



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Dpto. de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente

Evaluación de los flujos de nutrientes entre el agua y los sedimentos en la laguna del humedal artificial del Tancat de Milia (Sollana, Valencia).

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente

AUTOR/A: Ribes Bargues, Marta

Tutor/a: Martín Monerris, Miguel

Cotutor/a: Hernández Crespo, Carmen

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022

# Trabajo Fin de Máster

## *Evaluación de los flujos de nutrientes entre el agua y los sedimentos en la laguna del humedal artificial del Tancat de Milia (Sollana, Valencia)*

**Intensificación:**

*ORDENACIÓN, RESTAURACIÓN Y GESTIÓN DE CUENCAS*

**Autor:**

*Marta Ribes Bargues*

**Tutor:**

*Dr. Miguel Martin Monerris*

**Cotutor/es:**

*Dra. Carmen Hernández Crespo*

**Septiembre, 2022**



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

máster en ingeniería  
hidráulica y medio ambiente  
**mihma**

## Resumen del Trabajo de Fin de Máster

### Datos del proyecto

**Título del TFM en español:** Evaluación de los flujos de nutrientes entre el agua y los sedimentos en la laguna del humedal artificial del Tancat de Milia (Sollana, Valencia).

**Título del TFM en inglés:** Evaluation of nutrient fluxes between water and sediments in the lagoon of the constructed wetland Tancat de Milia (Sollana, Valencia).

**Título del TFM en Valenciano:** Avaluació dels fluxes de nutrients entre l'aigua i els sediments en la llacuna de l'aiguamoll artificial del tancat de Milia (Sollana, València).

**Alumno:** MARTA RIBES BARGUES

**Tutor:** DR. MIGUEL MARTÍN MONERRIS

**Cotutor/es:** DRA. CARMEN HERNÁNDEZ CRESPO

**Director experimental:**

**Fecha de Lectura:** SEPTIEMBRE, 2022

### Resumen

#### En español (máximo 5000 caracteres)

La contaminación reiterada de las aguas de l'Albufera se debe a un conjunto de presiones que sufre desde hace décadas: vertidos puntuales de aguas residuales urbanas e industriales, frecuentes descargas de sistemas de saneamiento unitarios en episodios de lluvias intensas, excesos en el uso de fertilizantes, entre otros. Estas presiones hacen que el lago de l'Albufera siga hoy en día en estado de eutrofización, a pesar de que su situación ha mejorado a lo largo del tiempo. Ubicado en la localidad de Sollana, más concretamente al sur del lago l'Albufera de València, se encuentra el Tancat de Milia. Abarca una extensión aproximada de 33.4 hectáreas y, junto con el Tancat de la Pipa y el Tancat de l'Illa, constituyen un sistema de humedales artificiales que, contruidos sobre lo que antaño eran campos de arroz, tienen dos objetivos muy importantes: mejorar la calidad del agua y servir como hábitat a multitud de especies nativas y por tanto mejorar la biodiversidad. En su función como sistema de tratamiento del agua, el tancat de Milia puede tratar dos tipos diferentes de agua: agua procedente del propio lago de l'Albufera y el efluente de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) de Albufera Sur. El humedal artificial construido en el tancat de Milia está dividido en 3 sectores: el primero, de flujo subsuperficial por donde el agua pasa a través de un lecho de gravas plantado con vegetación helófito (carrizo y otras) con una superficie de 4 hectáreas; el segundo, compuesto por tres líneas en paralelo de celdas de flujo superficial, que ocupa unas 18 hectáreas, y el tercer sector, en el que se enmarca el presente TFM, y que se caracteriza por ser una masa de agua tipo laguna de unas 10 hectáreas y cuyo objetivo es dar el tratamiento final a las aguas que proceden de los sectores anteriores. El sistema inició su operación en 2011 y hasta 2017 estuvo tratando

agua del lago de l'Albufera, con una concentración media de fósforo total de 0.17 mg/l. En 2018 comenzó a tratar agua procedente del tratamiento terciario de la EDAR de Albufera Sur, con una concentración media de 0.19 mg/l de PT. Los caudales tratados se encuentran en torno a 1 Hm<sup>3</sup>/año. Teniendo en cuenta la eficiencia media de retención de fósforo, se puede estimar que se han retenido en su interior unos 700 kg de fósforo en los nueve años de funcionamiento. A estos aportes habría que sumar los procedentes de las deyecciones de la fauna que utiliza el tancat como hábitat. Transcurridos casi diez años desde su puesta en marcha, es momento de estudiar el grado de saturación de fósforo de los sedimentos y evaluar en qué medida los sedimentos se comportan como fuente o sumidero de este. Así, el objetivo principal del presente TFM se centra en determinar las interacciones o flujos desde el sedimento a la columna de agua en referencia a su estado de saturación en fósforo del citado humedal, así como la caracterización propia del sedimento. Para alcanzar dicho objetivo, se tomará muestra en tres puntos diferentes de la laguna del tancat y se realizarán diferentes ensayos para evaluar el flujo de fósforo entre el agua y los sedimentos y se determinará la capacidad máxima de adsorción del sedimento, con el fin de evaluar el grado de saturación actual. Se ha seleccionado la laguna como sector final que recoge todos los posibles aportes externos asociados a la fauna que allí habita, ya que es en este sector donde más frecuentemente se encuentra la mayor población de aves.

#### **En valenciano (máximo 5000 caracteres)**

La contaminació reiterada de les aigües de l'Albufera es deu a un conjunt de pressions que pateix des de dècades: abocaments puntuals d'aigües residuals urbanes i industrials, freqüents descàrregues de sistemes de sanejament unitaris en episodis de pluges intenses, excessos en l'ús de fertilitzants, entre altres. Aquestes pressions fan que el llac de l'Albufera continue avui dia en estat d'eutrofització, tot i que la seua situació ha millorat al llarg del temps. Ubicat a la localitat de Sollana, més concretament al sud del llac l'Albufera de València, es troba el Tancat de Mília. Abarca una extensió aproximada de 33.4 hectàrees i, juntament amb el Tancat de la Pipa i el Tancat de l' Illa, constitueixen un sistema d' aiguamolls artificials que, construïts sobre el que en el passat eren camps d' arròs, tenen dos objectius molt importants: millorar la qualitat de l' aigua i servir com a hàbitat a multitud d' espècies natives i per tant millorar la biodiversitat. En la seua funció com a sistema de tractament de l'aigua, el de Mília pot tractar dos tipus diferents d'aigua: aigua procedent del propi llac de l'Albufera i l'efluent de l'Estació Depuradora d'Aigües Residuals (EDAR) d'Albufera Sud. L'aiguamoll artificial construït al tancat de Mília està dividit en 3 sectors: el primer, de flux subsuperficial per on l'aigua passa a través d'un llit de graves plantat amb vegetació helòfita (carrizo i altres) amb una superfície de 4 hectàrees; el segon, compost per tres línies en paral·lel de cel·les de flux superficial, que ocupa unes 18 hectàrees, i el tercer sector, en el qual s'emmarca el present TFM, i que es caracteritza per ser una massa d'aigua tipus llacuna d'un 10 hectàrees i l'objectiu de les quals és donar el tractament final a les aigües que procedeixen dels sectors anteriors. El sistema va iniciar la seua operació en 2011 i fins a 2017 va estar tractant aigua del llac de l'Albufera, amb una concentració mitjana de fòsfor total de 0.17 mg/l. En 2018 va començar a tractar aigua procedent del tractament terciari de l'EDAR d'Albufera Sud, amb una concentració mitjana de 0.19 mg/l de PT. Els cabals tractats es troben al voltant d'1 Hm<sup>3</sup>/any. Tenint en compte l' eficiència mitjana de retenció de fòsfor, es pot estimar que s' han retingut en el seu interior uns 700 kg de fòsfor en els nou anys de funcionament. A aquestes aportacions caldria sumar els procedents de les dejeccions de la fauna que utilitza el tancat com a hàbitat. Transcorreguts gairebé deu anys des de la seva posada en marxa, és moment d' estudiar el grau de saturació de fòsfor dels sediments i avaluar en

quina mesura els sediments es comporten com a font o albelló d' aquest. Així, l' objectiu principal del present TFM es centra en determinar les interaccions o fluxos des del sediment a la columna d' aigua en referència al seu estat de saturació en fòsfor de l' esmentat aiguamoll, així com la caracterització pròpia del sediment. Per assolir aquest objectiu, es prendrà mostra en tres punts diferents de la llacuna del tancat i es realitzaran diferents assajos per avaluar el flux de fòsfor entre l' aigua i els sediments i es determinarà la capacitat màxima d' adsorció del sediment, per tal d' avaluar el grau de saturació actual. S'ha seleccionat la llacuna com a sector final que recull tots els possibles aportaments externs associats a la fauna que hi habita, ja que és en aquest sector on més freqüentment es troba la major població d' aus.

#### **En inglés (máximo 5000 caracteres)**

The repeated contamination of the waters of l'Albufera is due to a set of pressures that it has suffered for decades: punctual discharges of urban and industrial wastewater, frequent discharges of unitary sanitation systems in episodes of intense rainfall, excesses in the use of fertilizers, among others. These pressures mean that Lake Albufera remains in a state of eutrophication today, even though its situation has improved over time. Located in the town of Sollana, more specifically south of Lake l'Albufera de València, is the Tancat de Mília. It covers an approximate area of 33.4 hectares and, together with the Tancat de la Pipa and the Tancat de l'Illa, constitute a system of artificial wetlands that, built on what were once rice fields, have two very important objectives: to improve water quality and serve as a habitat for a multitude of native species and therefore improve biodiversity. In its function as a water treatment system, the Milia tancat can treat two different types of water: water from the Albufera lake itself and effluent from the Albufera Sur Wastewater Treatment Plant (WWTP). The artificial wetland built in the tancat of Milia is divided into 3 sectors: the first, of subsurface flow through which the water passes through a bed of gravel planted with heliophytic vegetation (reed and others) with an area of 4 hectares; the second, composed of three parallel lines of surface flow cells, which occupies about 18 hectares, and the third sector, in which this TFM is framed, and which is characterized by being a body of lagoon-type water of about 10 hectares and whose objective is to give the final treatment to the waters that come from the previous sectors. The system began its operation in 2011 and until 2017 was treating water from Lake Albufera, with an average total phosphorus concentration of 0.17 mg/l. In 2018 it began to treat water from the tertiary treatment of the Albufera Sur WWTP, with an average concentration of 0.19 mg/l of PT. The treated flows are around 1 Hm<sup>3</sup>/year. Taking into account the average phosphorus retention efficiency, it can be estimated that about 700 kg of phosphorus have been retained inside in the nine years of operation. To these contributions should be added those from the droppings of the fauna that uses the tancat as habitat. Almost ten years after its launch, it is time to study the degree of phosphorus saturation of the sediments and evaluate to what extent the sediments behave as a source or sink of this. Thus, the main objective of this TFM is to determine the interactions or flows from the sediment to the water column in reference to its state of phosphorus saturation of the wetland, as well as the characterization of the sediment itself. To achieve this objective, a sample will be taken at three different points of the tancat lagoon and different tests will be carried out to evaluate the phosphorus flow between the water and the sediments and the maximum adsorption capacity of the sediment will be determined, to evaluate the current degree of saturation. The lagoon has been selected as the final sector that includes all the possible external contributions associated with the fauna that lives there, since it is in this sector where the largest population of birds is most

frequently found.

**Palabras clave español (máximo 5):** fósforo; flujo; sedimento; humedal artificial; soluciones basadas en la naturaleza

**Palabras clave valenciano (máximo 5):** fòsfor; fluxe; sediment; aiguamoll artificial, solucions basades en la natura

**Palabras clave inglés (máximo 5):** phosphorus; flow; sediment; artificial wetland; nature-based solutions

# ÍNDICE

<b>CAPITULO I: INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>8</b>
1. Contexto legal .....	11
1.1. Legislación Europea .....	11
1.2. Legislación estatal.....	12
1.3. Legislación autonómica.....	13
2. Nutrientes en las masas de agua.....	15
2.1. Causas y consecuencias .....	15
2.2. Nivel de eutrofización .....	18
2.3. Nutrientes limitantes.....	19
3. Interacciones sedimento-columna de agua.....	24
3.1. Flujos de nutrientes.....	24
3.2. Adsorción .....	25
3.3. Isotermas de adsorción .....	26
4. NBS .....	32
4.1. Humedales construidos.....	32
<b>CAPITULO II: ÁREA DE ESTUDIO. ANTECEDENTES</b> .....	<b>35</b>
1. Localización .....	35
1.1. El Parque Natural de l'Albufera de València .....	36
2. Climatología .....	37
2.1. Temperatura.....	38
2.2. Precipitación .....	38
3. Hidrología .....	40
4. Usos del suelo y economía.....	41
5. Eutrofización en l'Albufera de València.....	43
6. Figuras de protección.....	44
7. El Tancat de Mília .....	45
7.1. Configuración y manejo .....	46
7.2. Calidad del agua.....	48
<b>CAPITULO III: OBJETIVOS</b> .....	<b>50</b>
<b>CAPITULO IV: MATERIAL Y MÉTODOS</b> .....	<b>51</b>
1. Muestreo .....	51
2. Desarrollo del ensayo experimental.....	53
2.1. Ensayos de flujos de nutrientes.....	53
2.2. Isotermas de adsorción .....	59
2.3. Ensayos de desorción.....	63
3. Determinaciones analíticas.....	66
3.1. Caracterización de la humedad del sedimento .....	66
3.2. Análisis de fosfatos.....	69
3.3. Análisis de fósforo total (PT) .....	70
3.4. Análisis del nitrógeno amoniacal .....	73
3.5. Análisis de nitritos .....	74
3.6. Análisis de nitratos .....	75
3.7. Análisis de nitrógeno total (NT).....	76
<b>CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>79</b>
1. Sedimento.....	79
2. Parámetros iniciales .....	82
3. Ensayos de flujos de nutrientes.....	82

3.1.	Compuestos de fósforo.....	82
3.1.	Compuestos de nitrógeno .....	94
4.	Isotermas de adsorción .....	107
4.1.	Modelos de Langmuir y Freundlich.....	107
4.2.	Eliminación de fósforo y desorción .....	112
<b>CAPITULO VI. CONCLUSIONES.....</b>		<b>117</b>
<b>CAPITULO VII. BIBLIOGRAFÍA.....</b>		<b>119</b>

## Índice de Tablas

---

Tabla 1. Clasificación del estado trófico según la OCDE (1982). .....	19
Tabla 2. Valores medios, mínimos y máximos del agua a la entrada y a la salida (Fuente: <i>Vallés et al., 2018</i> ) .....	49
Tabla 3. Nomenclatura para la identificación de las muestras. ....	54
Tabla 4. Pesos de referencia tomados para los ensayos de desorción en cada punto de muestreo. ....	63
Tabla 5. Resumen de las variables y formulación en el cálculo del contenido en agua de las muestras. ....	68
Tabla 6. Parámetros fisicoquímicos tomados en cada punto de muestreo. ....	82
Tabla 7. Datos del agua de reposición (en mg/L).....	82
Tabla 8. Límites de cambio de clase de estado del indicador fósforo total para el ecotipo de lago número 28 (L-T28) (Fuente: RD 817/2015). ....	89
Tabla 9. Resumen de los resultados de flujos puntuales y acumulados de NT, expresados como rango entre el mínimo y el máximo valor obtenido.....	101
Tabla 10. Resumen de los resultados de flujos puntuales y acumulados de nitrógeno amoniacal, expresados como rango entre el mínimo y el máximo valor obtenido.....	102
Tabla 11. Resumen de los resultados de flujos puntuales y acumulados de nitratos y nitritos, expresados como rango entre el mínimo y el máximo valor obtenido.....	102
Tabla 12. Resultados del ajuste de los datos obtenidos a los modelos de Langmuir y Freundlich. R <sup>2</sup> es el cuadrado del coeficiente de correlación entre los datos obtenidos experimentalmente y los del modelo. RECM es la raíz cuadrada del error cuadrático medio y % RECM es el RECM en términos relativos, respecto al valor medio de los datos experimentales. ....	109

## Índice de Figuras

---

Figura 1. Distribución (%) del agua dulce a nivel mundial (Fuente: adaptado de (Blanco y de la Torre, 2017))..	9
Figura 2. Mapa conceptual eutrofización (elaboración propia).....	16
Figura 3. Formas e interacciones del fósforo en tierras altas (upland), zonas húmedas (wetland) y ríos (stream). (Scinto, 1990).....	20
Figura 4. Clasificación de las isotermas de adsorción adaptada de Brunauer et al. (1938). Fuente: Izquierdo, 2010. ....	27
Figura 5. Principales isotermas de adsorción en el sistema sólido-líquido (Fuente: (Obregon, 2012)).....	28

Figura 6. Esquema tipo de un humedal de flujo subsuperficial horizontal (Fuente: <i>(Dotro et al., 2021)</i> ).....	33
Figura 7. Esquema tipo de un humedal de flujo superficial (Fuente: <i>(Dotro et al., 2021)</i> ).....	34
Figura 8. Localización del área de estudio (sector C del Tancat de Mília) dentro del ámbito de la Comunitat Valenciana y del PN de l'Albufera. (Fuente: elaboración propia) .....	35
Figura 9. Ubicación de los 3 humedales construidos dentro del parque natural de l'Albufera (perímetro en verde claro), respecto de la ciudad de Valencia y del Mar Mediterráneo. (Fuente: elaboración propia) .....	36
Figura 10. Distribución de temperaturas medias a lo largo del año durante el período estudiado. (Fuente: elaboración propia).....	38
Figura 11. Diagrama ombrotérmico representado con los datos obtenidos (2002-2022) de la estación agroclimática de la red SIAR del municipio de Benifayó. (Fuente: elaboración propia) .....	39
Figura 12. Red hídrica Lago de l'Albufera y el Tancat de Mília. (Fuente: elaboración propia con datos CHJ, ICV) .....	40
Figura 13. Cobertura terrestre del área de estudio y alrededores (Fuente: Corine Land Cover 2018, ICV).....	41
Figura 14. A la izquierda se muestran las empresas inscritas en la Seguridad Social a 31 de marzo de 2021. A la derecha las empresas activas a 1 de enero de 2020 por sector de actividad (excepto el primario) y desglosado el sector servicios (Fuente: PEGV) .....	42
Figura 15. Superficies de cultivo a 31 de diciembre de 2019. (Fuente: PEGV) .....	43
Figura 16. Vista aérea 3D del Tancat de Mília (Fuente: Google Earth) .....	45
Figura 15. Esquema de los sectores del Tancat de Mília. Las flechas indican la dirección del flujo (Fuente: Vallés et. Al. 2018). .....	46
Figura 18. Ubicación de la EDAR Albufera sur respecto del TM y del lago de la Albufera (Fuente: elaboración propia).....	48
Figura 19. Localización concreta de los puntos de muestreo en el sector C del Tancat de Mília. (Fuente: elaboración propia).....	52
Figura 20. Resultados de la humedad en cada punto de muestreo. Las barras de error muestran la desviación estándar de dos réplicas por punto. ....	79
Figura 21. Resultados de sólidos volátiles en los 3 puntos muestreados en el Tancat de Mília. Las barras de error indican la desviación estándar de un total de dos repeticiones por cada punto.....	80
Figura 22. Resultados de ST y humedad obtenidos en cada réplica de cada punto de muestreo.....	81
Figura 23. Resultados de SNV y SV obtenidos en cada réplica de cada punto de muestreo.....	81

