialmente, durante el minuto de agitación rápida, aproximadamente 120 rpm, el fango se mantenía en suspensión, sin embargo, cuando la velocidad de agitación era reducida a 20 rpm, las partículas de material adsorbente sedimentaban rápidamente hacia el fondo del vaso de precipitados.

De este modo, al no estar el fango distribuido por todo el volumen del vaso, la eliminación de fósforo por adsorción está limitada. Asimismo, como se describe en el apartado 4.2.3, el proceso de molturado del fango genera un significativo volumen de rechazo. Juntados estos dos factores, se decidió realizar una prueba con fango rechazo, para comprobar si las partículas de adsorbente se mantenían en suspensión durante la agitación lenta y, a su vez, poder dar una salida al rechazo del proceso de molturado.

En la Figura 5.32a, se muestran las dos pruebas realizadas, el vaso de precipitados de la derecha contiene 8 g/l de fango deshidratado y 10 ml/l de coagulante, mientras que el vaso situado a la izquierda únicamente se le ha añadido 10 ml/l de coagulante. Tras la fase de agitación, las muestras se distribuyen de igual modo en la Figura 5.32b.



Figura 5.32. (a) Jar-Test y (b) sedimentación en cono Imhoff para ensayo con fango rechazo.

Los resultados para los diferentes parámetros observados comparados con otra granulometría de fango deshidratado y otras dosis de coagulante, se muestran desde la Figura 5.28 hasta la 5.31. El rendimiento de eliminación de fosfato y fósforo total es de 90.9 y 76.14%, respectivamente. Ello, supone un aumento del 6% en la eliminación de fosfato y un 10% para el fósforo total, respecto a la muestra que únicamente contiene coagulante. La eficiencia de eliminación de DQO y turbidez es del 80.4 y 53.4%, de forma

respectiva, lo que implica una mejora en la eliminación del 3% en la turbidez y del 8% en la DQO. Un aspecto relevante es que el empleo del fango de rechazo, en este caso disminuye en un 43% los ml/l de fango recogido. De este modo, para todos los parámetros de estudio se consigue una mejoría en la calidad del agua, tanto para la situación de igual dosis de coagulante sin fango, como para cuando se utilizan las mismas dosis de coagulante y fango pero con otra granulometría.

5.4.2. Resultado análisis estadístico

A continuación se muestran los resultados individualizados para cada variable de respuesta estudiada en el análisis estadístico: eliminación de fósforo, eliminación de fosfato, eliminación de turbidez y producción de fangos.

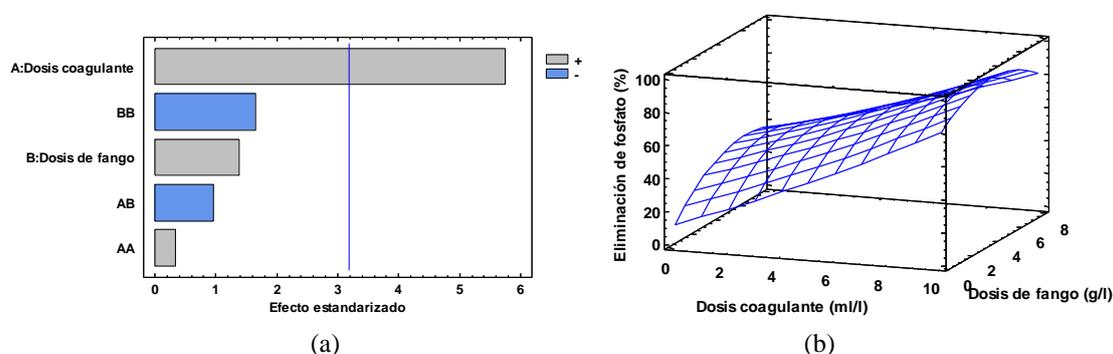


Figura 5.33. (a) Diagrama de Pareto y (b) superficie de respuesta para la eliminación de fosfato.

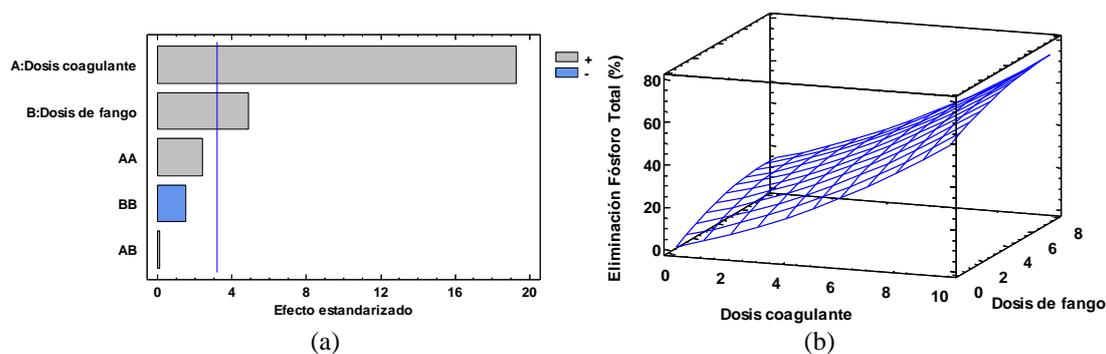


Figura 5.34. (a) Diagrama de Pareto y (b) superficie de respuesta para la eliminación de fósforo total.