Figura 24. Evolución de la concentración de PT en la columna de agua sobre el sedimento (FASE 1). Los triángulos representan los testigos "A", y los círculos los "B". La línea continua representa el valor medio de ambas réplicas.....	84
Figura 25. Evolución de la concentración de fosfatos en la columna de agua sobre el sedimento (FASE 1). Los triángulos representan los testigos "A", y los círculos los "B". La línea continua representa el valor medio de ambas réplicas.....	84
Figura 26. Imágenes de detalle de la evolución del sedimento a lo largo de la primera fase del ensayo en el punto 1. De izquierda a derecha: 1) Crecimiento de perifiton y tubificidos; 2) Inicio oxidación capa superficial (color marrón grisáceo claro); 3) Descomposición del perifiton (color ennegrecido en la superficie).....	85
Figura 27. Evolución de la concentración de PT en la columna de agua sobre el sedimento (FASE 2). Los triángulos representan los testigos "A", y los círculos los "B". La línea continua representa el valor medio de ambas réplicas.....	86
Figura 28. Evolución de la concentración de PT en la columna de agua sobre el sedimento (FASE 2). Los triángulos representan los testigos "A", y los círculos los "B". La línea continua representa el valor medio de ambas réplicas.....	86
Figura 29. Resultados de los flujos de fósforo puntuales (izda.) y acumulados (dcha) en el punto 1 (FASE 1). En la parte superior se muestran los flujos de PT y en la inferior los de fosfatos. Los triángulos representan las réplicas "A" y los círculos las "B". La línea continua corresponde al valor medio de ambas replicas.....	88
Figura 30. Resultados de los flujos de fósforo puntuales (izda.) y acumulados (dcha) en el punto 2 (FASE 1). En la parte superior se muestran los flujos de PT y en la inferior los de fosfatos. Los triángulos representan las réplicas "A" y los círculos las "B". La línea continua corresponde al valor medio de ambas replicas.....	90
Figura 31. Resultados de los flujos de fósforo puntuales (izda.) y acumulados (dcha) en el punto 3 (FASE 1). En la parte superior se muestran los flujos de PT y en la inferior los de fosfatos. Los triángulos representan las réplicas "A" y los círculos las "B". La línea continua corresponde al valor medio de ambas replicas.....	91
Figura 32. Resultados flujos de fósforo puntuales (izda.) y acumulados (dcha) en el punto 1 (FASE 2). Arriba flujos de PT y abajo fosfatos. Los triángulos representan las réplicas "A" y los círculos las "B". La línea continua corresponde al valor medio. ....	92
Figura 33. Resultados flujos de fósforo puntuales (izda.) y acumulados (dcha) en el punto 2 (FASE 2). Arriba flujos de PT y abajo fosfatos. Los triángulos representan las réplicas "A" y los círculos las "B". La línea continua corresponde al valor medio. ....	93

Figura 34. Resultados flujos de fósforo puntuales (izda.) y acumulados (dcha) en el punto 3 (FASE 2). Arriba flujos de PT y abajo fosfatos. Los triángulos representan las réplicas "A" y los círculos las "B". La línea continua corresponde al valor medio. ....	93
Figura 35. Evolución de la concentración de NT en la columna de agua sobre el sedimento (FASE 1). Los triángulos representan los testigos "A", y los círculos los "B". La línea continua representa el valor medio de ambas réplicas. ....	95
Figura 36. Valores de pH (izquierda) y temperatura (derecha, en °C) monitorizados durante la primera fase. ....	96
Figura 37. Evolución de la concentración de nitrógeno amoniacal en la columna de agua sobre el sedimento (FASE 1). Los triángulos representan los testigos "A", y los círculos los "B". La línea continua representa el valor medio de ambas réplicas. La línea gris punteada representa la concentración de OD en mg/L, eje secundario derecho. ....	97
Figura 38. Evolución de la concentración de nitritos en la columna de agua sobre el sedimento (FASE 1). Los triángulos representan los testigos "A", y los círculos los "B". La línea continua representa el valor medio de ambas réplicas. ....	99
Figura 39. Evolución de la concentración de nitratos en la columna de agua sobre el sedimento (FASE 1). Los triángulos representan los testigos "A", y los círculos los "B". La línea continua representa el valor medio de ambas réplicas. ....	99
Figura 40. Evolución de la concentración de oxígeno disuelto (en mg/L) en los tres puntos de muestreo. ....	100
Figura 41. Resultados de los flujos de NT puntuales (izda.) y acumulados (dcha) en el PUNTO 1. En la parte superior se muestran los flujos de PT y en la inferior los de fosfatos. Los triángulos representan las réplicas "A" y los círculos las "B". La línea continua corresponde al valor medio de ambas replicas. ....	104
Figura 42. Resultados de los flujos puntuales (columna izda.) y acumulados (dcha) en el PUNTO 2, de las especies de N. De arriba abajo: NT, amonio, nitritos y nitratos. Los triángulos representan las réplicas "A" y los círculos las "B". La línea continua corresponde al valor medio de ambas replicas. ....	105
Figura 43. Resultados de los flujos puntuales (columna izda.) y acumulados (dcha) en el PUNTO 3, de las especies de N. De arriba abajo: NT, amonio, nitritos y nitratos. Los triángulos representan las réplicas "A" y los círculos las "B". La línea continua corresponde al valor medio de ambas replicas. ....	106
Figura 44. Representación gráfica de los datos obtenidos en el punto 1 y su ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich. ....	108
Figura 45. Detalle del ajuste de los datos experimentales (puntos azules) del punto 1 al modelo de Langmuir (línea). ....	108

Figura 46. Representación gráfica de los datos obtenidos en el punto 2 y su ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich (arriba). Abajo detalle del ajuste de los datos experimentales (puntos azules) al modelo de Langmuir (línea azul).....	110
Figura 47. Arriba representación gráfica de los datos obtenidos en el punto 3 y su ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich. Abajo detalle del ajuste de los datos experimentales (puntos azules) al modelo de Langmuir (línea azul).....	111
Figura 48. Detalle de la representación gráfica de los datos experimentales (puntos azules) obtenidos a las concentraciones más bajas y ajustados al modelo de Freundlich.....	112
Figura 49. Porcentajes de remoción de P (triángulos) y relación $C_e/C_i$ (círculos) de los tres puntos. ....	113
Figura 50. Resultados de los ensayos de desorción en los tres puntos. En el eje x se representa la concentración de sedimento seco empleada en el ensayo, en el eje y se representan los mg de fósforo desorbidos por cada kg de sedimento seco.....	114
Figura 51. Concentración de PT en el sedimento (mg/kg) en los distintos puntos de la laguna.....	116

## Índice de Fotografías

---

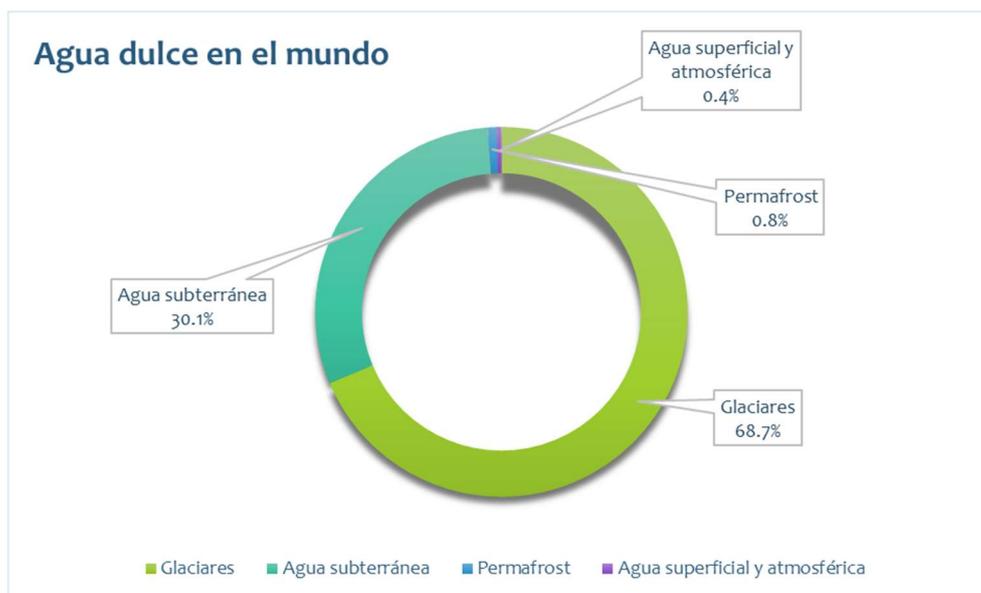
Fotografía 1. Detalle del montaje experimental (réplica 3A a la izquierda y 3B a la derecha) .....	55
Fotografía 2. Sistema de filtración al vacío de las muestras.....	56
Fotografía 3. Crecimiento de algas en la superficie del sedimento dentro de las columnas. ....	56
Fotografía 4. Muestra deshidratada, triturada y tamizada.....	60
Fotografía 5. Detalle del montaje experimental del ensayo Jar-Test.....	61
Fotografía 6. Detalle de las botellas tipo Pyrex preparadas para el ensayo de desorción (1).....	65
Fotografía 7. Detalle de las botellas tipo Pyrex preparadas para el ensayo de desorción (2).....	65

## CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

El agua es la base de la vida. Es un elemento central de la regulación natural de los ecosistemas y el clima. Alberga y transporta millones de especies, desde las más pequeñas semillas y bacterias, hasta las más grandes especies de cetáceos como las ballenas. Océanos y mares son el mayor sumidero de carbono que existe (Jaramillo, 2004). Su elevado calor específico ayuda a regular la temperatura contribuyendo a suavizar los valores extremos. En definitiva, es un recurso crucial para la humanidad, que genera y sostiene ecosistemas, actividades económicas y por tanto el desarrollo social.

Al mismo tiempo, las actividades económicas y el crecimiento demográfico imponen una presión creciente y constante sobre los recursos de agua dulce de todo el mundo, a nivel cuantitativo y cualitativo. Tanto la falta de este recurso como su excesiva abundancia generan problemas y tensiones a todos los niveles. El agua como recurso natural no necesariamente está siempre dónde, cuándo y cómo se necesita.

**En términos cuantitativos**, de todo el recurso hídrico que hay en el mundo (Figura 1), se estima que aproximadamente el 97'5% de esta cantidad son aguas salinas y solo el 2'5% es agua dulce (Shiklomanov, 1998). La mayor parte de esta agua dulce (68'7%) está en forma de hielo y cubierta de nieve permanente en la Antártida, el Ártico y en las regiones montañosas. Alrededor del 30% sería agua subterránea. El porcentaje restante de la cantidad total de agua dulce de la Tierra, menos del 0'5%, se concentra en lagos, embalses y sistemas fluviales, donde se encuentran más fácilmente accesible para las necesidades de los seres humanos, a la vez que es absolutamente vital para los ecosistemas acuáticos (Blanco y de la Torre, 2017) (Shiklomanov, 1998).



**Figura 1.** Distribución (%) del agua dulce a nivel mundial (Fuente: adaptado de (Blanco y de la Torre, 2017))

El informe "*Charting Our Water Future*" (Water Resources Group, 2009) fue desarrollado en un intento de dar un primer paso en proporcionar una mayor claridad sobre la escala, los costos y las compensaciones de las soluciones a la escasez de agua. Sin entrar en excesivo detalle, en él se estima que para el año 2030, en un escenario de crecimiento económico promedio y sin tener en cuenta posibles mejoras en la eficiencia tecnológica, los requerimientos globales de agua crecerían de 4.500 millones de m<sup>3</sup> a 6.900 millones de m<sup>3</sup>, esto es un 40% por encima del suministro accesible y confiable actual<sup>1</sup>, entendiendo por "accesible y confiable" aquel recurso que cumple unos mínimos estándares de calidad que lo hacen apto para su uso y, por tanto, cómputo. Esta proyección no sería homogénea en todo el mundo, se estima que un tercio de la población, localizada en países en vías de desarrollo, sufriría un déficit mayor al 50%.

Extrapolando desde "lo general" hacia "lo particular", entre las acciones tomadas para intentar paliar la degradación medioambiental de la Tierra destacaron en su momento los 8 Objetivos de Desarrollo del Milenio (Organización de las Naciones Unidas, 2000) cuyo vencimiento llegó en 2015, y a los que les siguieron los **17 Objetivos de Desarrollo Sostenible** (ODS, (PNUD, 2015)) dentro de la Agenda de Desarrollo 2030 y que supusieron

<sup>1</sup> En el informe se incluyen los flujos de retorno, y se tiene en cuenta que una parte del suministro debe reservarse a requisitos ambientales.

una llamada universal para intentar poner fin a la pobreza y a las guerras, así como para proteger el planeta.

Aunque se dice que los 17 ODS están conectados, cabe destacar por su relación directa con el presente trabajo el **ODS nº 15: vida de ecosistemas terrestres**, entre cuyas metas para el año 2020: *"velar por la conservación, el restablecimiento y el uso sostenible de los ecosistemas terrestres y los ecosistemas interiores de agua dulce y los servicios que proporcionan, en particular los bosques, los humedales, las montañas y las zonas áridas, en consonancia con las obligaciones contraídas en virtud de acuerdos internacionales"*. Es aquí donde se afirma que **las soluciones basadas en la naturaleza pueden contribuir a reducir en 1/3 (33%) las emisiones de CO<sub>2</sub> para 2030.**

En este sentido, los humedales construidos, también llamados **humedales artificiales**, son **tecnologías basadas en la naturaleza** que tratan eficientemente muchos tipos diferentes de agua contaminada. Son sistemas diseñados para optimizar los procesos que se encuentran en entornos naturales y, por lo tanto, se consideran opciones ecológicas y sostenibles para el tratamiento de aguas residuales (Dotro et al., 2021).

---

## 1. CONTEXTO LEGAL

---

### 1.1. LEGISLACIÓN EUROPEA

---

**En Europa**, la normativa base en materia de recursos hídricos es la **Directiva Marco del Agua** (Directiva 2000/60/CE Del Parlamento Europeo y Del Consejo, de 23 de Octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, 2014)). El objetivo principal de la DMA, adoptada en el año 2000, era **establecer un marco para la protección de las aguas superficiales continentales, de transición, costeras y subterráneas**.

El marco de actuación general incluye promover acciones dirigidas a prevenir todo deterioro adicional, además de proteger y mejorar el estado de los ecosistemas acuáticos y, por tanto, de los ecosistemas terrestres y humedales directamente dependientes de ellos. Esto incluye medidas específicas de monitorización y evaluación, eliminación de impactos, reducción de vertidos y/o emisiones de sustancias catalogadas como prioritarias o peligrosas, además de la vigilancia sobre la aparición de nuevas fuentes de contaminación. Tanto en aguas superficiales como en subterráneas.

En términos de cantidad, la DMA contempla necesarias las acciones encaminadas a promover un uso sostenible a largo plazo, que no comprometa la disponibilidad del recurso hídrico en el futuro, y que al mismo tiempo contribuya a paliar los efectos de las inundaciones y sequías.

Todos estos objetivos o acciones van dirigidas a conseguir garantizar el suministro suficiente (cantidad) y en buen estado (calidad) de agua superficial o subterránea. Entendiendo por *buen estado* aquél que no ponga en peligro ningún sistema hídrico, ya que en el ciclo del agua si algo hemos aprendido, es que "todo está conectado".

Los objetivos marcados por la DMA se debían de haber alcanzado con éxito en 2015. Pero un informe de la (Comisión Europea, 2014) revelaba que aproximadamente el 25% de las aguas subterráneas tenía un estado deficiente debido a la actividad antrópica. Además, también se desconocía cuál era el estado químico del 40% de las aguas superficiales, lo que

denotaba la falta de monitorización y evaluación en muchos Estados miembros. Esto supondría no alcanzar los objetivos marcados para 2015.

En 2018, la Agencia Europea sobre Medio Ambiente (AEMA o EEA por sus siglas en inglés), publicó un informe (European Environment Agency, 2018) sobre el estado de las masas de agua europeas en el que se afirmaba que el 74% de las masas de agua subterráneas de la UE han alcanzado ya un buen estado químico, y que el 89% de ellas presentan un buen estado cuantitativo. El mismo informe denota que aproximadamente el 40% de las aguas superficiales se encuentran en buen estado o potencial ecológico, y tan sólo el 38% se encuentran en buen estado químico. Toda esta información se recoge también en el quinto informe sobre el estado de la aplicación de la DMA (CE, 2019).

Por otro lado, la (**Directiva 91/271/CEE**, Del 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas) con sus modificaciones, establece las **medidas necesarias que los Estados miembros han de adoptar para garantizar que las aguas residuales urbanas reciben un tratamiento adecuado antes de su vertido**. En la determinación de los tratamientos a que deberán someterse las aguas residuales antes de su vertido, se tiene en cuenta las características del emplazamiento donde se producen, y de acuerdo con esto, los tratamientos serán más o menos rigurosos según se efectúen en zonas calificadas como "sensibles", "menos sensibles" o "normales". En el **Anexo 1** del citado documento se puede consultar la **relación de zonas sensibles declaradas** por cada organismo de Cuenca.

## **1.2. LEGISLACIÓN ESTATAL**

---

Asimismo, en España, es el (**Real Decreto Legislativo 1/2001**, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la ley de aguas), junto con todas sus modificaciones posteriores, la normativa de referencia, ya que recoge todas las cuestiones relativas a la materia (aprovechamientos, concesiones, vertidos, obras, etc.). y que se encuentra reglado en el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, que desarrolla los títulos preliminar I, IV, V, VI y VII de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas.

Por otro lado, la **transposición de la Directiva 91/271/CEE** de la Comisión Europea al **derecho español** mencionada en el punto 1.1, está contenida en el **Real Decreto Ley 11/1995**, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas y la determinación de zonas sensibles, menos sensibles o normales.

Por último, se considera interesante analizar lo dispuesto en el (**Real Decreto 817/2015**, de 11 de Septiembre), donde se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental (NCA), concretamente, en su **Artículo 1 "al objeto de la protección de las aguas"**, se cita textualmente:

*"1. Los criterios básicos y homogéneos para el diseño y la implantación de los programas de seguimiento del estado de las masas de agua superficiales y para el control adicional de las zonas protegidas.*

*2. Las normas de calidad ambiental (NCA) para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes con objeto de conseguir un buen estado químico de las aguas superficiales. Establecer las NCA para las sustancias preferentes y fijar el procedimiento para calcular las NCA de los contaminantes específicos con objeto de conseguir un buen estado ecológico de las aguas superficiales o un buen potencial ecológico de dichas aguas, cuando proceda.*

*3. Las condiciones de referencia y los límites de clases de estado de los indicadores de los elementos de calidad biológicos, fisicoquímicos e hidro morfológicos para clasificar el estado o potencial ecológico de las masas de agua superficiales.*

*4. Las disposiciones mínimas para el intercambio de información sobre estado y calidad de las aguas entre la Administración General del Estado y las administraciones con competencias en materia de aguas, en aras del cumplimiento de legislación que regula los derechos de acceso a la información y de participación pública."*

### **1.3. LEGISLACIÓN AUTONÓMICA**

---

En la **Comunitat Valenciana**, es la (**Ley 2/1992**, de 26 de Marzo, Del Gobierno Valenciano, de saneamiento de las aguas residuales de la Comunidad Valenciana) cuyo objeto trata de *"garantizar una actuación coordinada y eficaz entre las distintas administraciones públicas;*

*la captación y suministro en alta; la evacuación, depuración, tratamiento y reutilización de aguas residuales en el ámbito territorial de la Comunitat Valenciana, así como la mejora de la gestión y de las infraestructuras vinculadas a estos procesos, con el objetivo de garantizar la sostenibilidad y la eficiencia hidráulica y energética del ciclo urbano del agua, con absoluto respeto a las competencias municipales y en el marco de la colaboración interadministrativa".*

En ella se especifica qué competencias son inherentes a cada administración, autonómica o local, en la materia.

---

## 2. NUTRIENTES EN LAS MASAS DE AGUA

---

La palabra *eutrofia*, de lengua base el griego, significa “bien (eu-) nutrido (-trofia).

El término *eutrofización* es la palabra que se emplea para describir la acción o proceso, **natural o artificial**, por el que los nutrientes van entrando a formar parte de las masas de agua, así como de los efectos que en estas tienen. Según la Directiva 91/271/CEE (Consejo Europeo, 1991), la eutrofización es el aumento de nutrientes en el agua, especialmente de los compuestos de nitrógeno y/o fósforo, que provoca un crecimiento acelerado de algas y especies vegetales superiores, con el resultado de trastornos no deseados en el equilibrio entre organismos presentes en el agua y en la calidad del agua a la que afecta.

En lo referente a masas de agua de tipo lacustres, en el texto *Perspectivas de la limnología actual*, (Margalef, 1969) escribía en su momento que “se ha querido ver en la eutrofización un proceso fatal en la vida de todo lago, indudablemente acelerado por la acción del hombre; pero que, de todas formas, avanzaría inexorablemente”. Estos sistemas se van rellenando y colmatando con el paso de los años, como efecto del arrastre que las lluvias ejercen sobre los materiales sedimentarios (Ryding & Rast, 1989). Este proceso de colmatación puede estar vinculado en ocasiones a un incremento gradual de la carga de nutrientes (Mazzeo et al., 2002).

En síntesis, **la eutrofización representa uno de los mayores problemas en sistemas lagunares**, que, aunque ocurriría de forma natural independientemente de las acciones del hombre, deberían tomarse medidas para que el proceso siga su curso y ritmo propios.

---

### 2.1. CAUSAS Y CONSECUENCIAS

---

Independientemente del origen, la principal causa de la eutrofización es el incremento en el balance de entrada de nutrientes, que desencadena un desequilibrio o ciclo de efectos interrelacionados entre sí (Figura 2).

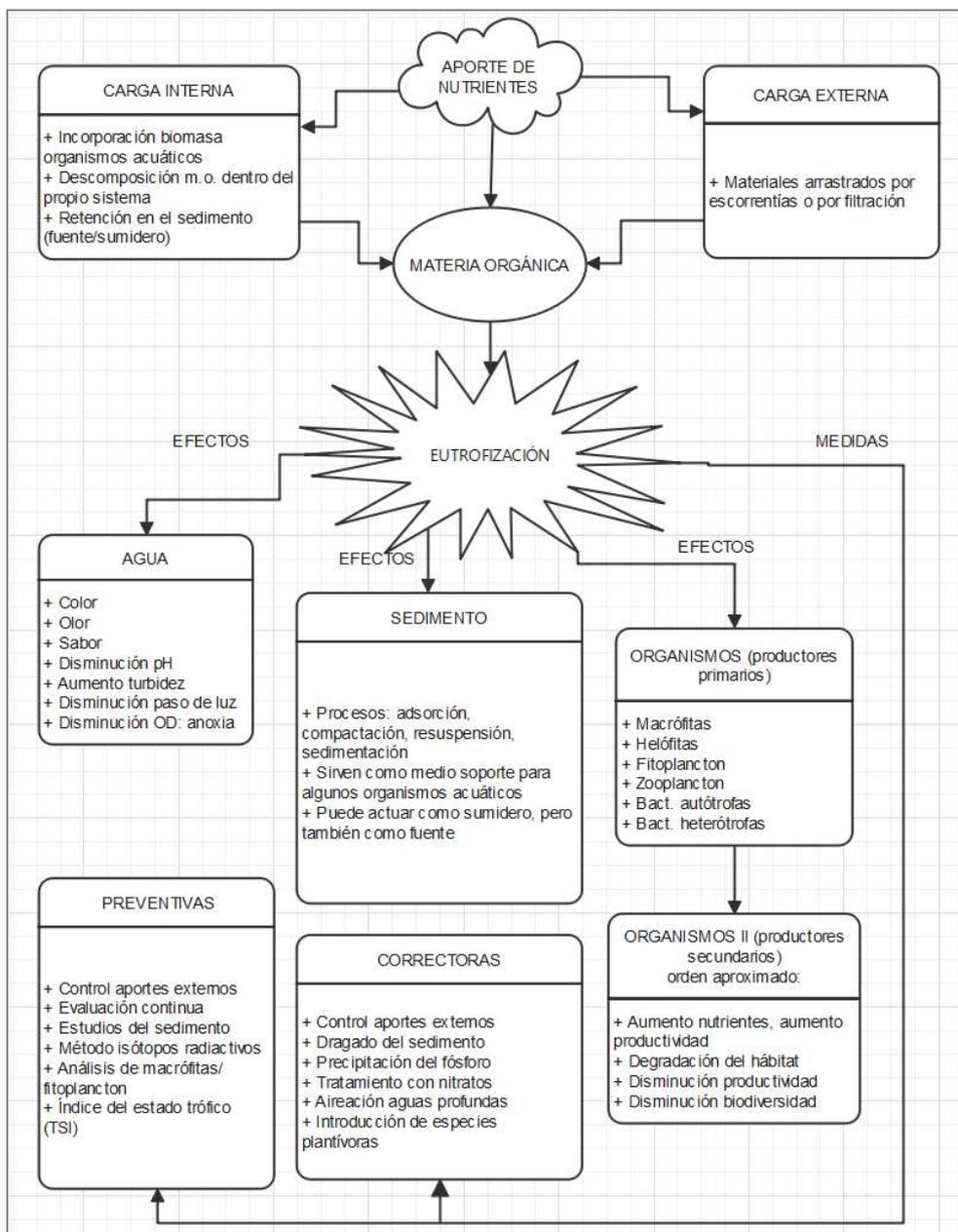


Figura 2. Mapa conceptual eutrofización (elaboración propia)

Los aportes de nutrientes pueden ser clasificados en dos tipos:

- Por **carga externa** a causa del arrastre por infiltración o por escorrentías de diferentes orígenes, que acaba depositándose en los sedimentos de ecosistemas acuáticos. A su vez, las fuentes de este tipo de entrada desde el exterior del sistema pueden ser:
  - ✓ Difusas: son difíciles de caracterizar ya que no tienen un origen definido. En esta clasificación se incluirían principalmente las escorrentías por precipitación,

los aportes de fertilizantes en agricultura que por filtración en el terreno acaban llegando a las masas de agua, y otras causas de origen antrópico como los cambios en los usos del suelo o el abuso en el uso de detergentes.

- ✓ Puntuales: se trata principalmente de vertidos localizados espacialmente cuyo origen puede ser de diversa índole: estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) sin eliminación de nutrientes, vertidos puntuales de la industria, etc.
- Por **carga (o "recarga") interna** debido a la descomposición de la materia orgánica, resuspensión de material almacenado desde el sedimento, procesos difusivos, entre otros.

Los **efectos** que la eutrofización tiene en ecosistemas acuáticos podrían dividirse en 3 apartados: los efectos **sobre la calidad del agua, sobre los organismos y sobre el sedimento**. Estos tres a su vez se convierten cíclicamente, llegado el momento y si no se actúa, en factores que intervienen en el aporte de nutrientes por carga de tipo interna, como ya ha sido descrito. En orden aproximadamente cronológico:

- El aumento en el aporte de nutrientes genera una mayor disponibilidad de estos en la columna de agua para los organismos productores primarios. Estos aportes, con ayuda de la energía lumínica, provocan su proliferación, desequilibrando el balance del sistema.
- El incremento masivo de fitoplancton (también conocido como *Bloom*) que se da en ciertos períodos en la zona fótica, impide el paso de la luz a través de esta, generando desequilibrios en los parámetros fisicoquímicos y las reacciones que tienen lugar en las partes más profundas.
- Por desequilibrios se entiende cambios en parámetros fisicoquímicos como el oxígeno disuelto (fenómenos de anoxia), el pH o la temperatura, cambios indeseados para otras especies (zooplancton, bentos, consumidores secundarios) (Mazzeo et al., 2002). Por lo que los organismos secundarios también se especializan, unas especies sobreviven y otras no.

- Finalmente, y en términos muy generales, toda esta sería de causas y efectos interrelacionados convergen en el deterioro del hábitat, que se traduce en términos de pérdida general de la biodiversidad.

## **2.2. NIVEL DE EUTROFIZACIÓN**

---

Un tema central de la limnología durante el primer tercio del siglo pasado fue la clasificación de los lagos o, mejor dicho, su ordenación en una serie de cuyos extremos son el lago oligotrófico y el lago eutrófico (Margalef, 1969). Según este, los lagos oligotróficos típicos se hallan enclavados en regiones de rocas silíceas, son profundos, de aguas muy transparentes, con salmónidos y, en general, con vida poco densa. Los lagos eutróficos, por el contrario, están principalmente localizados en llanuras, rodeados de tierras cultivadas y pueden ser menos profundos; lo más característico de su aspecto biológico es que poseen vegetación abundante, frecuentada por aves acuáticas y un plancton rico que, de vez en cuando, prolifera hasta **volver verdosas las aguas**; los peces son, en su mayor número, ciprínidos, y pueden proporcionar cosechas muy considerables. La impresión primera y acertada, reflejada en los nombres aplicados, es que los lagos difieren básicamente en la cantidad de nutrimento; los lagos eutróficos son "bien-alimentados"; los oligotróficos, "poco-alimentados".

Pudiera parecer entonces que la composición estructural de la producción primaria está supeditada al nivel o estado trófico de la masa de agua.

Uno de los índices más aceptados para la clasificación del estado de las masas de agua según su grado de eutrofia es el de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE, 1982) (Tabla 1):

Tabla 1. Clasificación del estado trófico según la OCDE (1982).

	PT <sup>1</sup> (mg/m <sup>3</sup> )	Chla <sup>2</sup> (mg/m <sup>3</sup> )	Chl máx. <sup>3</sup> (mg/m <sup>3</sup> )	Secchi <sup>4</sup> (m)
Ultra oligotrófico	≤ 4	≤ 1	≤ 25	≥ 12
Oligotrófico	≤ 10	≤ 2,5	≤ 8	≥ 6
Mesotrófico	10-35	2,5-8	8-25	6-3
Eutrófico	35-100	8-25	25-75	3-1,5
Hipertrófico	≥ 100	≥ 25	≥ 75	≤ 1,5

## 2.3. NUTRIENTES LIMITANTES

Aunque cada sistema tiene sus propias características en lo referente a composición trófica, y debe estudiarse de forma particular, los nutrientes que generalmente se tienen en mayor consideración son el carbono, el fósforo, el nitrógeno y el sílice (Martín & Marzal, 1997). En particular, **el nitrógeno y el fósforo se consideran como los nutrientes limitantes** del desarrollo de los organismos productores, ya que, a pesar de formar parte de multitud de compuestos, sus formas directamente asimilables por estos **se encuentran en pequeñas cantidades en el medio.**

### 2.3.1. FÓSFORO

El fósforo (P) es, junto con el nitrógeno (N) y el potasio (K), un macronutriente muy importante para la estructura y función celulares. Su papel en la vida es complejo, ya que interviene en reacciones de múltiples procesos, compuestos y estructuras celulares, tales

<sup>1</sup> Fósforo total.

<sup>2</sup> Clorofila a.

<sup>3</sup> Clorofila máxima.

<sup>4</sup> El disco Secchi es un dispositivo empleado para evaluar de forma rápida e *in situ* la turbidez del agua.

como por ejemplo el ADN o la molécula de ATP, fundamental en el proceso de obtención de energía de los seres vivos.

Es considerado un elemento con ciclo sedimentario, porque forma parte de compuestos fosfatados en rocas sedimentarias, que a lo largo del tiempo se van descomponiendo lentamente y dando lugar a diferentes especies de P (Figura 3).

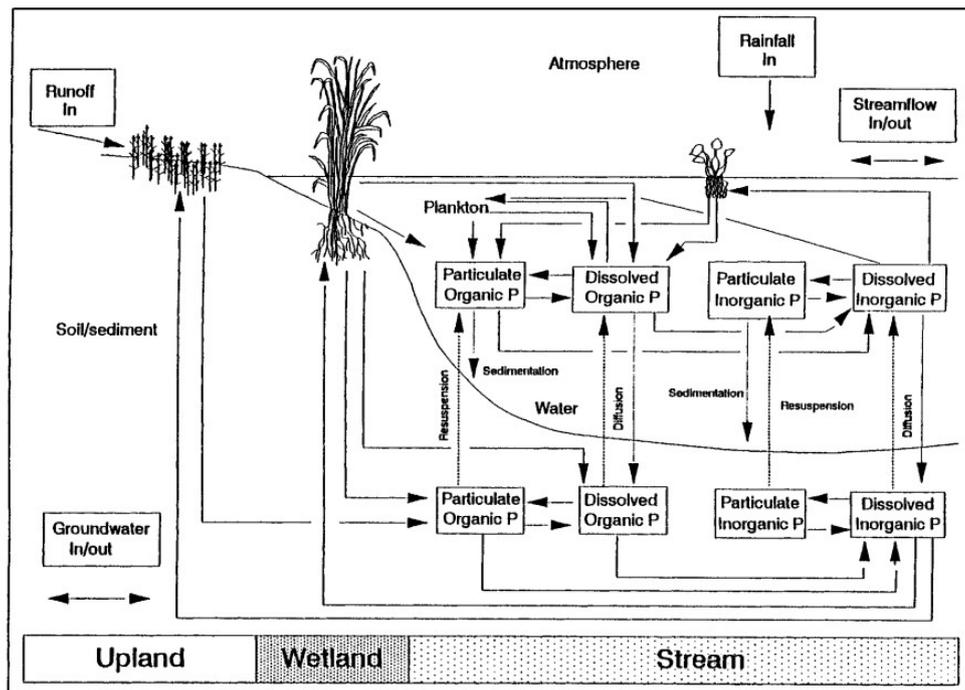


Figura 3. Formas e interacciones del fósforo en tierras altas (upland), zonas húmedas (wetland) y ríos (stream). (Scinto, 1990)

Particularmente, en ecosistemas acuáticos el fósforo puede ser encontrado en forma orgánica e inorgánica, dependiendo de las características del suelo y los usos de este, y de la vegetación presente (Reddy et al., 1999). El mismo autor propone clasificar las formas del fósforo en:

- Fósforo inorgánico disuelto (PID): también llamado fósforo reactivo o ion fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), y formado en su mayoría por ortofosfatos; es el de mayor biodisponibilidad para las plantas.
- Fósforo orgánico disuelto (POD): susceptible de mineralizarse y pasar a forma inorgánica (fosfatos).

- Fósforo orgánico particulado o en suspensión (POP): se trata del fósforo que forma parte de la biomasa de los microorganismos y la materia orgánica.
- Fósforo inorgánico particulado o en suspensión (PIP): susceptible de ser adsorbido a otras partículas.

Las transformaciones y los procesos que intervienen en el ciclo del fósforo en humedales son: acreción de turba/suelo, adsorción/desorción, precipitación/disolución, absorción vegetal/microbiana, fragmentación y lixiviación, mineralización y enterrado (Vymazal, 2007).

### 2.3.2. NITRÓGENO

El **nitrógeno** (N) forma parte de multitud de moléculas, y a través de diversos e interrelacionados procesos, que pueden ser representados en forma de ciclo, puede ser convertido de un compuesto a otro. Así como el ciclo del fósforo se considera sedimentario, una de las características del ciclo del N es la facilidad con que atraviesa las fronteras de los ecosistemas, ya que entre las propiedades químicas de este elemento está la posibilidad de actuar con un gran número de valencias distintas (+5 a -3), y que incluye además de las formas orgánicas, cuatro formas gaseosas ( $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO$  y  $NO_2$ ) y tres formas líquidas de alta solubilidad ( $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$  y  $NO_3^-$ ) (García-Velázquez & Gallardo, 2017).

De los diversos compuestos en los que puede entrar a formar parte, teniendo en cuenta su implicación en la calidad de las aguas, se sintetiza que las formas más relevantes en las que puede ser encontrado son (Martín & Marzal, 1997):

- Formando parte de los ecosistemas en forma inorgánica disuelta: N amoniacal (forma neutra  $NH_3$  o ionizada  $NH_4^+$ ), nitrito ( $NO_2^-$ ) y nitrato ( $NO_3^-$ ).
- En forma orgánica ( $N_{org}$ ) tanto disuelta como particulada constituyendo parte de la biomasa, como la urea ( $CO(NH_2)_2$ ).
- O en la atmósfera en forma de nitrógeno gas ( $N_2$ ), también conocido como "N no reactivo" por la alta estabilidad del triple enlace covalente que une sus átomos, e imposible de ser asimilado directamente por la mayoría de organismos vivos (García-Velázquez & Gallardo, 2017).

El término nitrógeno total (NT) presente en un sistema está representado por el sumatorio de todas las especies nitrogenadas orgánicas e inorgánicas antes descritas. Se trata de compuestos biodisponibles que son transformados a partir del  $N_2$ , que ha sido fijados previamente tanto de forma biótica por una serie de microorganismos específicos, como de forma abiótica en procesos naturales o por arrastre desde la atmósfera con el agua de lluvia. A este conjunto se le conoce también como "N reactivo". Para ello, el nitrógeno orgánico se contabiliza como el nitrógeno susceptible de pasar a forma inorgánica, gracias al método de análisis Kjeldahl (1883).

Dentro del ciclo biogeoquímico del nitrógeno en ecosistemas acuáticos, se describen los siguientes procesos como los más relevantes:

- La **mineralización** (o amonificación) representa la conversión biológica del  $N_{org}$  a N amoniacal ( $NH_3$  o  $NH_4^+$ ). Según (Vymazal, 2007) este proceso es esencialmente debido al catabolismo de aminoácidos de la materia orgánica y presumiblemente incluye varios tipos de reacciones de desaminación. Las tasas de amonificación dependen de la temperatura, el pH, la relación C/N<sup>1</sup>, los nutrientes disponibles y las condiciones del suelo, como la textura y la estructura (Reddy et al., 1984).

De la misma manera que pasaba en el ciclo del fósforo, las condiciones particulares del medio inducirán la formación de unas u otras especies, provocando por ejemplo efectos adversos en peces y/u otros microorganismos si el pH y la temperatura aumentan, condiciones que facilitan el paso de su forma en estado de oxidación +1 ( $NH_4^+$ ) a su forma "neutra" ( $NH_3$ ) que es tóxica (Martín & Marzal, 1997).

- La **nitrificación** es un proceso durante el cual se produce un consumo importante de oxígeno disuelto (OD) (Martín & Marzal, 1997) por la oxidación biológica del ión amonio ( $NH_4^+$ ) a nitritos ( $NO_2^-$ ) primero, y el paso de nitritos ( $NO_2^-$ ) a nitratos ( $NO_3^-$ ) posteriormente. Aunque estas dos etapas pueden darse en una.

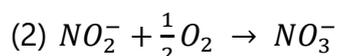
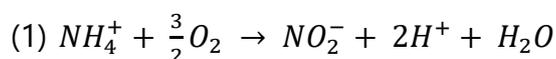
La oxidación del  $NH_4^+$  a  $NO_2^-$ , y la subsecuente oxidación a  $NO_3^-$  es promovida por dos especies de bacterias nitrificantes. En la **primera etapa** (1) las bacterias autótrofas

---

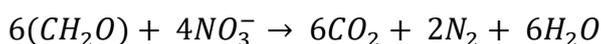
<sup>1</sup> Relación carbono/nitrógeno.

del género *Nitrosomonas* consumen 3.12 gramos de oxígeno por cada gramo de nitrógeno, mientras que en la **segunda etapa** (2) las bacterias del género *Nitrobacter* necesitan 1.14 gramos de  $O_2$ ; en ambas etapas producen energía que destinan a la síntesis propia de ATP. (Vymazal, 1995) resume que la nitrificación está influenciada por la temperatura, el valor de pH, la alcalinidad del agua, la fuente inorgánica de C, la humedad, la población microbiana y las concentraciones de amonio y oxígeno disuelto.

Las reacciones:



- La **desnitrificación** es definida como el proceso durante el cual el nitrato se reduce a nitrógeno gas en condiciones anóxicas (Martín & Marzal, 1997), pudiendo llegar a convertirse en un mecanismo de eliminación del nitrógeno importante. La reacción general partiendo de una fuente de carbono:



Diversos organismos son capaces de desnitrificar. Las bacterias más desnitrificantes son quimioheterótrofas, es decir, aquellas que tienen como fuente de carbono y energía los compuestos orgánicos; en el caso de ambientes acuáticos, bacterias del género *Pseudomonas*, *Aeromonas* y *Vibrio* (Vymazal, 2007).

En adición a los procesos anteriormente descritos, también pueden ser relevantes en humedales construidos (Vymazal, 2007): la **absorción y asimilación por parte de las plantas**, donde el nitrógeno interviene en la formación celular de estas; así como la **fijación** del nitrógeno gas a amonio; la **adsorción** iónica del amonio al sustrato en cuestión; la **volatilización** del amonio; el proceso de **entierro en capas más profundas** del nitrógeno orgánico por la llegada de nuevos sedimentos; y la **oxidación anaeróbica del amonio (ANAMMOX)** de interés en el tratamiento de aguas residuales debido al parecer a su menor coste.

---

### 3. INTERACCIONES SEDIMENTO-COLUMNA DE AGUA

---

#### 3.1. FLUJOS DE NUTRIENTES

---

Los sedimentos constituyen un almacén de multitud de compuestos de diversa naturaleza que llegan a él a través de diferentes procesos, y que están en estrecha y continua relación con la columna de agua. En ecosistemas acuáticos catalogados como eutróficos o hipertróficos, la permuta o flujos de nutrientes entre los sedimentos y la columna de agua cobra mucha importancia, ya que estos pueden actuar como fuente o sumidero, pudiendo contribuir a agravar la problemática.

Estos procesos, de origen natural y/o antrópico, y que interfieren en las relaciones de intercambio de compuestos, atañen unos al material particulado y otros a sustancias disueltas. Los más importantes son los que afectan al material particulado (materia orgánica, sólidos inorgánicos,...), ya que este es el constituyente original del sedimento (Martín & Marzal, 1997).