El diagrama de Pareto representado en la Figura 5.33a, indica que la dosis de fango deshidratado, es la única variable estadísticamente significativa en cuanto a la eliminación de fosfato se refiere. El resultado indica que, en los ensayos realizados la dosis de fango deshidratado no es un factor con relevancia estadística a considerar en la remoción de fosfato, con un valor-P de 0.26 (inferior a 0.05). Conclusiones similares a las que se obtenían en el apartado anterior a partir del análisis de los resultados de Jar-Test.

En cuanto a la eliminación de fósforo total, se puede comprobar mediante el diagrama de Pareto mostrado en la Figura 5.34a, que tanto la dosis de coagulante como masa de fango añadida, son estadísticamente significativos con un efecto positivo, lo que indica que a mayores dosis de ambas sustancias se produce un aumento en el rendimiento de eliminación de fósforo total.

No obstante, pese a que la dosis de fango deshidratado tiene un efecto significativamente estadístico, su grado de importancia es notablemente menor, hecho que se puede comprobar tanto por la magnitud del efecto estandarizado en la Figura 5.34a, así como por el valor-P que es de 0.0003 y 0.0164, para la dosis de coagulante y de fango, de forma respectiva.

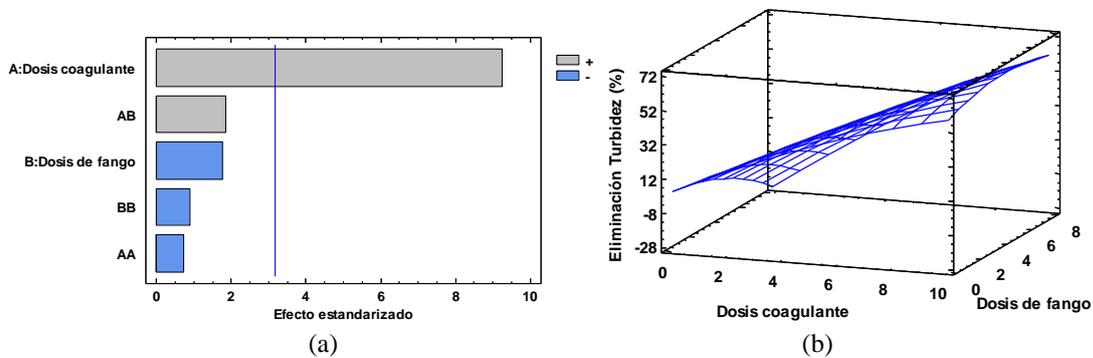


Figura 5.35. (a) Diagrama de Pareto y (b) superficie de respuesta para la eliminación de turbidez.

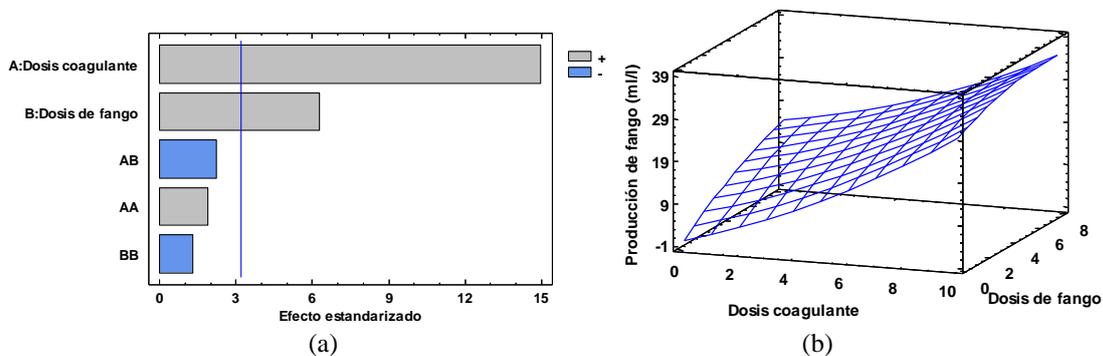


Figura 5.36. (a) Diagrama de Pareto y (b) superficie de respuesta para la producción de fango.

De acuerdo con la Figura 5.35a, se constata un claro efecto de la dosis de coagulante sobre la eliminación de turbidez, siendo la única variable estadísticamente significativa (valor igual a 0.0027). La dosis de fango, pese a no tener un impacto significativo sobre la eliminación de turbidez, su efecto es negativo, lo que indica que una mayor dosis de fango tiende a reducir el rendimiento de eliminación de turbidez, tal y como también puede ser comprobado en la Figura 5.35b.

Por otro lado, en la producción de fangos los dos efectos tienen un valor-P menor que 0.05. En el diagrama de Pareto, mostrado en la Figura 5.36a, se puede observar que ambos efectos son negativos, lo que implica que a mayores dosis de ambas sustancias se obtiene un mayor volumen de fango, teniendo la dosis de coagulante un mayor efecto. En la Figura 5.36b, se puede comprobar que el máximo de la superficie de respuesta (máxima producción de fango), se obtiene para las dosis más altas de coagulante y fango.

Teniendo en cuenta los datos anteriormente descritos, se puede comprobar que pese a que la dosis de fango es estadísticamente significativa en alguno de los parámetros de respuesta estudiados, su grado de relevancia sobre el proceso es notablemente inferior al efecto de la dosis de coagulante. Conclusión que concuerda con el análisis de las gráficas que resumen los resultados del Jar-Test del apartado anterior.

Finalmente, si son tenidos en cuenta todos los factores de respuesta, la optimización generada por el análisis estadístico, indica que las dosis óptimas de coagulante y fango son de 8.2 ml/l y 2 g/l, respectivamente.

6. DISEÑO PLANTAS PILOTO

Se han diseñado y construido dos plantas piloto que tratan de simular el funcionamiento de un humedal artificial de flujo vertical para la eliminación de fósforo presente en efluentes de estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas.

Con ello, se pretende exportar el comportamiento de la columna a un sistema de mayor tamaño incorporando vegetación. El concepto trata de mejorar el rendimiento de eliminación de fósforo mediante la sustitución de parte del medio granular clásico (grava) en este tipo de sistemas de tratamiento. El material a emplear es el fango deshidratado analizado en este trabajo, debido a su buena capacidad de adsorción de fósforo que varía entre 11.71 y 16.13 mg P-PO₄³⁻/g en función de la granulometría empleada.

6.1. Dimensiones del humedal artificial piloto

El humedal artificial se va a construir en el interior de un contenedor IBC 1000L con cuerpo fabricado en polietileno de alta densidad. Cuyas medidas aproximadas son de 1000x1000x1000 mm.

6.2. Medio granular

El humedal artificial consta de tres capas distribuidas uniformemente de forma horizontal. De abajo a arriba, los materiales empleados son: grava gruesa, fango deshidratado procedente de potabilizadora (debidamente acondicionado) y grava fina. Adicionalmente, se ha incorporado en la base del contenedor una capa de ladrillos perforados con bóveda interior, para mejorar e uniformizar el drenado de las unidades.

La profundidad del medio granular es de 80 cm, y la distribución escogida queda representada en la Figura 6.1.



Figura 6.1. Distribución en profundidad de las capas del medio granular.

Las características de los materiales se detallan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Características materiales del medio granular.

	Densidad (g/cm ³)	Diámetro de partícula (mm)
Grava fina	1.5	2-8
Grava gruesa	1.5	20-40
Fango deshidratado	0.69	0.83-2.38

A partir de los datos de densidad mostrados en la Tabla 6.1, se determina la cantidad (en kilogramos) que es necesaria emplear para el relleno del contenedor. Los resultados se muestran en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Kilogramos de material granular necesarios.

Capas	Espesor (m)	ρ (g/cm ³)	Volumen (m ³)	Relleno (kg)	(kg Relleno /cm)
Resguardo	0,2	-	0,2	-	-
Grava fina	0,1	1,5	0,1	150	15
Fango acondicionado	0,5	0,69	0,5	345	6,9
Grava gruesa	0,2	1,5	0,2	300	15
Totales	1	-	1	795	-

El volumen teórico del depósito es aproximadamente de 1000 L, teniendo en cuenta el volumen ocupado por el medio granular y asumiendo un volumen de resguardo de 0.2 m³, a partir de los valores de porosidad de los diferentes materiales se obtiene un volumen útil de 455 litros. En la Tabla 6.3, se muestran los volúmenes útiles en función de cada una de las capas de material.

Tabla 6.3. Volumen útil del medio granular.

Capas	Espesor (m)	Porosidad (ϕ)	Volumen útil (L)
Resguardo	0,2	-	200
Grava fina	0,1	50,0%	50
Fango acondicionado	0,5	61,0%	305
Grava gruesa	0,2	50,0%	100
			455

6.3. Modo de operación

Se han diseñado dos unidades para simular un sistema en continuo y otro en discontinuo, y así poder estudiar su respuesta ante diferentes métodos de operación.

6.3.1. Operación en modo discontinuo

Se propone un sistema por lotes (tipo batch) alimentado por una bomba que actuará de forma discontinua, donde cada ciclo consta de cuatro etapas: llenado, contacto, vaciado y

reposo sin agua parcialmente tratada (opcional). Los ciclos podrían ser ejecutados de forma distribuida durante las 24 horas de operación por día.

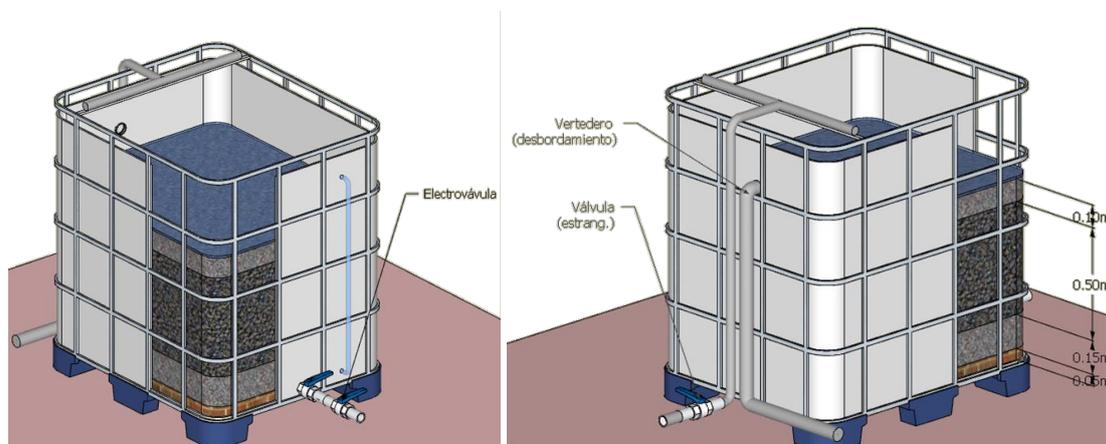


Figura 6.2. Esquema de montaje sistema discontinuo.