Como ya se viera en el apartado del fósforo, cuyo ciclo es considerado primordialmente sedimentario, los procesos principales del material particulado son la sedimentación, su resuspensión, y la movilidad desde capas más superficiales, así como la adsorción. Por otro lado, las formas disueltas se intercambian debido a las variaciones en el gradiente de concentración entre el agua intersticial contenida en el sedimento y la columna de agua, desde zonas con mayor concentración a menor.

Para determinar los flujos de nutrientes en la interfase sedimento-columna de agua, existen dos tipos de ensayos: *in situ* y *ex situ*.

*In situ* y *ex situ* son expresiones provenientes del latín que significan "en el sitio" y "fuera del sitio", respectivamente. Durante la década de 1970 y antes, la mayoría de los análisis en ecosistemas acuáticos se realizaban *ex situ*, a bordo de un barco o en el laboratorio, utilizando procedimientos químicos convencionales; el muestreo se realizaba con muestreadores de botellas o perforadores de sedimentos, y las muestras recuperadas se procesaban posteriormente en cubierta o en la bancada (Viollier et al., 2003). Es a partir de entonces cuando se empezaron a introducir, sobre todo en oceanografía, las tecnologías de

evaluación *in situ*: cámaras bentónicas que aíslan del medio determinada cantidad de agua que está en contacto directo con una superficie conocida del sedimento (Colodro, 2012), así como los sensores de medición asociados a estas. No es objeto de estudio aquí, pero si se desea ampliar la información al respecto de estas tecnologías, (Viollier et al., 2003) realiza una revisión del estado del arte que puede servir como punto de partida, dado el tiempo transcurrido desde su publicación.

### 3.2. ADSORCIÓN

---

La adsorción se define en general como un mecanismo físico de separación reversible, por medio del cual un soluto es atrapado o retenido en la superficie de un material con determinada capacidad adsorbente; la cantidad de soluto atrapado es conocido como adsorbato, y el material sobre el que se adsorbe, adsorbente. El proceso puede ocurrir en una superficie de separación entre dos fases, de tipo: líquido-líquido, gas-líquido, gas-sólido o líquido-sólido (Weber, 1972). El proceso inverso es la desorción.

Esa retención es ejercida por diferentes tipos de fuerzas, que dependiendo de su naturaleza pueden ser: física, electrostática y/o química (Martín & Marzal, 1997):

- **Adsorción física:** estas fuerzas están relacionadas con los tipos de enlace entre las moléculas de adsorbato y adsorbente. Se trata de interacciones de corto alcance tipo fuerzas de Van der Waals. La molécula adsorbida no permanece en un lugar concreto de la superficie del adsorbente, puede desplazarse y, además, puede formar varias capas superpuestas. Este tipo de adsorción es generalmente reversible.
- **Adsorción electrostática:** como su nombre indica, los enlaces entre soluto y adsorbente son de naturaleza electrostática entre cargas localizadas y en reposo. También es un proceso reversible, y dependiendo del signo de las cargas que interaccionan, este tipo de fuerzas pueden ser atractivas o repulsivas. Se da entre especies iónicas.
- **Adsorción química:** los enlaces formados en este tipo de adsorción presentan energías elevadas, generalmente, el soluto forma una capa sobre la superficie del

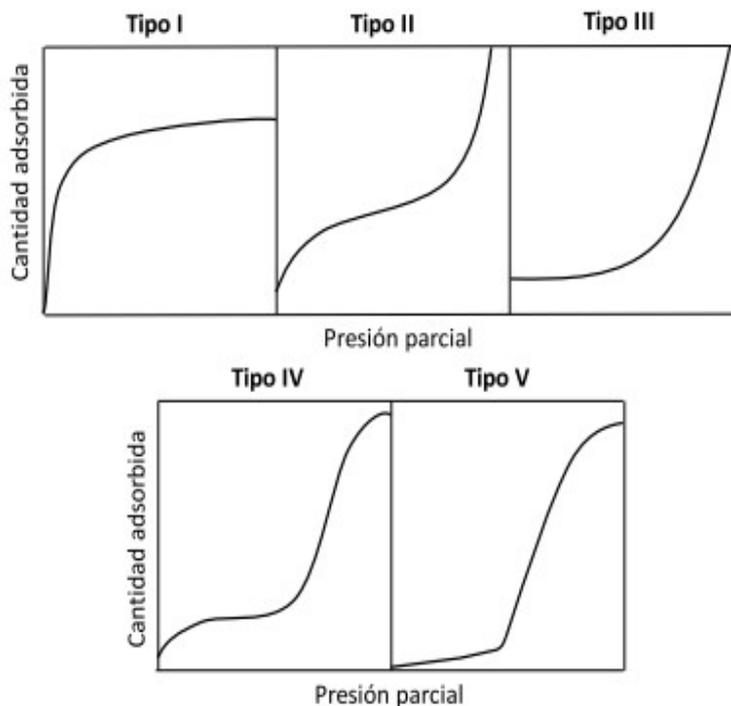
adsorbente y no se puede desplazar de unos centros activos a otros, como consecuencia este cambia de forma química.

### **3.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN**

---

El estudio del proceso de adsorción, el punto de equilibrio adsorción-desorción y su cinética, en sistemas sencillos puede llevarse a cabo a partir de la observación experimental mediante la realización de ensayos por lotes (tipo "batch"). Estos también permiten determinar cómo influyen en el proceso otros parámetros, como el pH, la temperatura o el tiempo de contacto, sobre el proceso de adsorción en un espacio relativamente corto de tiempo (Izquierdo, 2010).

Este tipo de ensayos consisten en poner en contacto el material adsorbente con la disolución concentrada del soluto que se quiere evaluar, en un recipiente con agitación continua, el tiempo necesario que asegure que se alcanza una situación de equilibrio. En el equilibrio existe una distribución definida de soluto entre las fases líquida y sólida (Weber, 1972). La relación más habitual entre la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente, con la concentración de soluto en el equilibrio, se obtiene para los sistemas en los que la adsorción da lugar a la retención de una capa simple aparente de adsorbato sobre el adsorbente, aunque también se da la relación en la que pueden formarse capas multimoleculares de soluto (Weber, 1972). Esta distribución o relación entre la cantidad de soluto adsorbida (o adsorbato) por unidad de masa de adsorbente, con la concentración de soluto en el equilibrio a una temperatura dada, se denomina **isoterma de adsorción**.



**Figura 4.** Clasificación de las isothermas de adsorción adaptada de Brunauer et al. (1938).  
Fuente: Izquierdo, 2010.

(Brunauer et al., 1938) clasificaron las isothermas de adsorción de gases sobre sólidos en 5 tipos (Figura 4). Las de tipo I son conocidas como isothermas favorables, debido a que se observa un gran aumento de la cantidad de adsorbato retenida por el material adsorbente a bajas presiones. Las isothermas de tipo III se denominan isothermas desfavorables porque siguen una tendencia inversa a la anterior descrita, es decir, no se observa un gran incremento en la cantidad adsorbida hasta que las presiones parciales no son relativamente elevadas. Los tipos II, IV y V se caracterizan por tener uno o más puntos de inflexión.

Trasladando la descripción a isothermas de adsorción tipo líquido-sólido, los términos favorable y desfavorable aquí hacen referencia a la variación de la cantidad de soluto retenida al aumentar la concentración de adsorbato.

Unos años más tarde, (Giles et al., 1974) proponen una nueva clasificación para sistemas sólido-líquido (Figura 5), donde Q responde a la capacidad de adsorción:

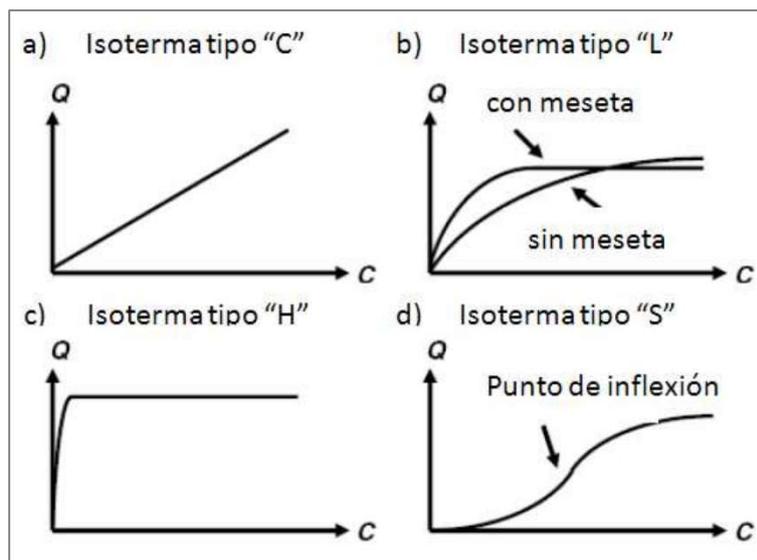


Figura 5. Principales isothermas de adsorción en el sistema sólido-líquido (Fuente: (Obregon, 2012))

La **isoterma tipo C** tiene la forma de una línea recta con origen en el valor cero del eje de concentración de equilibrio. Indica que la relación entre la capacidad de adsorción (Q) y la concentración del adsorbato remanente en la solución en el equilibrio (C) permanece constante a cualquier concentración.

La **isoterma Tipo L** indica que la razón entre la concentración del adsorbato remanente en la solución y la cantidad adsorbida en el sólido disminuye al aumentar la concentración en el equilibrio de la solución originando una curva cóncava. Este comportamiento sugiere una saturación progresiva del sólido.

La **isoterma Tipo H** es un caso particular de la isoterma tipo L donde la pendiente inicial es muy alta, es decir, la curva está muy pegada al eje de ordenadas.

La **isoterma Tipo S** presenta una curva sigmoidea y un punto de inflexión. Las curvas son ligeramente convexas en la parte inicial de la adsorción, debido posiblemente a la resistencia al transporte de masa o difusión en la interfase. Este tipo de isothermas siempre es el resultado de al menos dos mecanismos opuestos. Los compuestos orgánicos no polares son un caso típico (Obregon, 2012).

Son numerosos los estudios que emplean diferentes modelos de isothermas, como el modelo de Langmuir o el de Freundlich, para evaluar el proceso de adsorción en diversos ámbitos: eliminación de metales pesados en aguas residuales (Izquierdo, 2010), humedales

construidos para la eliminación de fósforo de aguas provenientes de escorrentías (Lai & Lam, 2009), determinar la capacidad de adsorción de fósforo de fangos generados en potabilizadora para evaluar si son aptos como substrato en humedales artificiales (Naranjo Ríos, 2017), evaluación de la capacidad de adsorción de fósforo por parte del sedimento en lagos eutróficos (Yin et al., 2016) (Li et al., 2019) o embalses (Wu et al., 2021) o análisis de la reducción de plaguicidas en suelos (García Céspedes & Vargas Azofeifa, 2017).

### 3.3.1. MODELO DE LANGMUIR

---

Se trata de un modelo no lineal, que adopta una forma logarítmica. (Langmuir, 1919) desarrolló la formulación originalmente para procesos de adsorción gas-sólido en capa simple o monocapa, y según la clasificación de (Brunauer et al., 1938) responde al tipo I de isotermas de adsorción favorable (Figura 4), y según la de (Giles et al., 1974) entraría dentro del "tipo L" (Figura 5).

El modelo asume que:

- La superficie adsorbente es homogénea, es decir, proporciona un cierto número de posiciones para la adsorción y son todas equivalentes.
- El adsorbato forma una capa simple e inmóvil sobre el adsorbente cuando se alcanza el equilibrio.
- Cada molécula tiene la misma energía de adsorción.

La expresión general del modelo de Langmuir es:

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e}$$

Donde:

- $q_e$  (mg/g): cantidad de soluto adsorbida (o adsorbato) por unidad de masa de adsorbente.
- $q_{max}$  (mg/g): capacidad máxima de adsorción.

- $C_e$  (mg/L): concentración de soluto en el equilibrio a una temperatura dada, en la fase líquida.
- $b$  (L/mg): constante de Langmuir, relacionada con la energía de adsorción entre soluto y adsorbente.

El valor de  $b$  está relacionado con la pendiente de subida del modelo de Langmuir, si  $b$  es elevada  $q_e$  aumenta muy rápidamente al aumentar la  $C_e$ , mientras que cuando  $b$  toma valores bajos la pendiente de subida es menor. Si el material obedece al modelo de Langmuir,  $q_e$  crece a medida que aumenta la  $C_e$  hasta llegar asintóticamente a un máximo, que es lo que se conoce como capacidad máxima de adsorción ( $q_{max}$ ).

### 3.3.2. MODELO DE FREUNDLICH

El modelo de (Freundlich, 1906) es de origen empírico, aunque se puede deducir teóricamente suponiendo que la superficie adsorbente es heterogénea y que tiene diversas clases de centros de adsorción. Dentro de la clasificación de (Brunauer et al., 1938), igual que la de Langmuir, respondería a una isoterma de tipo I y según la de (Giles et al., 1974) entraría dentro del "tipo L".

Es un modelo no lineal, con dos parámetros ajustables, y cuya expresión responde a la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Donde:

- $K_F$  (L/mg): constante o coeficiente de Freundlich, relacionado con la capacidad de adsorción.
- $n$  (adim): constante empírica de afinidad adsorbato-adsorbente, da una medida de la linealidad de la adsorción.

Si  $n$  es mayor que la unidad, la adsorción es favorable, es decir, es elevada a valores bajos de  $C_e$ ; si  $n$  es igual a la unidad la adsorción es lineal; por último, si  $n$  es menor a la unidad entonces el proceso de adsorción es desfavorable, esto es, la adsorción es baja a valores de  $C_e$  bajos.

Cabe destacar que este modelo describe la adsorción sobre superficies heterogéneas, y que no indica una capacidad de adsorción finita (Izquierdo, 2010). Aunque originalmente se obtuvo para describir procesos de adsorción gas-sólido, es comúnmente empleada en el estudio de interacciones líquido-sólido.

---

## 4. NBS

---

NBS, de las siglas en inglés *Nature Based Solutions*, o lo que es lo mismo, Soluciones Basadas en la Naturaleza. Se trata de acciones o herramientas que intentan dar respuesta a los desafíos que la sociedad continuamente plantea a los ecosistemas naturales, inspirándose precisamente en cómo la naturaleza da respuesta y se defiende ante estos impactos, por sí misma. Se trata de dar un paso más en el camino de poner en valor los servicios ecosistémicos que el medio ambiente aporta a los seres humanos.

Desde el manejo forestal adaptativo, restauración de hábitats, recuperación de llanuras de inundación, demolición de azudes en desuso, hasta los humedales construidos, entre muchos otros, aunque por supuesto, siempre planteados con sentido y apoyo científico, pueden ser el impulso que determinada zona necesita para preservar su entorno.

---

### 4.1. HUMEDALES CONSTRUIDOS

---

Como ya se introdujo brevemente, los humedales de tratamiento son sistemas diseñados para optimizar los procesos que se encuentran en entornos naturales y, por lo tanto, se consideran opciones ecológicas y sostenibles para el tratamiento de aguas residuales. En comparación con otras tecnologías de tratamiento de aguas residuales, los humedales de tratamiento suponen bajos costes de operación y mantenimiento, y son robustos en el sentido de que el rendimiento es menos susceptible a las variaciones de entrada (Dotro et al., 2021), aunque en contrapartida los grandes requisitos espaciales en ocasiones pueden suponer un problema.

Respecto a los tipos de humedales construidos que existen, aunque la literatura es extensa y variada, estos pueden ser divididos de forma general en dos familias: **humedales de flujo subsuperficial, o de flujo superficial**.

Los **humedales de flujo subsuperficial** pueden subdividirse, dependiendo de la dirección del flujo, en humedales de flujo horizontal, o de flujo vertical, aunque el agua siempre fluye a través de un medio o sustrato de determinada porosidad. A continuación, en la Figura 6

se puede ver un esquema tipo de la sección transversal de un humedal de flujo horizontal subsuperficial:

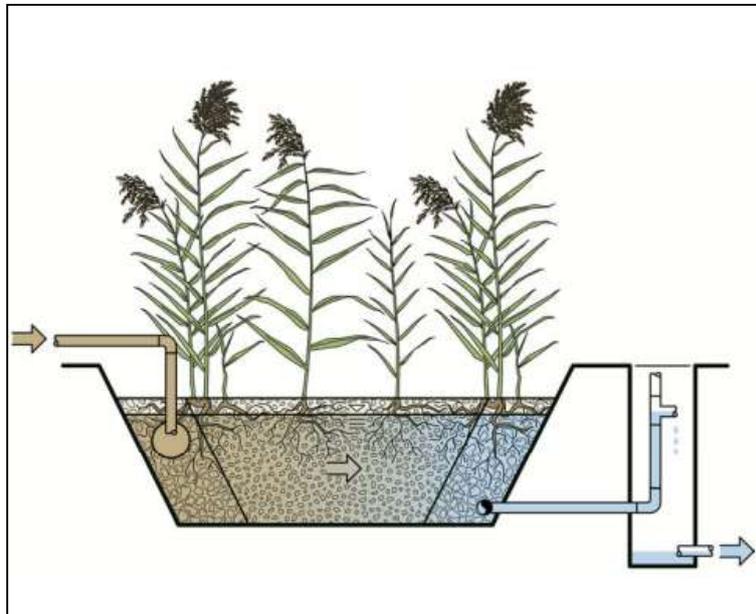


Figura 6. Esquema tipo de un humedal de flujo subsuperficial horizontal (Fuente: (Dotro et al., 2021))

En este tipo de humedales, debido a la condición de saturación del agua, se producen principalmente procesos de degradación anaeróbica. Se suelen emplear como tratamiento secundario o terciario, pero requieren un tratamiento primario efectivo para eliminar las partículas más grandes y evitar así la obstrucción o colmatación de las gravas que lo componen (Dotro et al., 2021).

Por otro lado, los **humedales de flujo superficial** o de lámina libre son generalmente unidades de tipo laguna donde el agua fluye por encima del sustrato y la vegetación es abundante.

Como sucede en este tipo de humedales, la capa más superficial es aeróbica, mientras que la más profunda es anaeróbica; estas condiciones pueden proporcionar un medio eficaz y asequible para que se dé el proceso de desnitrificación. La eliminación del fósforo es más paulatina y depende de muchos factores, entre ellos de la capacidad de absorción (plantas) y adsorción (sustrato) del medio, y para que sea efectiva es necesario prolongar los tiempos de retención hidráulica (TRH) en el humedal (Vymazal, 2010).