- Ciclos de operación

Como criterio de diseño, se fija el tiempo de llenado y vaciado en 15 minutos. De este modo, en cada ciclo de llenado se recargarán 0.34 m^3 en 15 minutos, lo que equivale a un caudal de entrada a la planta piloto de 1365 l/h.

Se ha estimado para un diámetro de salida de 1'' (a partir del comportamiento de la columna), que en 15 minutos el volumen drenado es aproximadamente del 75% de la capacidad máxima del sistema de tratamiento, lo que corresponde a un volumen de unos 0.34 m^3 . En el supuesto de que en 15 minutos el volumen drenado fuese mayor al previsto, se podría ampliar el tiempo de contacto (alcanzándose concentraciones menores), o bien aumentar el tiempo de reposo sin

En la Tabla 6.4, se presentan diferentes alternativas teóricas estudiadas para un sistema discontinuo como el descrito anteriormente.

Tabla 6.4. Estudio de las diferentes alternativas teóricas.

Alternativa	TRH (min)	ciclos/día	V_{tratado} (l/d)	C_s ($\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$)	K_{ad} (m/h)	Ciclos totales	Días operación
A1	30	24	8190	8.2	3.31	1810	75
A2	30	8	2730	2.7	3.31	1810	226
A3	40	20	6825	6.8	2.89	1782	89
A4	40	10	3413	3.4	2.89	1782	178
A5	50	18	6143	6.1	2.46	1773	99
A6	60	16	5460	5.5	2.04	1774	111
A7	60	8	2730	2.7	2.04	1774	222

A modo de ejemplo, si se escoge la alternativa A2, se establece que el tiempo de contacto sea de 30 minutos y 8 ciclos al día distribuidos en 24 horas. De este modo, la configuración del ciclo se muestra en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5. Resumen características del ciclo. Ejemplo alternativa A2.

Tiempo de llenado (min)	15
Tiempo de contacto (min)	30
Tiempo de vaciado (min)	15
Tiempo de reposo (min)	120
Repeticiones/día	8
Horas operación	24

La capacidad del sistema de eliminación de fósforo operando con la alternativa A2, es de 2730 l/d. Operando, por tanto, con una carga hidráulica superficial (CHS) de 2.7 m³/m²d.

6.3.2. Operación en modo continuo

El objetivo de este modo de operación, es poder simular condiciones similares a las que tienen lugar en un humedal artificial de escala real, de modo que se pretende operar de forma continua durante unas horas determinadas al día.

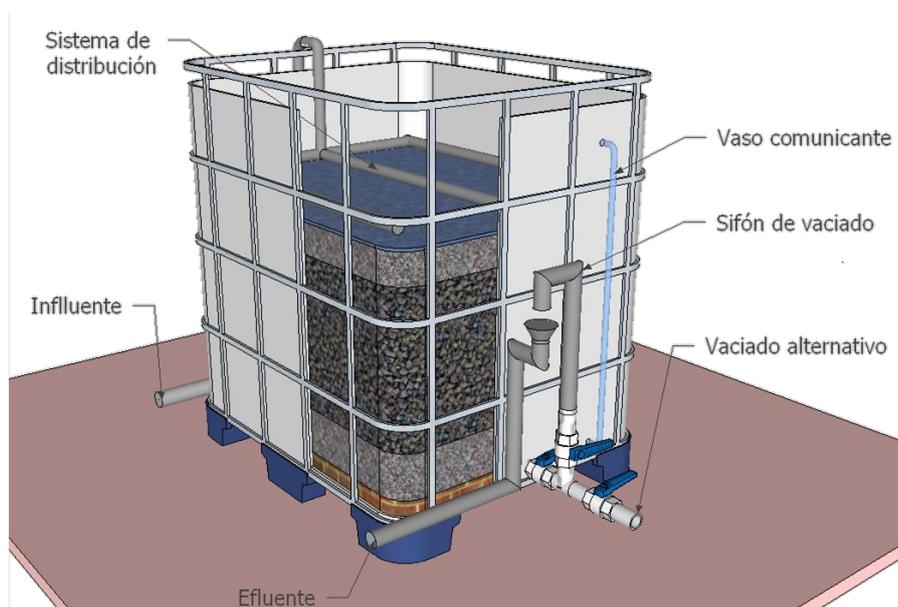


Figura 6.3. Representación sistema continuo.

- Ciclo de operación

La forma de operar será mantener el humedal artificial con una lámina de agua constante bajo la capa superior de material granular. Así, el sistema permanecerá con el mismo volumen durante las horas de operación, siendo, por tanto, el caudal de entrada igual al de salida.

El criterio de diseño utilizado es el tiempo de retención hidráulico (TRH), que se establece en 30 minutos, ya que, en sistemas similares estudiados con valores en torno a este tiempo de contacto se obtienen concentraciones con los valores deseados.

Sabiendo que la capacidad útil del lecho es de 455 litros y el tiempo de retención deseado de 0.5 horas, a partir de la Ecuación 6.1, se obtiene un caudal de alimentación de 910 l/h, lo que supone una capacidad de tratamiento de 7280 litros por ciclo (8 horas por día de operación).

$$TRH = \frac{V}{Q} \quad [6.1]$$

Donde,

TRH: tiempo de retención hidráulico [T].

V: volumen del sistema [L]³.

Q: caudal de operación [L]³[T]⁻¹.

Operando tal y como se describe, la CHS con la que se estaría trabajando es de 21.84 m³/m²d.

Diámetro de salida para garantizar 910 l/h cuando el humedal artificial está completamente lleno (0.8 m) es de 9 mm, pudiéndose ajustar dicha sección de salida con una válvula.

En caso de no encontrar el diámetro calculado o no incluir una válvula de regulación, se optaría por el tamaño inmediatamente inferior para garantizar un TRH superior a 0.5 horas. De este modo habría que recalcular el caudal de entrada al sistema y la capacidad de tratamiento por día.

6.4. Sistema de distribución y drenaje

El sistema de distribución tiene como principal objetivo garantizar un llenado del sistema homogéneo en la superficie del humedal artificial, para disminuir la formación de caminos preferenciales, zonas muertas, etc.

Se consigue mediante la construcción de una parrilla de tuberías perforadas (agujeros en torno a 5 mm) asentada sobre el medio granular.

El sistema de drenaje es análogo al sistema de distribución del agua. Las tuberías perforadas se cubren con una capa de ladrillos perforados con una cámara interior que evita que el medio granular entre dentro de las tuberías por las perforaciones.

En la Figura 6.4, se puede observar un esquema de cómo quedan las parrillas de distribución.

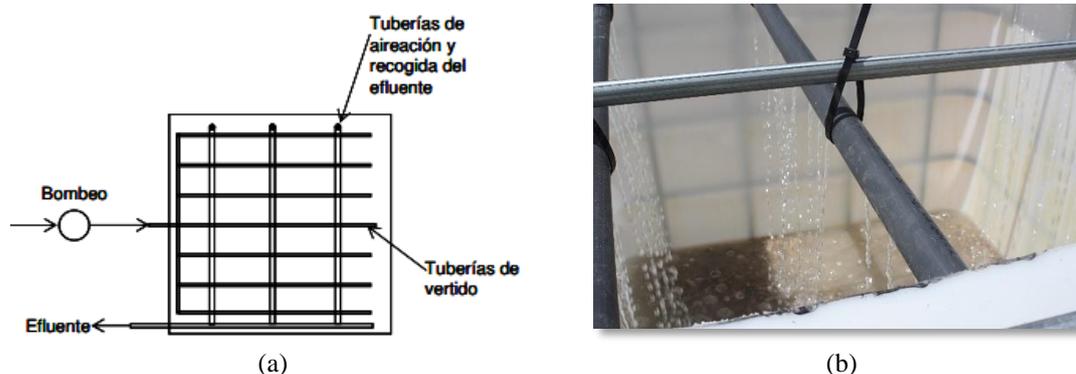


Figura 6.4. (a) Esquema sistema de vertido y recogida lineal; (b) fotografía sistema de distribución de una de las plantas piloto.

(Fuente Figura a: Corzo y García, 2008).

6.5. Materiales y equipos

A continuación se recogen los elementos comunes necesarios de los cuales deberá constar el sistema de tratamiento propuesto:

- Depósito IBC 1000 L fabricado en polietileno de alta densidad.
- 150 Kg Grava fina (diámetro de partícula entre 2 y 8 mm).
- 300 Kg, Grava gruesa (diámetro de partícula entre 20 y 40 mm).
- 305 Kg, Fango de potabilizadora acondicionado (diámetro de partícula entre 0.8 y 2.4 mm).
- Ladrillos perforados con bóveda interior.
- Programador encendido bombas y electroválvula (sistema discontinuo).
- Válvulas de bola (x4) (diámetro 1’’).
- Tubería para sistema de distribución, de diámetro similar a la impulsión de la bomba.
- Tubería para sistema de drenaje (1’’).
- Adaptador para depósitos macho (1’’).

Adicionalmente el sistema de operación en discontinuo constará de:

- Electroválvula de zona (diámetro 1’’).

Adicionalmente el sistema de operación en continuo constará de:

- Sifón construido con tubería PVC (1’’).

7. CONCLUSIONES

En el presente Trabajo Fin de Máster se ha estudiado la viabilidad del empleo de fango rico en aluminio procedente de ETAP, como material adsorbente de fósforo para dos aplicaciones concretas. Por un lado, mediante los ensayos en la columna de adsorción se estudió su reutilización como posible sustrato para mejorar la eliminación de fósforo en humedales artificiales y, por el otro, como posible ayudante en el proceso de precipitación química de fosfato.