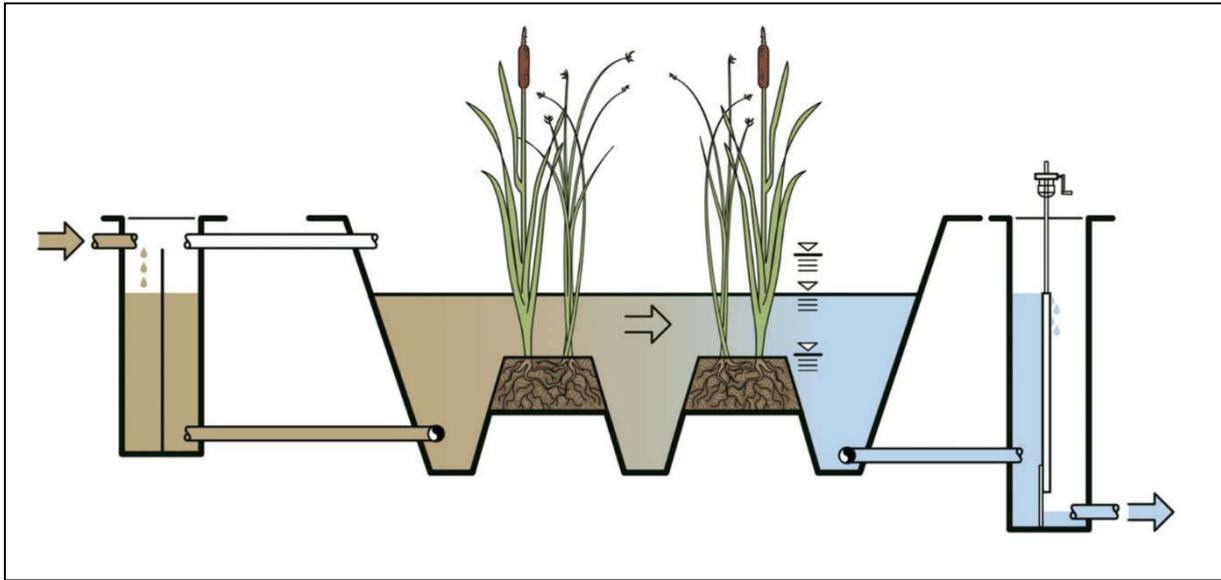


Figura 7. Esquema tipo de un humedal de flujo superficial (Fuente: *Dotro et al., 2021*)

## CAPITULO II: ÁREA DE ESTUDIO. ANTECEDENTES

### 1. LOCALIZACIÓN

El área concreta, objeto de estudio en este trabajo, es el sector C del *Tancat de Mília* (Figura 8), cuyas características se detallan más adelante en el punto 7 de este segundo capítulo. Catastralmente, se localiza en el polígono nº 8, parcela nº 9162 del municipio de Sollana, que a su vez está dentro de la provincia de Valencia, en la Comunitat Valenciana. Sus coordenadas geográficas son:

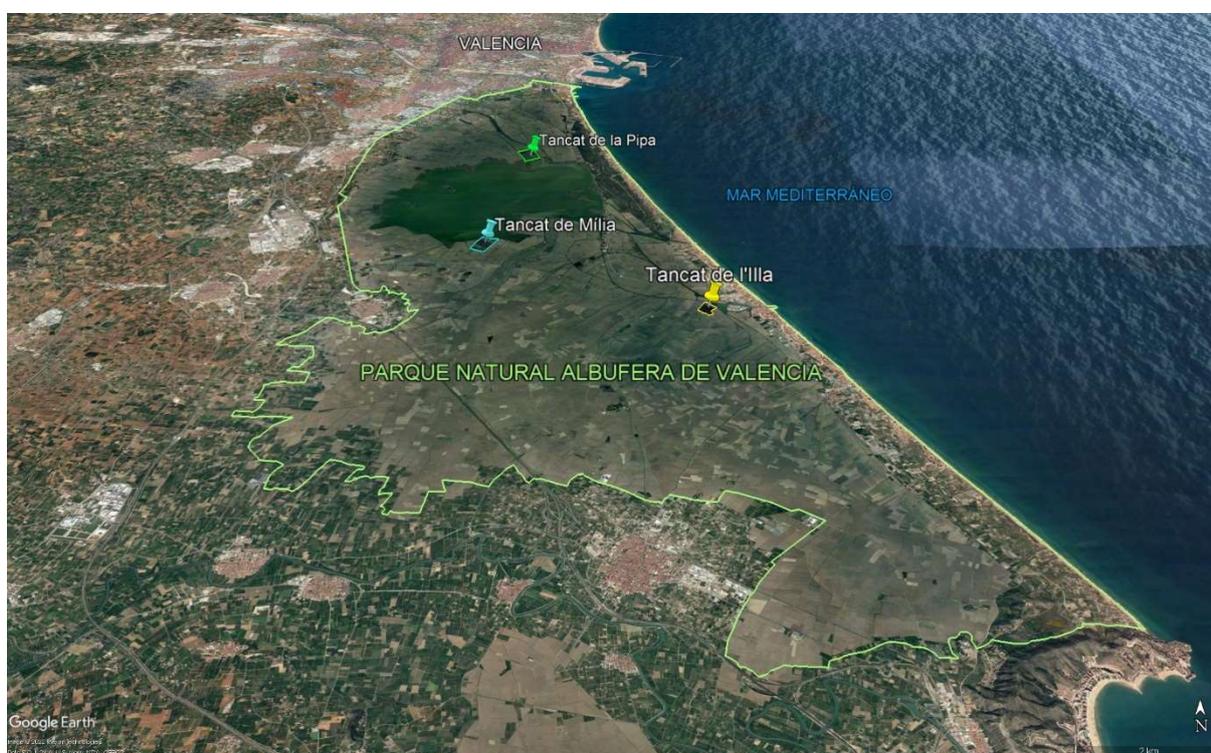
Latitud: 39° 18' 37,32" N

Longitud: 0° 21' 13,84" O



**Figura 8.** Localización del área de estudio (sector C del Tancat de Mília) dentro del ámbito de la Comunitat Valenciana y del PN de l'Albufera. (Fuente: elaboración propia)

El *Tancat de Milia* (TM), junto con el *Tancat de la Pipa* y el *Tancat de l'Il·la*, albergan un conjunto de tres humedales artificiales que se ubican **dentro del ámbito del Parque Natural (o PN) de l'Albufera de Valencia** (Figura 9). La construcción de estos se llevó a cabo entre los años 2009 a 2011, sobre lo que antaño eran campos de arroz o *tancats*, palabra esta última que les da el nombre y que hace referencia a terrenos ganados a l'Albufera, delimitados por motas o diques que sobresalían del nivel de agua y cuyo suelo era elevado añadiendo tierra fangosa hasta nivelarlo con los campos vecinos.



**Figura 9.** Ubicación de los 3 humedales construidos dentro del parque natural de l'Albufera (perímetro en verde claro), respecto de la ciudad de Valencia y del Mar Mediterráneo. (Fuente: elaboración propia)

## **1.1. EL PARQUE NATURAL DE L'ALBUFERA DE VALÈNCIA**

Con una superficie aproximada de 21.120 hectáreas, el PN de l'Albufera está situado al sur de la ciudad de Valencia, a unos 10 kilómetros aproximadamente. Más concretamente y según datos del Catastro, la zona noroeste del parque limita con la ciudad de Valencia y los municipios de Horno de Alcedo, Castellar-Oliveral, Pinedo, Sedaví, Benetúser, Massanassa,

Catarroja, Albal, Beniparrell y Silla, además de varios parques comerciales e industriales. La zona suroeste se caracteriza por la predominancia de zonas de cultivo de arroz hasta llegar al río Júcar, en cuya ribera y hasta su desembocadura en el mar se ubica el cordón de poblaciones formado por Albalat de la Ribera, Polinyà del Xúquer, Riola, Sueca y Cullera. La formación montañosa donde se ubica el Faro de Cullera en el municipio del mismo nombre cierra el límite del perímetro del parque por el sur.

Dentro del PN destaca como cuerpo principal la figura del *Lago de L'Albufera*, que tiene una superficie media variable y aproximada que va desde 2.600 ha (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2020) pudiendo pasar a 18.000 ha (IGME, n.d.) cuando se cierran las *golas* por necesidades de la actividad agrícola tradicional de cultivo de arroz.

Tal y como se observa en la Figura 9 anterior, el *Tancat de Mília* se ubica en la misma orilla sur del propio *Lago de l'Albufera*, vertiendo sus aguas en él, de ahí que sea objeto de estudio.

## 2. CLIMATOLOGÍA

---

Caracterizar la zona ámbito de estudio ayuda a conocer el contexto de esta, las "condiciones de trabajo" naturales a las que se puede enfrentar. En general se trata de una zona con veranos cálidos y húmedos, e inviernos muy suaves, en las que se suelen dar episodios de lluvias torrenciales conocidas hasta no hace mucho como "gota fría", durante los cuales puede llegar a llover en unos pocos días, la cantidad que suele ser considerada normal a nivel anual.

Los datos de los últimos 20 años de temperatura y precipitación han sido obtenidos de la estación agroclimática *sita* en el municipio de Benifayó, a unos 10 kilómetros al suroeste en línea recta del *Tancat de Mília*. Esta estación pertenece a la red pública SIAR (Sistema de Información Agroclimática para el Regadío) del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPAMA) y puede ser localizada en las siguientes coordenadas geográficas:

Latitud: 39° 16' 50.17" N

Longitud: 0° 27' 42.79" O

M.s.n.m.: 48

## 2.1. TEMPERATURA

La temperatura media anual es de 17,4 ° C, siendo julio y agosto los meses más calurosos con una temperatura media de 25,5° C y 25,6° C respectivamente, y enero el mes más frío con una temperatura media de 10,3 ° C. La oscilación térmica entre el mes más cálido y el más frío es de 15,4 ° C. Tal y como se observa en Figura 10, la temperatura media sigue una distribución unimodal (un pico), coincidiendo las máximas temperaturas con los meses de verano de Julio y Agosto, como ya ha sido indicado. Coincidiendo con los meses invernales (Diciembre, Enero y Febrero) se alcanzan las temperaturas más bajas, siendo los valores medios de estos meses de 10,8 ° C.

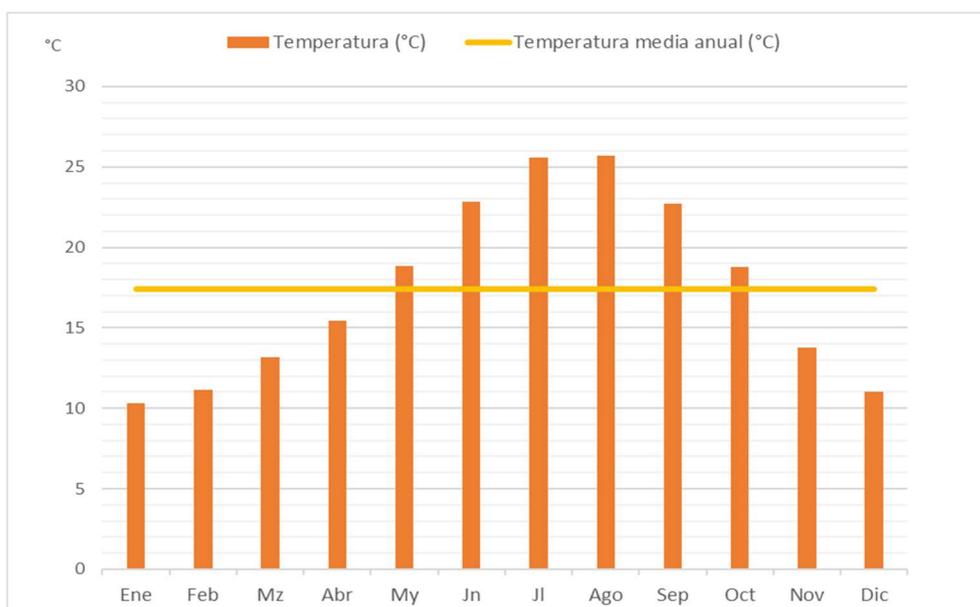


Figura 10. Distribución de temperaturas medias a lo largo del año durante el período estudiado. (Fuente: elaboración propia)

## 2.2. PRECIPITACIÓN

En el climograma adjunto (Figura 11) se observa una tendencia a la acumulación de las precipitaciones durante los meses de otoño, lo que comúnmente se conoce en la

Comunidad Valenciana como "gota fría" o "*gota freda*". En la zona, además también se acumulan precipitaciones durante la primavera. El mes más lluvioso es noviembre, con una media de precipitación de 79,5 mm entre los años 2002 y 2021. Por el contrario, el mes más seco es el de julio, con una precipitación de 11 mm de media para el mismo periodo que el anterior valor. La diferencia en la precipitación entre el mes más seco y el mes más lluvioso es de 68,5 mm, lo que nos hace diferenciar entre una estación lluviosa y otra seca.

Según el criterio de Gaussen, la diferencia que se observa en los meses de mayo a agosto, donde la temperatura (en °C) es 2 veces mayor que la precipitación (en mm), representa la época seca.

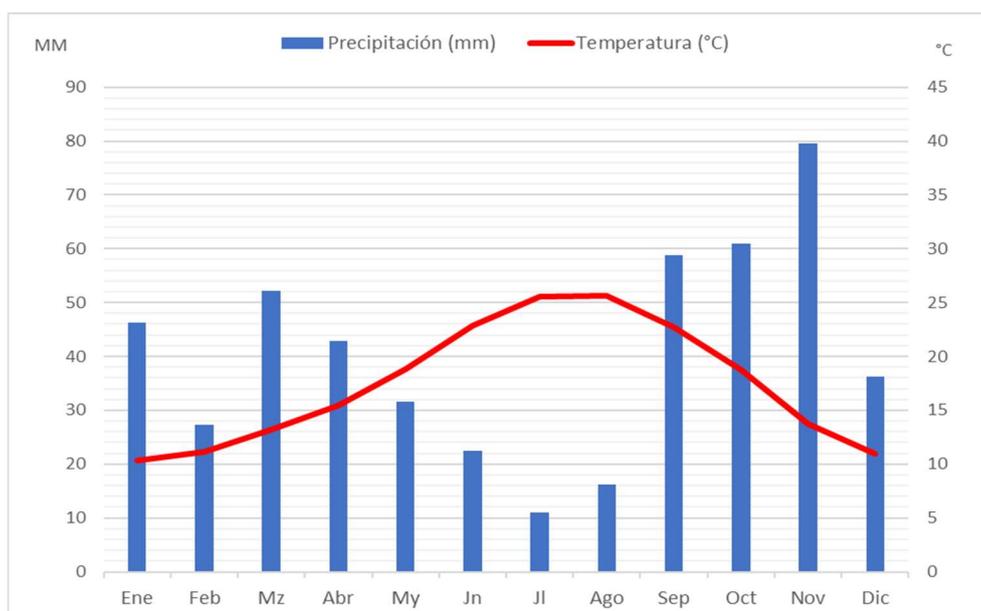


Figura 11. Diagrama ombrotérmico representado con los datos obtenidos (2002-2022) de la estación agroclimática de la red SIAR del municipio de Benifayó. (Fuente: elaboración propia)

Según la clasificación climática de Köppen (1884), el **área de estudio** se sitúa en una zona de **grupo climático "C"** (clima templado-cálido) en el que las estaciones del año se diferencian, además de por las precipitaciones, también por las temperaturas. El **subgrupo**, representado por la segunda letra en la clasificación, sería el "**s**" debido a la estación seca en verano. Por último, la tercera letra en la clasificación, que explica el comportamiento de las temperaturas, sería la "**a**" por ser la temperatura media del mes más cálido superior a los 22° C. Sintetizando, se trata de un clima "**Csa**" – **Subtropical con invierno húmedo y verano cálido** (clima mediterráneo).

### 3. HIDROLOGÍA

El área de estudio se encuentra dentro del ámbito de acción de la Confederación Hidrográfica del Júcar. A efectos meramente descriptivos, **según la cartografía del ICV y la CHJ consultada**, el sector C del *Tancat de Mília* se encuentra ubicado dentro de la subcuenca del *Barranc de Picassent*, el cual, antes de desembocar directamente en el Lago de l'Albufera, recoge el caudal del *Barranc del Garroferary* del *Barranc del Realon*, entre otros. Asimismo, este mismo punto se asienta sobre el acuífero de la *Plana de Valencia Sur*, de tipo permeable y con una superficie total de 566,2 km<sup>2</sup> aproximadamente.

En la Figura 12 se puede observar una parte de la compleja red hídrica tanto natural como artificial que entra a formar parte de este sistema:

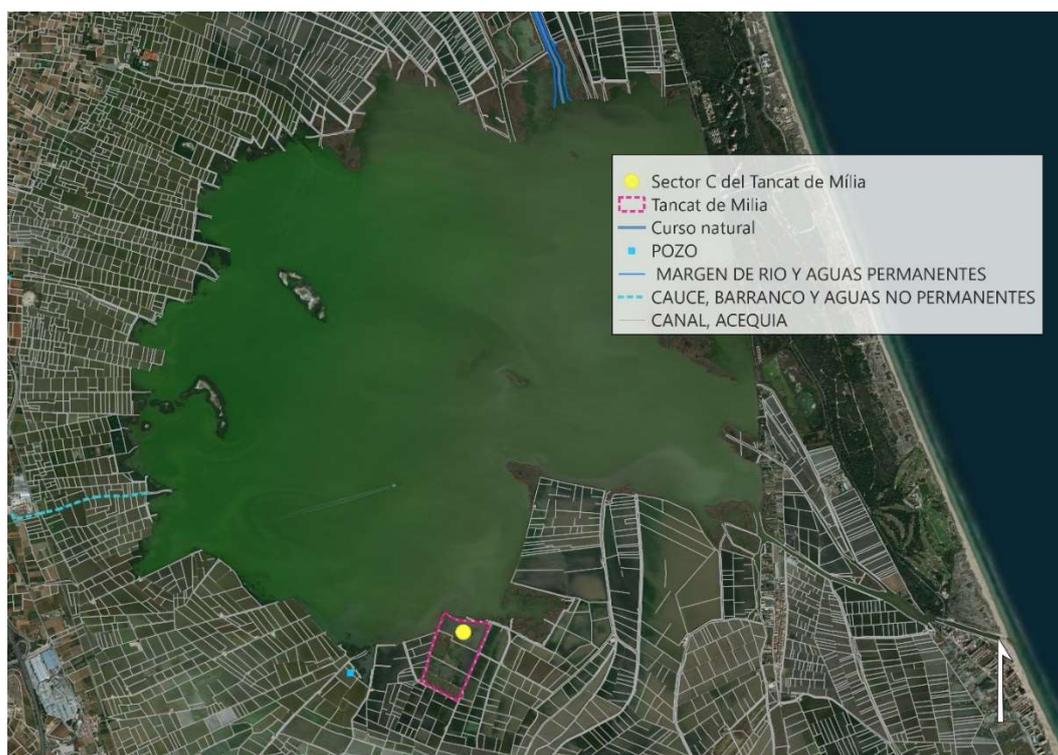


Figura 12. Red hídrica Lago de l'Albufera y el Tancat de Mília. (Fuente: elaboración propia con datos CHJ, ICV)

El análisis del balance hídrico de l'Albufera es muy complejo y no es el objeto de estudio, no obstante, se considera conveniente tener información *grosso modo* de los antecedentes del contexto en el que se encuentra. Los aportes hídricos provenientes aguas arriba de caudales naturales superficiales de los ríos Júcar y Turia, llegan al lago por numerosas acequias y de

varios barrancos (Soria & Vicente, 2002). En referencia a las aportaciones subterráneas, l'Albufera tiene además por una parte aportes de manantiales que surgen en su fondo, llamados *ullals* y situados en los alrededores del perímetro lacustre, cuyas aguas van a parar también a la red de acequias que terminan en el lago (Soria & Vicente, 2002). Por otro lado, según datos de la Agencia Meteorológica Estatal (AEMET), con un clima mediterráneo, los aportes directos por precipitación están en torno a 475 mm al año, actualmente (promedio anual), volumen de precipitación que, como ya ha sido indicado anteriormente, no es regular y se puede dar en escasos días, con todos los problemas que ello conlleva.

#### 4. USOS DEL SUELO Y ECONOMÍA

La consulta de los datos de libre acceso del programa Corine Land Cover de 2018 (CLC) de la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA), referidos al estado de la cobertura terrestre, ayuda en el presente punto a contextualizar y dar una visión general de la naturaleza de las actividades socioeconómicas que tienen o han tenido lugar en la zona (Figura 13).