A continuación, se describen las conclusiones más importantes en cuanto a la efectividad del fango como material adsorbente en la columna de adsorción:

- El fango rico en aluminio generado como subproducto en la ETAP la Presa (Manises, Valencia), para el tamaño de partícula estudiado comprendido entre 0.83 y 2.38 mm, posee una notable capacidad de adsorción que alcanza un valor máximo de 13.8 mg P-PO₄³⁻/g, resultado que comparado con otros subproductos empleados como adsorbentes puede considerarse elevado.
- El rendimiento de eliminación de fosfato es superior al 99% durante los 250 primeros días de operación alcanzándose a un porcentaje de saturación de la columna del 26.2%. A partir de dicho tiempo, pese a que el citado rendimiento comienza a disminuir, lo hace de forma paulatina obteniéndose porcentajes de eliminación en torno al 80% trascurridos 450 días, alcanzándose a un porcentaje de saturación de la columna del 50.4%, con concentraciones de entrada superiores a 20 mg P-PO₄³⁻/l y un volumen tratado superior a 350 l para una masa de adsorbente de 629.5 g.
- Se ha constatado una reducción progresiva del volumen útil del lecho de la columna del 17% desde el inicio de los experimentos. Factor que, junto con la reducción de la porosidad inicial durante la puesta en marcha, debe ser considerado a la hora de su aplicación en humedales artificiales.
- La constante cinética de eliminación media de fosfato más elevada, alcanza un valor de 8.8 m/h.
- Tras el tratamiento del agua en la columna, la concentración media de amonio pasa de 33.9 mg-NH₄⁺/l en el influente a 9.6 mg-NH₄⁺/l en el efluente, lo que implica la existencia de mecanismos de transformación de amonio.

- Mediante los ensayos de desorción, a partir de los cuales se pretendía evaluar el riesgo de liberación de fosfato ante episodios de lluvia, ya que es un posible escenario a contemplar si el fango deshidratado es aplicado en humedales artificiales, se ha determinado que la concentración media en el efluente, es de 3.7 13.8 mg P-PO₄³⁻/l.
- Dado que se emplea fango en base de aluminio, existe un riesgo de liberación de este metal. Sin embargo, los resultados muestran que todas las muestras de salida analizadas se encuentran por debajo de 0.2 mg Al/l (límite agua para consumo humano), lo que indica que no se ha detectado un riesgo ambiental significativo, aunque se debe continuar con la monitorización de la concentración del aluminio disuelto.
- La aclimatación del carrizo al fango en base de aluminio, ha resultado exitosa, ya que las plantas han mostrado un buen desarrollo tras un periodo de dos años. Asimismo, se ha determinado que el aluminio no está siendo acumulado en la vegetación al no existir una diferencia significativa entre las planta que han crecido en fango y las que se ha desarrollado en el fango.

Por todo ello, dada la efectividad del fango objeto de estudio tras más de un año de operación, se considera que podría ser un adecuado material granular para su utilización humedales artificiales, consiguiendo así una mejora en el rendimiento de eliminación de fósforo y la reutilización de un subproducto que hasta el momento era considerado como un residuo.

En cuanto a la utilización del fango deshidratado de ETAP como ayudante en el proceso de precipitación química, se exponen las siguientes conclusiones:

- Mediante las combinaciones de las dosis máximas de sulfato de aluminio y de fango deshidratado, 10 ml/l y 8 g/l, respectivamente, se han obtenido los mayores rendimientos de eliminación de fosfato, fósforo total y turbidez. No obstante, la mejora en la calidad del agua no es significativa y, sumado a que la introducción del fango deshidratado de ETAP (tamaño de partícula comprendido entre 0.83 y 2.38 mm) incrementa significativamente la producción de fangos, con los ensayos realizados para esta granulometría, el fango deshidratado quedaría descartado para su uso en procesos físico-químicos.

- A partir del análisis estadístico para el tamaño de partícula 0.83-2.38 mm, ha sido determinado que para los rangos de las variables independientes estudiadas, que la dosis de fango deshidratado, únicamente tiene un efecto significativo estadísticamente sobre la eliminación de fósforo total y la producción de fango.
- Finalmente, los ensayos realizados con el rechazo del molturado del fango deshidratado de ETAP para conseguir una granulometría entre 0.83 y 2.38 mm (para su aplicación como material granular en humedales artificiales), muestran una mejora en la DQO y en la turbidez del 8 y 3 %, de forma respectiva. Sin embargo, el dato más relevante es que se consigue una disminución 43% en la producción de fango.

8. DESARROLLOS FUTUROS

A continuación, se describen los desarrollos futuros propuesto en cuanto a la efectividad del fango como material adsorbente en la columna de adsorción:

- Puesta en marcha y seguimiento de las plantas piloto detalladas en el apartado 6.
- Evaluación de un posible efecto de eliminación de contaminantes emergentes o metales pesados.
- Determinación de la composición química del fango empleado en la columna de adsorción.

En cuanto a la utilización del fango como ayudante en el proceso de precipitación química, se propone los siguientes desarrollos futuros:

- Realizar ensayos tipo *batch* con una mayor variabilidad en los rangos de las dosis de coagulante y floculante, empleado fango rechazo.
- Introducir diferentes tipos de coagulantes combinados con el fango rechazo.
- Uso de un floculante que permita la agrupación de los coágulos formados durante los ensayos de jar-test.