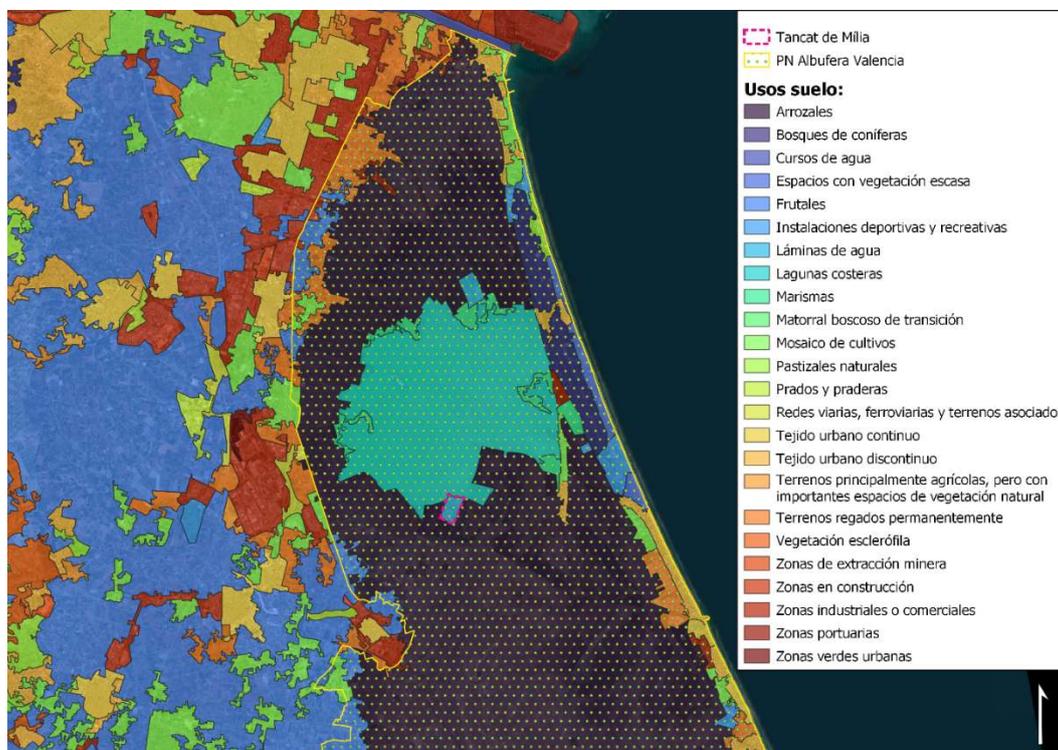
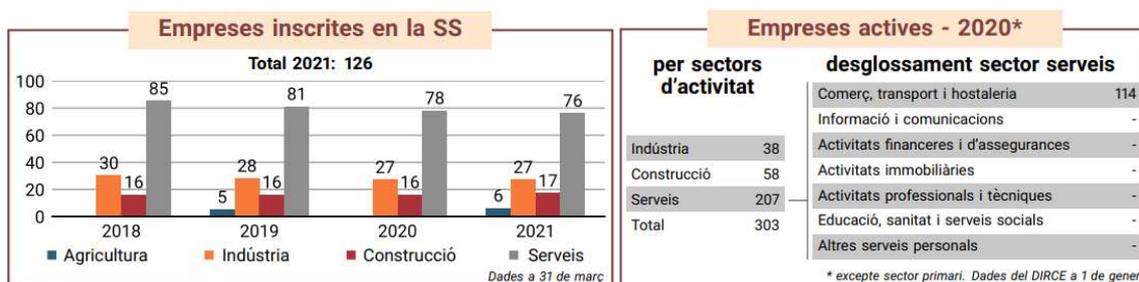


Figura 13. Cobertura terrestre del área de estudio y alrededores (Fuente: Corine Land Cover 2018, ICV)

La figura anterior permite localizar y diferenciar aproximadamente, siempre teniendo en cuenta que se trata de una representación con datos de 2018, que zonas representan usos antrópicos del suelo: cultivo de arrozales amplia y tradicionalmente extendido dentro del PN en el área adyacente al *Lago*, zonas industriales, urbanas y comerciales situadas al oeste noroeste del PN, zona portuaria en el norte, etc.; y que zonas representan espacios naturales o con un menor nivel de antropización: lagunas costeras, marismas, bosques de coníferas, etc. Es bastante evidente que el área de estudio se enmarca en un entorno altamente antropizado, no en vano el *Lago de L'Albufera* se define en la DMA como "masa de agua muy modificada".

Por otro lado, la Ficha Municipal de Sollana que elabora el Portal Estadístic de la Generalitat Valenciana (Conselleria d'Economia Sostenible, Sectors Productius, 2021), da una idea de las actividades socioeconómicas que tienen lugar en el municipio. En la Figura 14 se observa que el sector servicios es el sector con mayor representación, seguido por el sector de la industria y el de la construcción.



**Figura 14.** A la izquierda se muestran las empresas inscritas en la Seguridad Social a 31 de marzo de 2021. A la derecha las empresas activas a 1 de enero de 2020 por sector de actividad (excepto el primario) y desglosado el sector servicios (Fuente: PEGV)

En lo referente al sector primario o agrícola y sus superficies de cultivo (Figura 15), el más destacable es el porcentaje de superficie de suelo dedicado al cultivo de cereal, en concreto de arroz (*Oryza sativa*), que es del 74%. Le siguen el cultivo de cítricos y frutales, ambos con un 11% de superficie de cultivo. Por último, el cultivo de hortalizas (nabos, cardo, coles, etc, consultado de voz a labradores locales) representa un 3% de la superficie agrícola.

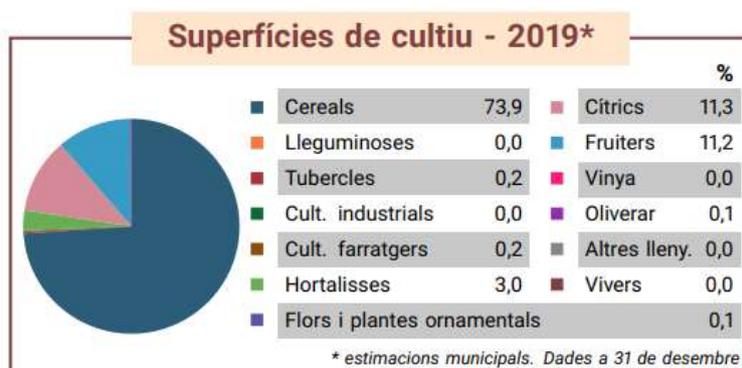


Figura 15. Superfícies de cultivo a 31 de diciembre de 2019. (Fuente: PEGV)

## 5. EUTROFIZACIÓN EN L'ALBUFERA DE VALÈNCIA

De los puntos anteriores se puede concluir que el área de estudio se caracteriza por ser una zona con un elevado nivel de antropización.

Son diversos los trabajos que se refieren a la década de los años 1960-70 del pasado siglo como el inicio de la degradación de las aguas de l'Albufera (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2020; Verdú et al., 1999). El lago central es un sistema hipertrófico debido a los excesivos nutrientes aportados por las aguas agrícolas, urbanas e industriales (Soria et al., 1987) y sometido además a manipulación hídrica por medio de unas compuertas que permiten regular la altura y flujo de las aguas según las necesidades del cultivo del arroz en la zona de marjal circundante (Rosselló i Verger, 1979)(Mondría, 2010)(Soria & Vicente, 2002)(Sanjaume & Pardo Pascual, 2011).

En una descripción más concreta de la problemática, y según datos de los 80, muchas de las industrias y poblaciones situadas en las lindes noroeste del parque vertían sin control por la falta o desconexión a infraestructuras de depuración o redes de saneamiento no separativas, esto unido al crecimiento demográfico acaecido en la época, no hizo más, sino que agravar la situación. Es necesario tener en cuenta también, que l'Albufera recibía por la compleja red de acequias de riego, el agua procedente de los usos agrícolas, excedente del Júcar y del Túria (Soria et al., 1987).

Todos estos *inputs* han ido condicionando, tanto a nivel cualitativo como cuantitativo, la evolución natural de los parámetros de la laguna, diferenciándola de otros sistemas acuáticos costeros naturales no sometidos a la actuación humana, donde los ciclos se ajustan a las estaciones del año y al clima (Vicente & Miracle, 1992). Como consecuencia de esta antropogeneización de la laguna, esta está clasificada dentro de la DMA como **masa de agua superficial muy modificada en la categoría lago**, a fin de implantar las medidas correctivas y de seguimiento para alcanzar el buen potencial ecológico (Directiva 2000/60/CE).

Según (Vicente & Miracle, 1992) l'Albufera era, y sigue siendo (Martín et al., 2020), el gran depurativo de todas las aguas residuales de la zona de captación. El agua entra en la Albufera con altos niveles de nutrientes y la deja libre de nutrientes, aunque cargada de biomasa de cianobacterias.

## 6. FIGURAS DE PROTECCIÓN

---

No cabe duda de que se trata de un humedal natural de gran importancia ecológica en peligro, que se trata de proteger a lo largo de la historia hasta hoy día mediante la inclusión en diferentes figuras normativas de protección de ecosistemas naturales, tales como:

- Lista Ramsar (Secretariat of the Convention on Wetlands, 2021), también llamado Convención Relativa a los Humedales de Importancia Internacional Especialmente como Hábitat de Aves Acuáticas, establecida en Ramsar, Irán, en 1971 (UNESCO, 1971).
- Catálogo de zonas húmedas de la Comunitat Valenciana.
- Figura de "Parque Natural" a nivel autonómico.
- Red Natura 2000:
  - o Zona de Especial Protección de Aves (ZEPA) según Directiva Aves.
  - o Lugar de Interés Comunitario (LIC).

## 7. EL TANCAT DE MÍLIA

Y es a partir de este punto donde finalmente se enlaza todo el contenido descrito anteriormente. ¿Qué papel juega el *Tancat de Mília* dentro de l'Albufera de Valencia? ¿Qué objetivo se pretende conseguir con su funcionamiento? "*Mília*" representa una **tecnología basada en la naturaleza** (en inglés nature based solution) cuyo objetivo y funciones tratan de dar respuesta o solución principalmente a la problemática, o a parte de ella, de eutrofización, que está teniendo lugar en el Lago de l'Albufera, de la forma más sostenible y respetuosa posible con el medio ambiente. Además, se persigue también el objetivo de proporcionar hábitat a diferentes especies de fauna que en su momento se vieron desplazadas.

El humedal artificial, también llamado "filtro verde", construido dentro del TM entre los años 2009-2011 a través de la empresa Aguas de las Cuencas Mediterráneas (AcuaMed), constituye una reserva naturalizada que ocupa una superficie de alrededor de 30 hectáreas (33,4 ha según (LIFE-ALBUFERA, 2016), 27,6 ha según (Vallés et al., 2018))(Figura 16 ):



Figura 16. Vista aérea 3D del Tancat de Mília (Fuente: Google Earth)

## 7.1. CONFIGURACIÓN Y MANEJO

En su momento, el TM fue diseñado para tener la posibilidad de funcionar captando las aguas de dos orígenes distintos: depurar el agua del propio lago, como así fue los primeros años después de su construcción (LIFE-ALBUFERA, 2016), o dar un tratamiento de afino a las aguas residuales provenientes del tratamiento terciario de la EDAR Albufera-Sur, en la actualidad.

La distribución de los sectores en el humedal es, en el orden del flujo del agua, de tres tipos: de flujo subsuperficial (A), de flujo superficial (B) y laguna somera (C). En esta instalación, para que circule el agua, necesita ser bombeada tanto a la entrada como a la salida. La configuración del TM puede ser observada a continuación (Figura 17):

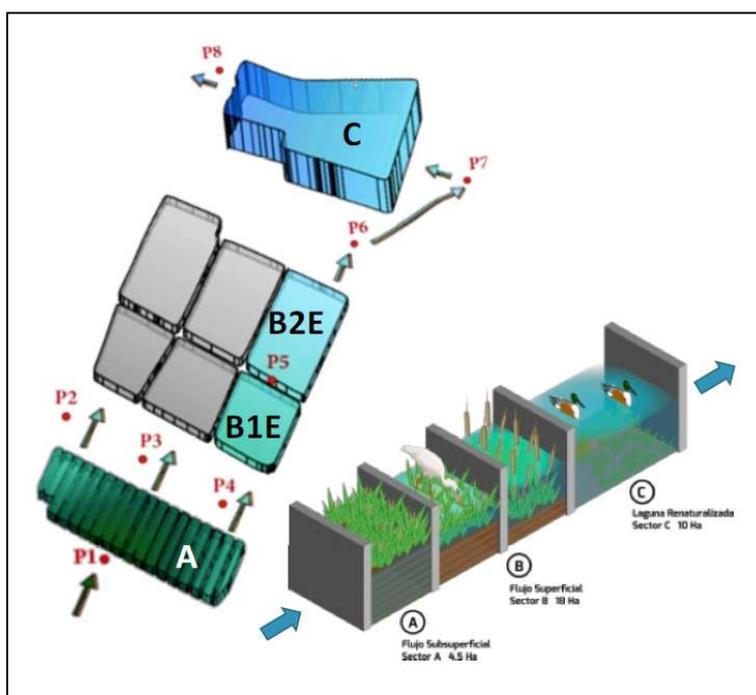


Figura 17. Esquema de los sectores del Tancat de Mília. Las flechas indican la dirección del flujo (Fuente: Vallés et. Al. 2018).

En el primer sector, llamado **sector A**, con una superficie aproximada de 4,1 hectáreas y un calado máximo de 0,6 metros (Vallés et al., 2018)<sup>1</sup>, el agua se bombea a la entrada para

<sup>1</sup> Datos tomados durante el proyecto LIFE ALBUFERA, 2014-2015.

atravesar las 18 celdas de flujo subsuperficial horizontal dispuestas en paralelo que se encargan de **eliminar materia orgánica y sólidos en suspensión**. El agua de entrada circula a través de un lecho de gravas sobre el que se enraízan al 50% especies macrófitas emergentes: el Carrizo (*Phragmites australis*) y la Enea (*Typha latifolia*), que **absorben nutrientes** presentes en forma de fósforo y nitrógeno para generar su propia biomasa.

A continuación, en la parte central está el **sector B**, de flujo superficial, donde la lámina de agua se puede percibir visualmente. Está dividido en 3 subsectores de dos parcelas cada uno dispuestas en línea, ocupa una superficie de alrededor de 14,9 hectáreas y tiene un calado máximo medio de 0,4 metros (Vallés et al., 2018). En lo referente a la vegetación, de igual forma que en el anterior sector, se trata de Carrizo (*Phragmites australis*) y Enea (*Typha latifolia*), al 50% de ocupación aproximadamente.

Por último, la última parcela que ha de atravesar el agua antes de ser impulsada al *Lago* es el **sector C**, además de ser objeto de estudio del presente trabajo final de máster. Se trata de una laguna somera naturalizada de calado máximo 0,8 metros que ocupa una superficie aproximada de 8,56 hectáreas (Vallés et al., 2018), de las cuales aproximadamente 0,9 ha pertenecen a dos islas destinadas a la nidificación y descanso de las aves.

Aquí se busca el tratamiento final de las aguas procedentes del Sector B, a la vez que se intenta favorecer la integración global del *Tancat* como hábitat de especies autóctonas, tanto de flora como de fauna, típicas en las zonas lacustres con buena calidad de agua, que desde hace muchos años estaba muy mermada o incluso había desaparecido (Guillem Avivar, 2016). La distribución de la vegetación es heterogénea, con vegetación macrófita diversa, tanto emergente (orillas de la laguna e islas) como sumergida.

Durante el proyecto LIFE ALBUFERA se trabajó con vegetación helófito, principalmente carrizo (*Phragmites australis*), enea (*Typha latifolia*), lirios (*Iris pseudacorus*), juncos (*Scirpus holoschoenus*, *Scirpus maritimus*, *Scirpus tarbernaemontani*) y masiega (*Cladium mariscus*) y también con vegetación sumergida como la cola de zorro o pinito de agua (*Ceratophyllum demersum*), fontanera (*Myriophyllum spicatum*), espiga de agua (*Potamogeton pectinatus*), hierba de estanque (*Potamogeton nodosus*).

La mejora de la cobertura vegetal sumergida tiene diversas finalidades como la de crear hábitat para especies autóctonas como el fartet (*Aphanius iberus*) y samaruc (*Valencia*

*hispanica*) o la gambeta (*Dugastella valentina*) y alimento para aves como la Focha (*Fulica atra*). Además, contribuye a una mayor reducción de nutrientes en el agua, limita el crecimiento de fitoplancton, enriquece el agua de oxígeno y aumenta el banco de semillas que posteriormente pueden ser exportadas al lago de l'Albufera para su potencial colonización (Guillem Avivar, 2016).

## 7.2. CALIDAD DEL AGUA

Dependiendo del origen del agua que vaya a ser tratada en el humedal, esta presentará diferencias en los resultados de parámetros representativos de los indicadores de calidad fisicoquímicos que habitualmente son sometidos a evaluación y seguimiento según las directrices de la DMA. Como ya ha sido mencionado en el anterior punto, en el TM se tiene la posibilidad de tratar aguas de dos procedencias distintas: del mismo lago o de la EDAR Albufera Sur (Figura 18).



Figura 18. Ubicación de la EDAR Albufera sur respecto del TM y del lago de la Albufera (Fuente: elaboración propia).

La siguiente Tabla 2 muestra los valores medios, máximos y mínimos obtenidos durante el proyecto LIFE ALBUFERA, sobre la composición del **agua influente y efluente** del TM. Cabe destacar que **estos resultados son representativos del tipo de agua que durante ese periodo se trataba, diferentes en la actualidad, no obstante, permiten hacerse una idea de la magnitud de los valores.**

Tabla 2. Valores medios, mínimos y máximos del agua a la entrada y a la salida (Fuente: (Vallés et al., 2018))

Variable	ENTRADA <sup>1</sup>			SALIDA <sup>2</sup>		
	Media	Mínimo	Máximo	Media	Mínimo	Máximo
<b>Conductividad eléctrica (µS/cm)</b>	2181	606	3790	2866	1759	4690
<b>Salinidad (g/L)</b>	1.0	0.0	1.9	1.4	0.7	2.5
<b>Temperatura (°C)</b>	19.0	6.2	30.8	18.5	6.1	31.0
<b>pH</b>	7.9	6.9	8.9	7.7	7.1	8.3
<b>OD (mg/L)</b>	8.9	1.8	16.5	6.7	1.6	16.4
<b>%OD sat</b>	87%	25%	174%	69%	21%	222%
<b>N Total (mg N/L)</b>	3.84	1.39	14.15	1.73	0.10	3.74
<b>Amonio (mg N/L)</b>	0.349	0.029	2.450	0.316	0.006	2.140
<b>Nitritos (mg N/L)</b>	0.144	0.005	5.760	0.033	0.005	1.010
<b>Nitratos (mg N/L)</b>	1.6	01	11.70	0.32	0.10	1.96
<b>P Total (mg P/L)</b>	0.268	0.08	0.835	0.147	0.037	0.522
<b>Fosfatos (mg P/L)</b>	0.033	0.005	0.285	0.006	0.005	0.035

<sup>1</sup> Los autores indican que se trata de una composición media obtenida a partir de las entradas de las aguas eutróficas del lago en los humedales en el *Tancat de la Pipa* y el *Tancat de Milia*.

<sup>2</sup> Los autores indican que se trata de una composición media obtenida a partir de las salidas de las aguas en los 3 humedales construidos: *Tancat de la Pipa*, *Tancat de la Illa* y el *Tancat de Milia*.

---

## CAPITULO III: OBJETIVOS

El presente trabajo final de máster tiene como **objetivo principal** la **evaluación del estado actual de saturación en fósforo del sedimento del *Tancat de Milia***, pasados 10 años desde la que fuera su construcción. Para ello se analiza cómo actúa la transferencia entre los sedimentos y la columna de agua. De esta forma se podrían plantear acciones preventivas o correctivas, de ser necesarias, que permitan continuar con la labor de tratamiento de afino adecuado del agua residual proveniente de la EDAR Albufera sur que se procesa en el *tancat*. A fin de alcanzar este objetivo, se desarrollan los siguientes trabajos:

- Evolución temporal de las concentraciones de fosfatos y fósforo total.
- Evaluación de flujos de fosfatos y fósforo total, entre el sedimento y el agua.
- Isotermas de adsorción.

Además del objetivo principal, a lo largo del período de trabajo, se han planteado otros **objetivos complementarios**:

- Caracterización del contenido de humedad, materia orgánica y fósforo total del sedimento.
- Evolución temporal de las concentraciones de nitrógeno total, amonio, nitritos y nitratos. Evaluación de los flujos de estos compuestos nitrogenados.
- Ensayos de desorción.

El esquema de trabajo, o cronograma que se ha seguido, ha sido:

- Muestreo de sedimento en puntos representativos del tancat.
- Caracterización fisicoquímica del sedimento y del agua de los diferentes puntos.
- Ensayo en laboratorio de los flujos de nutrientes.
- Ensayo Jar-Test para determinar el modelo de isoterma de adsorción adecuado.
- Ensayos de desorción.
- Cálculo y análisis de los resultados.

## CAPITULO IV: MATERIAL Y MÉTODOS

En esta parte del trabajo, se va a proceder a la descripción de las **metodologías empleadas**, y para facilitar la comprensión se ha creído conveniente dividir los siguientes **puntos**:

- **Muestreo**: en el que se describe exclusivamente el día en el que se realizó la extracción de todas las muestras.
- **Desarrollo del ensayo experimental**: se explica todo el periodo de ensayo en el orden cronológico seguido. Es por esto por lo que a su vez se han descrito por separado las metodologías empleadas en: los ensayos de flujos de nutrientes, las isotermas de adsorción y los ensayos de desorción.
- **Determinaciones analíticas**: se detallan de una vez todas las metodologías de análisis en el laboratorio, independientemente de la parte del ensayo en la que se hayan empleado.

### 1. MUESTREO

---

Como ya se mencionara al inicio del capítulo II del presente trabajo, el espacio objeto de estudio corresponde al sector C del Tancat de Mília. La obtención de las muestras de sedimento se realizó en tres puntos distintos de dicho sector, por duplicado en cada uno de ellos. La localización de los puntos, así como la nomenclatura empleada para su identificación, se muestra en la Figura 19 a continuación:



Figura 19. Localización concreta de los puntos de muestreo en el sector C del Tancat de Mília. (Fuente: elaboración propia)

En cada punto de muestreo, paralelamente a la extracción de sedimento para el ensayo, se realizaron mediciones de: calado de la columna de agua en metros (m), oxígeno disuelto (OD) en miligramos por litro (mg/L), porcentaje de saturación del oxígeno disuelto (%), temperatura en grados centígrados (°C), conductividad eléctrica (CE) en mili Siemens por centímetro (mS/cm) y pH.

Para obtener los datos de profundidad o calado se empleó una vara de nivel con cinta métrica acoplada.

Por lo que respecta a los datos de OD, saturación del O<sub>2</sub>, pH y CE, fueron medidos tanto durante el muestreo como durante el ensayo experimental con sonda multiparamétrica tipo WTW Multi 340i.

Las muestras de sedimento para la evaluación de los flujos de nutrientes se tomaron por duplicado en cada punto de muestreo, 6 muestras en total, mediante tubos de material plástico tipo PVC, de 6 cm de diámetro. Los mismos tubos se emplearon como si de una barrena se tratara y se clavaron en la solera del humedal hasta obtener una muestra de unos

10-15 centímetros de espesor de sedimento, una vez tomada la muestra se desechó el agua sobrenadante y se procedió a cerrar la base de los tubos con sus respectivos tapones, y se reforzó la base con cinta de tipo americana. Se transportaron de vuelta hasta el laboratorio en posición vertical.

Además de las 6 muestras anteriores mencionadas, se tomaron 2 muestras más de sedimento superficial en cada punto (0-10 centímetros), que se destinaron a los ensayos de isotermas de adsorción y desorción, y a la determinación de la humedad, sólidos volátiles y fósforo total del sedimento. A tal efecto, fue seguido el mismo proceso de extracción, aunque la muestra fue almacenada en bolsas del tipo congelación, y transportada en nevera hasta el laboratorio.

Por último, también se tomaron muestras de agua en diferentes puntos del *Tancat*, próximos a la zona de extracción de las muestras, que posteriormente se analizaron en el laboratorio, y se emplearon en la primera parte del trabajo, para adicionarla filtrada a algunos de los tubos una vez colocados correctamente en el laboratorio, con el objetivo de reproducir al máximo posible las condiciones que se dan en el humedal.

## **2. DESARROLLO DEL ENSAYO EXPERIMENTAL**

---

### **2.1. ENSAYOS DE FLUJOS DE NUTRIENTES**

---

En el presente TFM se realiza una evaluación *ex situ* de los flujos de nutrientes entre el sedimento y la columna de agua en condiciones aerobias.

El periodo de trabajo fue dividido en dos subperiodos, denominados como "fase 1" y "fase 2", y cuyas diferencias se explicarán en las próximas líneas. El material a evaluar son las muestras de sedimento y agua obtenidas por duplicado en cada punto el día del muestreo, 6 réplicas en total, que siguen la siguiente nomenclatura (Tabla 3):

Tabla 3. Nomenclatura para la identificación de las muestras.

Punto de muestreo	Identificación réplica	Descripción
1	1A	El agua de reposición es agua del Tancat filtrada
	1B	El agua de reposición es agua de la red declarada
2	2A	El agua de reposición es agua del Tancat filtrada
	2B	El agua de reposición es agua de la red declarada
3	3A	El agua de reposición es agua del Tancat filtrada
	3B	El agua de reposición es agua de la red declarada

### 2.1.1. MATERIAL

- Tubos de PVC de 6 centímetros de diámetro.
- Soportes con plataforma metálica.
- Probeta vidrio 50 mL.
- Vaso de precipitados de vidrio de tipo PYREX de 1L de capacidad.
- Micropipeta automática de 5 y 10 mL.
- Puntas para micropipeta automática.
- Agua del grifo declarada.
- Frascos recoge muestras de 50 mL, de material plástico.
- Sistema de filtración por vacío.
- Filtros de 0,45 $\mu$ m.

## 2.1.2. METODOLOGÍA

Tras el muestreo, una vez en el laboratorio, los tubos contenedores de las muestras se posicionaron en serie, siguiendo la nomenclatura adoptada en la Tabla 3, sobre soportes de plataforma metálica con abrazaderas de anillo para evitar el volcado de las columnas. En la Fotografía 1 se puede observar con mayor detalle el resultado del montaje experimental para dos de los testigos del punto de muestreo número 3.

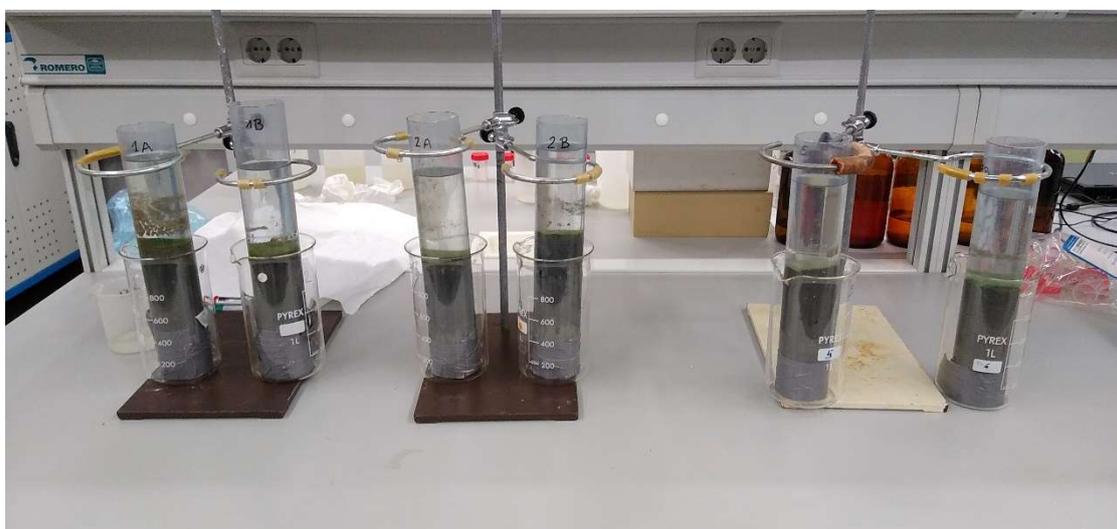


Fotografía 1. Detalle del montaje experimental (réplica 3A a la izquierda y 3B a la derecha).

En el **primer período o fase 1**, tras el montaje de los testigos, se extrajo el agua sobrenadante de todos ellos y se repuso, por un lado, las réplicas "A" de cada punto de muestreo con 300 mL de agua filtrada (Fotografía 2) del lago, y por otro las "B" con 300 mL de agua potable declorada. Para evitar que el crecimiento superficial de *perifiton* que se inició poco tiempo después del montaje (Fotografía 3) aumentara, interfiriendo así en los resultados sobre el estado del sedimento, se procedió con precaución a cubrir los tubos con papel de aluminio para así impedir la fotosíntesis por la incidencia de la luz sobre las columnas.



Fotografía 2. Sistema de filtración al vacío de las muestras.



Fotografía 3. Crecimiento de algas en la superficie del sedimento dentro de las columnas.

Cada tres días se procedía a la medición de los parámetros fisicoquímicos: CE, pH, OD, saturación OD y temperatura; después se extraía un volumen suficiente de muestra para realizar las determinaciones analíticas del fósforo soluble ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), fósforo total ( $\text{P}_T$ ), amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) y nitrógeno total ( $\text{N}_T$ ); la metodología seguida para realizar estos análisis químicos se detalla más adelante en el punto 3 dentro de este capítulo de material y métodos. Los compuestos nitrogenados se determinaban en días alternativos de extracción de muestra. El volumen que era extraído para análisis era repuesto en la misma cantidad.

Transcurridas cinco semanas, y tras haberse alcanzado un estado estacionario, se procedió a evaluar una **segunda etapa o fase 2**. La diferencia con la primera etapa radica en que, en la preparación de la fase 2, se extrajo todo el volumen de agua remanente en los testigos y se repusieron todos con 250 mL de agua del grifo declorada. La metodología de extracción de muestras, mediciones de parámetros fisicoquímicos y analíticas fue la misma que la empleada durante la fase 1.

### 2.1.3. CÁLCULOS

---

Los **flujos de nutrientes**, expresados como masa por unidad de superficie y tiempo ( $\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$ ), se calculan aplicando un **balance de materia sobre la columna de agua**, teniendo en cuenta las variaciones en la concentración y volumen entre una medición y la siguiente, y los volúmenes extraídos y repuestos y sus concentraciones.

El **primer cálculo** consiste en obtener la masa (en mg) del compuesto liberado (S) desde el sedimento hacia la columna de agua. El resultado obtenido por fotometría<sup>1</sup> da la concentración instantánea en la columna de agua para un momento determinado, por lo que este dato no sirve como resultado, ya que el volumen de la columna puede variar por diferentes motivos: evaporación, filtraciones, la propia extracción de la muestra, etc.

La concentración (en mg/L) de un soluto o compuesto en la columna de agua en un instante dado, multiplicada por el volumen (en L) que ocupa dicha columna de agua en ese momento, da como resultado la **masa del soluto (M<sub>S</sub>) instantánea**:

$$M_S(\text{mg}) = [S] \left( \frac{\text{mg S}}{\text{L}} \right) * V_a (\text{L})$$

Donde:

[S] (mg S / L): concentración del soluto medida por fotometría.

---

<sup>1</sup> La concentración de los compuestos químicos se obtiene mediante fotometría, la descripción de la metodología correspondiente a cada uno se puede consultar en el **punto 3**.

$V_a$  (L): volumen de agua existente en la columna sobre el sedimento, o extraído de la muestra, o introducido en reposición.

Con este dato de partida, en el **segundo cálculo** se procede a calcular la **masa de compuesto que ha sido extraída para análisis**, que se obtiene una vez conocida la  $M_s$  (en mg/L) y también conocido el volumen de muestra extraída (en L), multiplicando estos dos valores (volumen por concentración).

La **masa que ha sido introducida en el agua de reposición de la muestra** es el objetivo del **tercer cálculo**: analizada el agua de reposición por fotometría<sup>1</sup> y, por tanto, conocida la masa de compuesto o soluto que esta contiene (en mg), este valor se multiplica por el volumen (en L) de agua introducido en reposición.

Con todos estos *inputs* calculados, se procede a construir la ecuación del **balance de masa** para obtener la **masa de soluto fluida** después de extraer muestra y reponer el volumen correspondiente:

$$M_f = (M_{S(i+1)} - M_{S(i)}) + M_e - M_r$$

Donde (todas las variables en mg):

$M_f$ : masa de soluto fluida después de extraer muestra y reponer con agua de red.

$M_{S(i+1)}$ : masa de soluto en la columna en el instante actual (i+1).

$M_{S(i)}$ : masa de soluto en la columna en el instante anterior (i).

$M_e$ : masa de soluto extraída en la muestra.

$M_r$ : masa de soluto introducida en el agua de reposición.

---

<sup>1</sup> La concentración de los compuestos químicos se obtiene mediante fotometría, la descripción de la metodología correspondiente a cada uno se puede consultar en el **punto 3**.

Una vez realizado el balance de materia, los **flujos puntuales** (en mg/m<sup>2</sup>/día) de los compuestos se evalúan a través de las variaciones puntuales obtenidas entre una medición y la siguiente:

$$F_s = M_f / A / \Delta t$$

Donde:

$M_f$  (mg): masa del soluto después de extraer muestra y reponer con agua de red.

$A$  (m<sup>2</sup>): sección del tubo utilizado en el ensayo.

$\Delta t$  (día): incremento de tiempo transcurrido entre un análisis y el siguiente.

Además, los **flujos también han sido evaluados de forma acumulativa**, es decir, se han ido sumando las masas liberadas en los distintos periodos para tener un valor final neto del soluto fluido desde (+) o hacia (-) el sedimento, a éstos se hace referencia como flujos acumulados.

## **2.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN**

---

Para evaluar la capacidad máxima de adsorción de los fosfatos sobre el sedimento, se llevaron a cabo experimentos Jar-Test de tipo "batch" donde toda la cantidad de muestra es introducida en el sistema al inicio de la determinación, y se obtiene el dato final transcurridas 24 horas, una vez se ha alcanzado el equilibrio.

### **2.2.1. MATERIAL**

---

- Tamiz CISA® 0.063-0.83mm
- Equipo jar-test JLT6, Velp® Científica.
- Balanza de precisión.
- Vasos de precipitados de vidrio, de 1L de capacidad.

- Agua desionizada.
- Agua del grifo.
- Probetas de 50 y 2000 mL.
- Micropipeta automática
- Disolución madre concentrada de fósforo (32.000 mg P / L).
- Disolución de fósforo (3200 mg P / L).
- Sistema de filtración por vacío (membrana de 0,45 $\mu$ m).

### **2.2.2. METODOLOGÍA**

---

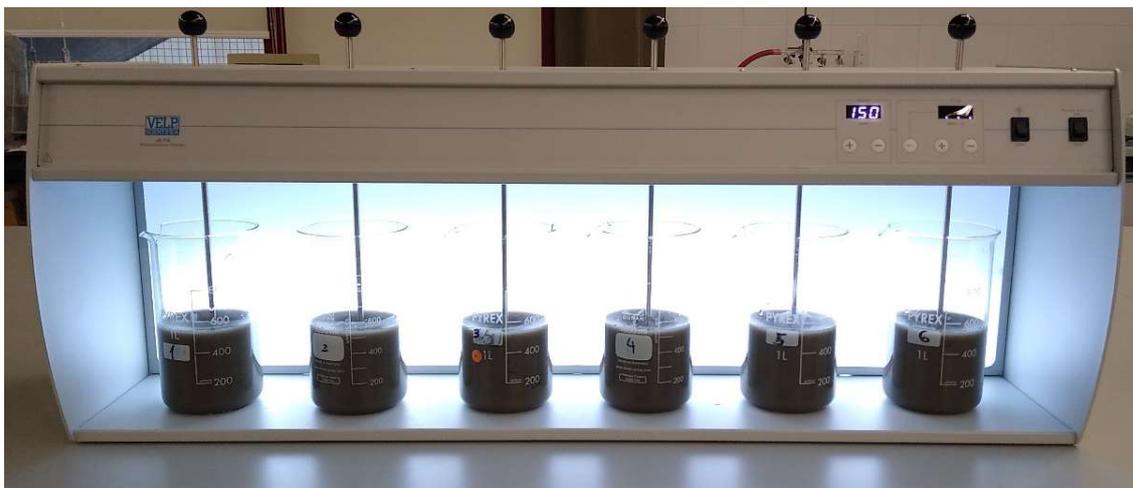
El primer paso consistió en que todas las muestras de sedimento destinadas a este ensayo fueron acondicionadas de tal forma que se deshidrataron y molturaron hasta una granulometría que permitiese pasar un tamiz de tipo CISA® con tamaño de luz de 0.063-0.83mm (Fotografía 4).



**Fotografía 4.** Muestra deshidratada, triturada y tamizada.

A continuación, el procedimiento consistió en mezclar en una serie de 6 vasos de precipitado de 1 litro (Fotografía 5), diferentes volúmenes conocidos de agua de la red mezclada con diversos volúmenes también conocidos y de solución concentrada de fósforo (3200 mg P / L), a partir de esta disolución se determinó la concentración inicial ( $C_i$ )<sup>1</sup>. Estos volúmenes y concentraciones se estimaron previamente, conocida la concentración en fosfatos de la disolución concentrada y del agua de la red, para un volumen final de 500 mL, e intentando cubrir un rango amplio de concentraciones iniciales de fósforo.

Una vez determinada la  $C_i$ , se añadió a cada vaso una masa del sedimento a evaluar de 15 gramos medidos en balanza de precisión, e igual para todos los puntos de ensayo. Todos los vasos se sometieron a agitación (1 minuto a 150 revoluciones por minuto, rpm) y se midieron los parámetros fisicoquímicos (pH, CE y temperatura). Una vez medidos estos, se dio inicio al ensayo principal que consistió en dejar las muestras en agitación continua durante 24 horas a 150 rpm en un equipo Jar-test JLT6, Velp® Scientifica.



Fotografía 5. Detalle del montaje experimental del ensayo Jar-Test.

El tiempo de 24 horas se justifica teniendo en cuenta trabajos del grupo anteriores (Naranjo, 2017), donde el tiempo de equilibrio, correspondiente al tiempo que se tarda en alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción, se determinó experimentalmente, resultando que en 24 horas la relación  $C/C_i$  es muy baja y apenas varía si se mantiene más tiempo.

<sup>1</sup> Ver metodología de análisis de fosfatos en el punto 3.2.

Transcurridas las 24 horas, se retiraron los vasos de precipitado y se realizan las mediciones de los parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad y temperatura). Finalmente, a través de filtro de 0.45µm se filtra una cantidad de muestra aproximada de 50 mL, y se analiza la concentración de fosfatos siguiendo la misma metodología que para la concentración inicial. Este nuevo dato de concentración al final del ensayo se denominará concentración en el equilibrio, o  $C_e$ .

### 2.2.3. CÁLCULOS

---

La cantidad de fosfato adsorbido por unidad de masa de sedimento ( $q_e$ ), una vez determinadas la  $C_i$  y la  $C_e$ , se calculó tras aplicar un balance de materia, conociendo también la cantidad de adsorbente introducido ( $m$ ) y el volumen de disolución ( $V_d$ ), según:

$$q_e = (C_i - C_e) \cdot \frac{V_d}{m}$$

Donde:

$q_e$  (mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> / g): fosfato adsorbido por unidad de masa de sedimento.

$C_i$  (mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> / L): Concentración inicial del soluto en la fase líquida.

$C_e$  (mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> / L): Concentración en equilibrio del soluto en la fase líquida.

$V_d$  (L): Volumen de la solución.

$m$  (g): masa del material adsorbente.

Los datos obtenidos de  $q_e$  a partir del anterior cálculo se analizaron empleando los modelos de Langmuir y Freundlich<sup>1</sup>. El objetivo fue obtener los parámetros característicos de cada uno de los modelos, a saber: la capacidad máxima de adsorción ( $q_{max}$ ) y la constante de Langmuir ( $b$ ) por un lado, y la constante de Freundlich ( $K_f$ ) y  $n$ , por otro lado. Los estadísticos empleados en el análisis de los datos obtenidos, realizado en Excel®, han sido el coeficiente de determinación  $R^2$ , la raíz del error cuadrático medio (RECM) y el porcentaje relativo del error cuadrático medio (%RECM). Para obtener los parámetros mencionados inicialmente se

---

<sup>1</sup> Ver punto 3.3.

empleó el algoritmo *GRG Non linear* de la herramienta SOLVER de Excel®, teniendo como función objetivo minimizar el RECM.

### 2.3. ENSAYOS DE DESORCIÓN

El objeto de este ensayo es evaluar la reversibilidad de la adsorción, en otras palabras, estimar el fósforo en forma soluble que se puede liberar desde el sedimento hacia la columna de agua. El fósforo soluble puede tener su origen en el uso de fertilizantes, detergentes, o de la descomposición del propio suelo. Se trata de una forma del fósforo muy móvil, que puede ser extraída fácilmente, y que por tanto en un sistema natural cuyo sedimento se encuentre saturado de este compuesto, quedaría disponible para su captura o adquisición por parte de los productores primarios que allí existan, debido a procesos como la resuspensión, pudiendo promover o magnificar procesos de eutrofización.

Este ensayo se basa en analizar el contenido en fosfatos, una vez más según metodología explicada en el punto 3.2 del presente capítulo, del filtrado resultante de haber tenido en agitación durante 24 horas, a temperatura ambiente, la mezcla de una serie de masas de sedimento de cada punto de muestreo con 50 mL de agua proveniente de la red (Tabla 4).

Tabla 4. Pesos de referencia tomados para los ensayos de desorción en cada punto de muestreo.

Masa sedimento teórica (g)
0.25
0.5
1
1.5
2
3

### **2.3.1. MATERIAL**

---

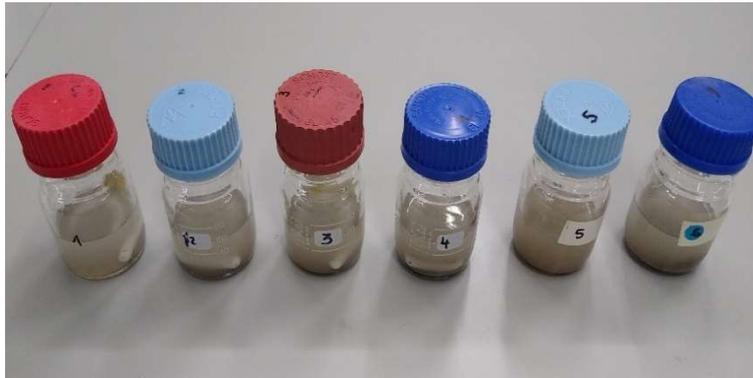
- Botellas de vidrio tipo Pyrex de 50 mL.
- Probeta 50 mL.
- Agitadores magnéticos.
- Plataforma de agitación.
- Balanza de precisión.
- Vidrio de reloj.
- Cuchara.