9. BIBLIOGRAFÍA

- Ahmad, T., Ahmad, K., & Alam, M. (2016). Sustainable management of water treatment sludge through 3'R' concept. *Journal of Cleaner Production*, 124, 1–13. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.02.073>
- Ahmad, T., Ahmad, K., Ahad, A., & Alam, M. (2016). Characterization of water treatment sludge and its reuse as coagulant. *Journal of Environmental Management*, 182, 606–611. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2016.08.010>
- Akratos, C. S., & Tsihrintzis, V. A. (2007). Effect of temperature, HRT, vegetation and porous media on removal efficiency of pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 29(2), 173–191. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2006.06.013>
- Atkins, P. W. (Peter W., & De Paula, J. (2008). *Atkins química física*. Médica Panamericana.
- Babatunde, A. O., & Zhao, Y. Q. (2007). Constructive approaches toward water treatment works sludge management: An international review of beneficial reuses. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(2), 129–164. <https://doi.org/10.1080/10643380600776239>
- Babatunde, A. O., Kumar, J. L. G., & Zhao, Y. (2011). Constructed wetlands using aluminium-based drinking water treatment sludge as P-removing substrate: Should aluminium release be a concern? *Journal of Environmental Monitoring*, 13(6), 1775–1783. <https://doi.org/10.1039/c1em00001b>
- Babatunde, A. O., Zhao, Y. Q., Burke, A. M., Morris, M. A., & Hanrahan, J. P. (2009). Characterization of aluminium-based water treatment residual for potential phosphorus removal in engineered wetlands. *Environmental Pollution*, 157(10), 2830–2836. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.04.016>
- Bal Krishna, K. C., Aryal, A., & Jansen, T. (2016). Comparative study of ground water treatment plants sludges to remove phosphorous from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 180, 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.006>
- Bashar, R., Gungor, K., Karthikeyan, K. G., & Barak, P. (2018). Cost effectiveness of phosphorus removal processes in municipal wastewater treatment. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.12.169>
- Bolaños Chombo, V. (2003). *Química analítica cualitativa (reacciones en solución)*. México.

- Bonanno, G., & Lo Giudice, R. (2010). Heavy metal bioaccumulation by the organs of *Phragmites australis* (common reed) and their potential use as contamination indicators. *Ecological Indicators*, 10(3), 639–645. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLIND.2009.11.002>
- Chapra, S.C. (1997). *Surface Water Quality Modelling*. Mc-Graw Hill. New York.
- Gallo, J., & Uribe, J. (2003). Reutilización de lodos de planta de potabilización en el tratamiento de aguas residuales. *Universidad Nacional de Colombia*, 21–22.
- García Serrano, J., & Corzo Hernández, A. (2008). *Depuración con Humedales Construidos*. Universidad Politécnica de Cataluña. Retrieved from http://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/2474/JGarcia_and_ACorzo.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Goldfarb, A., C. Fong, W. Lowenbach, W. Parsons, AND P. Vesilind. MANUAL OF PRACTICE FOR WASTEWATER NEUTRALIZATION AND PRECIPITATION. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Washington, D.C., EPA/600/2-81/148. (pág. 181)
- Gross, C., & Hagy III, J. D. (2017). Attributes of successful actions to restore lakes and estuaries degraded by nutrient pollution. *Journal of Environmental Management*, 187, 122–136. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2016.11.018>
- Ferrer Polo, J., & Seco Torrecillas, A. (2005). *Tratamientos físicos y químicos de aguas residuales*. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia (España).
- Ferrer Polo, J., & Seco Torrecillas, A. (2007). *Tratamientos biológicos de aguas residuales*. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia (España).
- Hernández-Crespo, C., Gargallo, S., Benedito-Durá, V., Náchter-Rodríguez, B., Rodrigo-Alacreu, M. A., & Martín, M. (2017). Performance of surface and subsurface flow constructed wetlands treating eutrophic waters. *Science of The Total Environment*, 595, 584–593. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.03.278>
- Hovsepian, A., & Bonzongo, J.-C. J. (2009). Aluminum drinking water treatment residuals (Al-WTRs) as sorbent for mercury: Implications for soil remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 73–80. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.07.121>
- Hsieh, H.-N., Tian, P., & Raghu, D. (2000). Leaching of Metals from Water Treatment Plant Residuals. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 4(4), 134–139. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-025X\(2000\)4:4\(134\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-025X(2000)4:4(134))

- Jangkorn, S., Kuhakaew, S., Theantanoo, S., Klinla-or, H., & Sriwiriyarat, T. (2011). Evaluation of reusing alum sludge for the coagulation of industrial wastewater containing mixed anionic surfactants. *Journal of Environmental Sciences*, 23(4), 587–594. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60451-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60451-2)
- Kadlec, R. H., & Wallace, S. (2008). *Treatment wetlands*. CRC press.
- Kim, J.-H., Guo, X., & Park, H.-S. (2008). Comparison study of the effects of temperature and free ammonia concentration on nitrification and nitrite accumulation. *Process Biochemistry*, 43(2), 154–160. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2007.11.005>
- Kivaisi, A. K. (2001). The potential for constructed wetlands for wastewater treatment and reuse in developing countries: a review. *Ecological Engineering*, 16(4), 545–560. [https://doi.org/10.1016/S0925-8574\(00\)00113-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8574(00)00113-0)
- Kostura, B., Kulveitová, H., & Leško, J. (2005). Blast furnace slags as sorbents of phosphate from water solutions. *Water Research*, 39(9), 1795–1802. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2005.03.010>
- Lin, Y.-F., Jing, S.-R., Lee, D.-Y., & Wang, T.-W. (2002). Nutrient removal from aquaculture wastewater using a constructed wetlands system. *Aquaculture*, 209(1–4), 169–184. [https://doi.org/10.1016/S0044-8486\(01\)00801-8](https://doi.org/10.1016/S0044-8486(01)00801-8)
- Liu, J., Wan, L., Zhang, L., & Zhou, Q. (2011). Effect of pH, ionic strength, and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber. *Journal of Colloid and Interface Science*, 364(2), 490–496. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2011.08.067>
- Liu, R., Mao, Y., Shen, C., & Zhao, Y. (2017). Can biofilm affect alum sludge adsorption: An engineering scope in a novel biofilm reactor for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 328, 683–690. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.07.081>
- LU, S., HU, H., SUN, Y., & YANG, J. (2009). Effect of carbon source on the denitrification in constructed wetlands. *Journal of Environmental Sciences*, 21(8), 1036–1043. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62379-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62379-7)
- Mahdy, A. M., Elkhatab, E. A., & Fathi, N. O. (2007). Drinking water treatment residuals as an amendment to alkaline soils: Effects on the growth of corn and phosphorus extractability. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 4(4), 489–496. <https://doi.org/10.1007/BF03325985>
- Martín, M., Oliver, N., Hernández-Crespo, C., Gargallo, S., & Regidor, M. C. (2013). The use of free water surface constructed wetland to treat the eutrophicated waters of lake L'Albufera de Valencia (Spain). *Ecological Engineering*, 50, 52–61. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2012.04.029>

- Mor, S., Chhoden, K., & Ravindra, K. (2016). Application of agro-waste rice husk ash for the removal of phosphate from the wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 129, 673–680. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.03.088>
- Moreno Marengo, A. R. (2013). *Estudio de diferentes bioadsorbentes como posibles retenedores de fosfatos en aguas*. Universidad Nacional de Colombia Facultad.
- Nair, A. T., & Ahammed, M. M. (2015). The reuse of water treatment sludge as a coagulant for post-treatment of UASB reactor treating urban wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 96, 272–281. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2013.12.037>
- Naranjo Ríos, Y. (2017). *Estudio para mejorar la eliminación de fósforo en humedales artificiales empleando fangos generados en la potabilización del agua, mediante procesos de adsorción. Aplicación a la potabilizadora La Presa (Manises, Valencia)*. Universidad Politécnica de Valencia.
- Navarro Franco, J. A., & Garzón-Zúñiga, M. A. (2014). Remoción de fósforo del efluente de un sistema descentralizado utilizando lodo con aluminio.
- Nawar, N., Ahmad, M. E., Said, W. M. El, Moalla, S. M. N., Nawar, N., Ahmad, M. E., & El, W. M. (2015). Adsorptive Removal of Phosphorous from Wastewater Using Drinking Water Treatment Alum Sludge (DWTAS) as Low Cost Adsorbent Citation. *American Journal of Chemistry and Application*, 2(6), 7985.
- Razali, M., Zhao, Y. Q., & Bruen, M. (2007). Effectiveness of a drinking-water treatment sludge in removing different phosphorus species from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 55(3), 300–306. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.12.004>
- Richardson, C. J., Qian, S., Craft, C. B., & Qualls, R. G. (1996). Predictive models for phosphorus retention in wetlands. *Wetlands Ecology and Management*, 4(3), 159–175. <https://doi.org/10.1007/BF01879235>
- Shang, C., Stewart, J. W. B., & Huang, P. M. (1992). pH effect on kinetics of adsorption of organic and inorganic phosphates by short-range ordered aluminum and iron precipitates. *Geoderma*, 53(1–2), 1–14. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(92\)90017-2](https://doi.org/10.1016/0016-7061(92)90017-2)
- United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2017). *World Population Prospects: The 2017 Revision, Key Findings and Advance Tables*. Working Paper No. ESA/P/WP/248.
- Vymazal, J. (2007). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of The Total Environment*, 380(1–3), 48–65. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2006.09.014>

- Weber, W.J. *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. Wiley-Interscience. New York.
- Yang, Y., Zhao, Y. Q., Babatunde, A. O., Wang, L., Ren, Y. X., & Han, Y. (2006). Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption on dewatered alum sludge. *Separation and Purification Technology*, 51(2), 193–200. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2006.01.013>
- Yeom, S. H., & Jung, K.-Y. (2009). Recycling wasted scallop shell as an adsorbent for the removal of phosphate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(1), 40–44. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2008.08.014>
- Yun, H.-J., & Kim, D.-J. (2003). Nitrite accumulation characteristics of high strength ammonia wastewater in an autotrophic nitrifying biofilm reactor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 78(4), 377–383. <https://doi.org/10.1002/jctb.751>
- Zhao, Y. Q., Babatunde, A. O., Hu, Y. S., Kumar, J. L. G., & Zhao, X. H. (2011). Pilot field-scale demonstration of a novel alum sludge-based constructed wetland system for enhanced wastewater treatment. *Process Biochemistry*, 46(1), 278–283. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2010.08.023>