### **2.3.2. METODOLOGÍA**

---

6 botellas de vidrio de tipo pírex se prepararon, correctamente referenciadas a cada muestra, limpias, secas y con un agitador magnético ya introducido. Sobre un vidrio de reloj se pesó el sedimento, intentando aproximar las masas a las referencias en la Tabla 4. A continuación, se introdujo con cuidado el sedimento dentro de la botella correspondiente. El agua de red medida en probeta de 50 mL, se vertió dentro de cada recipiente, y se cerraron bien las botellas.

Con las muestras ya preparadas tal y como se observa en la Fotografía 6, se posicionaron adecuadamente sobre una plataforma de agitación (Fotografía 7). El tiempo de agitación fue de 24 horas, paralelo al ensayo de las isotermas. Transcurrido el tiempo, se detuvo la agitación y se procedió al filtrado y análisis de cada una de las muestras según el procedimiento descrito para los fosfatos ya mencionado.



Fotografía 6. Detalle de las botellas tipo Pyrex preparadas para el ensayo de desorción (1).



Fotografía 7. Detalle de las botellas tipo Pyrex preparadas para el ensayo de desorción (2).

### 2.3.3. CÁLCULOS

El fósforo desorbido se calculó como la masa de fósforo (en miligramos) liberada por cada kilogramo de sedimento, a partir de la concentración de fosfatos obtenida mediante determinación analítica que se explica más adelante. Esta masa de P liberada por kg de sedimento se relacionó con la concentración de sedimento seco (SS) preparado en cada disolución (en g/L).

---

### **3. DETERMINACIONES ANALÍTICAS**

---

En este punto se realiza la descripción de la metodología de análisis de los diferentes compuestos objetivo de estudio, en el laboratorio, así como de la caracterización de la humedad en el sedimento. Cabe remarcar brevemente que estos procedimientos han sido seguidos de igual forma para analizar los compuestos, independientemente de la parte del presente TFM de que se tratase (flujos, isoterma, desorción).

#### **3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA HUMEDAD DEL SEDIMENTO**

---

Este análisis fue realizado de forma análoga a la metodología indicada en la norma UNE-EN ISO 17892-1:2014 (AENOR, 2015).

##### **3.1.1. MATERIAL**

---

- Estufa de desecación, entre 105-110 °C.
- Cápsulas de porcelana aptas para estufa de desecación y mufla.
- Balanza de precisión.
- Mufla para calcinación.
- Campana de desecación.

##### **3.1.2. METODOLOGÍA**

---

Inicialmente se extrajo la muestra de la nevera para su atemperado y homogeneización, así como el etiquetado de las cápsulas de porcelana con la correspondiente identificación. En lo referente a la masa de sedimento a utilizar, por la granulometría de la muestra, su disponibilidad y siguiendo lo indicado en el método de referencia, se estableció en aproximadamente 20-25 gramos.

A continuación, se colocaron de una en una las muestras húmedas en cada cápsula referenciada, limpia y seca, y de masa conocida ( $m_c$ ), y se determinó su masa total ( $m_1$ ). Una vez la muestra estuvo preparada y los pesos registrados, se introdujeron en estufa de desecación a 105°C hasta llegar a masa constante. Masa constante implica que el cambio de masa es inferior al 0,1%, y el tiempo que tarde en ser alcanzada dependerá del tipo de suelo y su composición. En el caso que nos ocupa, las muestras se mantuvieron durante 24h aproximadamente. Transcurrido el tiempo de secado, se extrajeron las cápsulas de la estufa y, tras atemperado en campana desecadora, se procedió a registrar el nuevo peso ( $m_2$ ) que corresponde a la masa de la cápsula más la masa de la muestra seca.

Una vez finalizada la primera etapa de determinación de la humedad, las muestras se llevaron a la mufla, tipo de horno específico que se emplea en el laboratorio para la calcinación de muestras. El programa de calcinación consistió en someter a las muestras a 550 ° C durante 1 hora. Finalizado el proceso de calcinación, y tras extraer las muestras calcinadas a campana desecadora, una vez frías se pesan en la balanza analítica ( $m_3$ ).

### 3.1.3. CÁLCULOS

---

El **contenido en agua o porcentaje de humedad (%W)** hace referencia a la cantidad de agua que contiene una muestra, en una cantidad de masa determinada. Responde a la siguiente ecuación, aunque también se puede calcular como la diferencia entre el 100% y el porcentaje de sólidos totales (ST):

$$\%W = \frac{m_h - m_s}{m_h} * 100$$

Donde:

%W: porcentaje de humedad de la muestra

$m_h$ : masa de la muestra húmeda, en gramos

$m_s$ : masa de la muestra seca, en gramos

Por otro lado, los **sólidos totales (ST)** son la muestra seca, es decir, los sólidos que quedan como residuo después de evaporar el agua a 105 ° C hasta masa constante. Se calculan como sigue:

$$ST = m_2 - m_c$$

Donde:

$m_2$ : masa de la cápsula conteniendo la muestra seca, en gramos

$m_c$ : masa de la cápsula limpia y seca, en gramos

Los **sólidos volátiles (SV)**, también llamados fracción volátil, son asimilables al contenido en materia orgánica y carbonato cálcico de la muestra, y se calculan como la diferencia de masa entre la muestra sometida a calcinación en mufla y la muestra seca. Los **sólidos no volátiles (SNV)** se calculan como la diferencia entre ST y SV.

A continuación, en la Tabla 5 se describe la nomenclatura adoptada para cada variable, su descripción y la formulación de cálculo empleada, en cada una de las 6 muestras.

**Tabla 5.** Resumen de las variables y formulación en el cálculo del contenido en agua de las muestras.

Variable	Descripción	Unidades	Ecuación
$m_c$	Masa de la cápsula vacía	g	-
$m_1$	Masa de la cápsula más la muestra húmeda	g	-
$m_2$	Masa de la cápsula más la muestra seca	g	-
$m_3$	Masa de la cápsula más la muestra calcinada	g	-
$m_h$	Muestra húmeda	g	$m_1 - m_c$
ST o $m_s$	Sólidos Totales o muestra seca	g	$m_2 - m_c$
SV	Sólidos volátiles	g	$m_2 - m_3$
SNV	Sólidos no volátiles	g	ST - SV

---

Variable	Descripción	Unidades	Ecuación
%ST	Porcentaje ST	%	$(ST / m_h) * 100$
%SV	Porcentaje SV	%	$(SV / ST) * 100$
%SNV	Porcentaje SNV	%	$(SNV / ST) * 100$
W	Contenido en agua	g	$m_h - ST$
%W	Porcentaje de humedad de la muestra	%	$100 - \%ST$

---

El análisis de los datos obtenidos entre las dos réplicas ha consistido en el cálculo de la media o promedio, que devuelve una medida de la tendencia central, y de la desviación estándar, que es la medida de la dispersión de los valores respecto a su media.

## 3.2. ANÁLISIS DE FOSFATOS

---

Como base de partida, al tratarse de muestras tomadas en un entorno natural, por experiencias anteriores del equipo de trabajo, no se esperan concentraciones demasiado elevadas, por lo que se duplica la cantidad de esta y, por tanto, de reactivos a emplear. Durante la preparación de la muestra, se ha de tener en cuenta si esta está turbia, y si es así se debe filtrar, ya que podría interferir en la lectura del fotómetro (Supelco, 2021b).

La metodología de análisis es análoga a EPA 365.2+3, APHA 4500-PE y DIN EN ISO 6878.

### 3.2.1. MATERIAL

---

- Tubos de ensayo roscados de vidrio.
- Gradilla metálica para tubos de ensayo.
- Micropipeta automática de 5mL y puntas.

- Test fosfatos (o-fosfatos) Spectroquant® 114848, método fotométrico (PMB 0.01 – 5 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - P / L).
- Fotómetro Spectroquant® Nova 60.

### **3.2.2. METODOLOGÍA**

---

El procedimiento seguido:

- Etiquetado de los tubos con el correspondiente número de muestra.
- Se añaden 10mL de muestra a un tubo de ensayo.
- Se añaden 10 gotas del reactivo PO<sub>4</sub>-1 del Test fosfatos (o-fosfatos) Spectroquant® 114848, y se mezcla por inversión.
- Se añaden dos microcucharas del reactivo PO<sub>4</sub>-2 del Test fosfatos (o-fosfatos) Spectroquant® 114848, se cierra bien el tubo, y se agita vigorosamente hasta la disolución completa del reactivo.
- Tiempo de reacción 5 minutos, después se lee la muestra en el fotómetro, con el método de referencia correspondiente a fosfatos introducido.

En este caso, los iones ortofosfato que puedan estar presentes en las muestras reaccionan con los iones molibdato, a ácido molibdofosfórico. Este, con ácido ascórbico, se reduce a azul de fosfomolibdeno o PMB, que se determina fotométricamente.

### **3.3. ANÁLISIS DE FÓSFORO TOTAL (PT)**

---

En las determinaciones fotométricas por lo general se determinan solamente iones libres. En aguas residuales y en otras matrices, los compuestos también se presentan unidos en forma de complejos con otros elementos, es por ello por lo que, para determinar el contenido total de fósforo, es decir, también la parte unida en forma de complejo es necesaria una disgregación al preparar la muestra. Por este motivo también, no se procede a la filtración de esta.

La determinación del contenido en fósforo total se realiza en dos fases diferentes:

1. Se realiza la digestión de las muestras, este paso transformará los diferentes compuestos fosforados en ion libre ortofosfato.
2. Una vez realizada la digestión, los iones ortofosfato resultantes se cuantifican mediante fotometría, siguiendo la metodología que se explica en el punto anterior.

La metodología para llevar a cabo las reacciones del Test fosfatos (o-fosfatos) Spectroquant® 114848, es análoga a EPA 365.2+3, APHA 4500-PE y DIN EN ISO 6878.

### **3.3.1. MATERIAL**

---

- Tubos de ensayo roscados de vidrio.
- Gradilla metálica para tubos de ensayo.
- Micropipeta automática de 5mL y puntas.
- Test Crack Set 10 para disgregación de plomo, cadmio, hierro, cobre, níquel, fósforo (total) y cinc Spectroquant® 114687.
- Test fosfatos (o-fosfatos) Spectroquant® 114848, método fotométrico (PMB 0.01 – 5 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - P / L).
- Fotómetro Spectroquant® Nova 60.
- Termorreactor Spectroquant® TR 420.

### **3.3.2. METODOLOGÍA**

---

Tal y como se indicaba al inicio de este punto, esta determinación se divide en dos partes: digestión y análisis de fosfatos.

En la **primera parte** los complejos de compuestos fosforados se destruyen por disgregación con ácido sulfúrico y peroxodisulfato, y se transforman en ortofosfatos (Supelco, 2020a). El procedimiento:

- Etiquetado de los tubos con el correspondiente número de muestra.
- Con la micropipeta automática se toman 10 mL de muestra y se introducen en un tubo de ensayo.
- Se introduce una gota del reactivo R-1 del Crack Set 10, se cierra, y se mezcla por inversión.
- Se añade una dosis del reactivo R-2 del Crack Set 10, se cierra adecuadamente y se mezcla por agitación hasta su completa disolución.
- Llegados a este punto, los tubos se introducen en el Termorreactor Spectroquant® TR 420 durante 1 hora a 120 °C. Extraer y dejar enfriar a temperatura ambiente.
- Después de haberse enfriado los tubos, añadir 3 gotas del reactivo R-3, cerrar y mezclar por inversión.

Una vez finalizado el primer paso o fase de análisis, se puede continuar directamente con la **segunda parte**, realizar una **determinación de fosfatos** tal y como se explicó en el punto anterior.

### **3.3.3. FÓSFORO TOTAL EN EL SEDIMENTO**

---

El análisis del fósforo total presente en el sedimento sigue el mismo procedimiento de digestión y análisis que se ha descrito en líneas anteriores, salvo que, al tratarse este de una matriz sólida, la preparación de la muestra requiere de la disolución o mezcla de esta con agua desionizada para proporcionar un medio o vector que contenga el compuesto a evaluar, en este caso el fósforo, y así tener la posibilidad de analizarlo mediante la misma técnica de espectrofotometría.

---

### **3.4. ANÁLISIS DEL NITRÓGENO AMONIACAL**

---

El nitrógeno amónico ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) se puede presentar parte en forma de iones amonio y otra parte en forma de amoníaco. Entre ambas formas existe un equilibrio dependiente del pH. En solución fuertemente alcalina, en la que prácticamente sólo existe amoníaco, tiene lugar con un agente clorante una transformación en monocloramina. Esta forma con timol un derivado azul de indofenol que se determina fotométricamente (Supelco, 2021a).

El procedimiento es análogo a EPA 350.1, APHA 4500-NH<sub>3</sub> F, ISO 7150-1 y DIN 38406-5.

Al tratarse de muestras originarias de un entorno natural, la concentración de los compuestos objetivo de análisis puede resultar por debajo del límite de detección del método, en estos casos se duplica la cantidad de muestra a analizar de 5 a 10 mL, y también de los reactivos.

#### **3.4.1. MATERIAL**

---

- Tubos de ensayo roscados de vidrio.
- Gradilla metálica para tubos de ensayo.
- Micropipeta automática de 2 y 5mL y puntas.
- Test Amonio Spectroquant® 114752. Método fotométrico (0.010 - 3.00 mg/L  $\text{NH}_4\text{-N}$ )
- Fotómetro Spectroquant® Nova 60.

#### **3.4.2. METODOLOGÍA**

---

El procedimiento seguido:

- Etiquetado de los tubos con el correspondiente número de muestra.

- Con la micropipeta automática se toman 10 mL de muestra y se introducen en un tubo de ensayo.
- Con la micropipeta de 2mL, se añaden 1,2mL de reactivo NH<sub>4</sub>-1 del Test Amonio Spectroquant® 114752, en cada tubo de ensayo, se cierran y se mezclan por inversión.
- Acto seguido se añaden 2 microcucharas rasas del reactivo NH<sub>4</sub>-2 del Test Amonio Spectroquant® 114752, se cierran los tubos y se agitan hasta la disolución completa. Tiempo de reacción 1: 5 minutos en reposo.
- Transcurrido el tiempo de reacción 1, se añaden 8 gotas del reactivo NH<sub>4</sub>-3 del Test Amonio Spectroquant® 114752, se cierran y se mezclan por inversión. Tiempo de reacción 2: 5 minutos en reposo.
- Una vez transcurrido el tiempo de reacción número 2, se leen los resultados en el fotómetro.

Si las muestras contienen amonio, el color podría aparecer en color amarillo-verde a verde, en diferente intensidad dependiendo de la concentración.

### **3.5. ANÁLISIS DE NITRITOS**

---

El método seguido se basa en que, en solución ácida, los iones nitrito forman con el ácido sulfanílico una sal de diazonio que reacciona con el diclorhidrato de N-(1-naftil)-etilendiamina, dando como resultado un azocolorante violeta rojizo. Este colorante puede ser determinado por espectrofotometría de absorción molecular (Supelco, 2021c). Si la muestra tiene turbidez, se debe filtrar para así evitar interferencias en los datos.

El procedimiento es análogo a EPA 354.1, APHA 4500-NO<sub>2</sub>- B, DIN EN 26 777 y ISO 6777.

#### **3.5.1. MATERIAL**

---

- Tubos de ensayo roscados de vidrio.

- Gradilla metálica para tubos de ensayo.
- Micropipeta automática de 5 mL y puntas.
- Test Nitritos Spectroquant® 114776. Método fotométrico (0.002 - 1.00 mg/l NO<sub>2</sub>-N; 0.007 - 3.28 mg/l NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)
- Fotómetro Spectroquant® Nova 60.

### **3.5.2. METODOLOGÍA**

---

- Etiquetado de los tubos con el correspondiente número de muestra.
- Pipetear en un tubo de ensayo 5 mL de la muestra preparada.
- Del reactivo NO<sub>2</sub>-1 del Test Nitritos Spectroquant® 114776, adicionar una microcuchara rasa, cerrar el tubo y agitar intensamente hasta la completa disolución del reactivo.
- El tiempo de reacción es de 10 minutos. Posteriormente proceder a su lectura en el fotómetro.

## **3.6. ANÁLISIS DE NITRATOS**

---

Los iones nitrato presentes en la muestra, en contacto con ácido sulfúrico concentrado y con un derivado del ácido benzoico, forman un nitrocompuesto de color rojo que puede ser determinado por fotometría (Supelco, 2020b). Como en algunos de los métodos anteriores, si la muestra está visiblemente turbia se debe filtrar previamente al análisis para evitar falsos valores en las lecturas del fotómetro.

### **3.6.1. MATERIAL**

---

- Tubos de ensayo roscados de vidrio.

- Gradilla metálica para tubos de ensayo.
- Micropipetas automáticas de 2 y 5 mL y puntas.
- Test Nitratos Spectroquant® 114773, método fotométrico (0,2 – 20 mg NO<sub>3</sub>- N / L; 0,9 – 88,5 mg / L NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).
- Fotómetro Spectroquant® Nova 60.

### **3.6.2. METODOLOGÍA**

---

El procedimiento de análisis seguido es el que marca el método Test Nitratos Spectroquant® 114773 (Supelco, 2020b):

- Etiquetado de los tubos con el correspondiente número de muestra.
- Se introduce primero en el tubo de ensayo limpio y seco, una microcuchara rasa del reactivo NO<sub>3</sub>-1 del Test nitratos Spectroquant® 114773.
- Añadir 5 mL del reactivo NO<sub>3</sub>-2 del Test nitratos Spectroquant® 114773, cerrar muy bien y agitar durante 1 minuto hasta la completa disolución del reactivo.
- Con mucha precaución, se añaden 1,5 mL de muestra sobre las paredes del tubo, se cierra y se mezcla brevemente cogiendo el vial por la parte superior del tapón para evitar quemaduras.
- El tiempo de reacción es de 10 minutos. Una vez transcurrido, leer los viales en el fotómetro.

### **3.7. ANÁLISIS DE NITRÓGENO TOTAL (NT)**

---

Por el mismo motivo detallado en el método de análisis del PT, la determinación del nitrógeno total se realiza en dos pasos o fases.

---

### 3.7.1. MATERIAL

---

- Tubos de ensayo roscados de vidrio.
- Gradilla metálica para tubos de ensayo.
- Micropipeta automática de 2 y 5mL y puntas.
- Crack Set 20 para disgregación del nitrógeno total Spectroquant®.
- Test Nitratos Spectroquant® 114773, método fotométrico (0,2 – 20 mg NO<sub>3</sub> - N / L; 0,9 – 88,5 mg / L NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).
- Fotómetro Spectroquant® Nova 60.
- Termorreactor Spectroquant® TR 420.

### 3.7.2. METODOLOGÍA

---

Durante la **primera fase**, los compuestos orgánicos e inorgánicos de nitrógeno son transformados a nitratos (método de digestión de Koroleff) gracias a la adición de una agente oxidante y el tratamiento en Termorreactor Spectroquant® TR 420 (Supelco, 2019).

La disgregación es análoga al procedimiento DIN EN ISO 11905-1:

- Etiquetado de los tubos con el correspondiente número de muestra.
- Con la micropipeta automática se toman 10 mL de muestra y se introducen en un tubo de ensayo.
- Se introduce una microcuchara rasa del reactivo R-1 del Crack Set 20 Spectroquant®, se cierra, y se mezcla hasta quedar disuelto completamente.
- Se añaden 6 gotas del reactivo R-2 del Crack Set 20 Spectroquant®, se cierra adecuadamente y se mezcla por inversión.
- Llegados a este punto, los tubos se introducen en el termorreactor durante 1 hora a 120 °C.

- Extraer y dejar enfriar a temperatura ambiente. Transcurridos 10 minutos de haber sido extraídos, agitar brevemente la cubeta para homogeneizar en el caso de que se hubieran formado precipitados.

La **segunda fase** consiste en realizar un análisis normal de nitratos, siguiendo los pasos descritos en el punto anterior.

## CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1. SEDIMENTO

El promedio de la humedad en el sedimento de los tres puntos de muestreo fue del 67% (Figura 20), es decir, de cada 100 gramos de sedimento "húmedo", 67 gramos son de agua. Concretamente, los valores obtenidos en cada uno de los puntos 1, 2 y 3, han sido 65.3%, 68.5% y 67.5%, respectivamente, valores que, por otro lado, son bastante comunes en sedimentos de zonas húmedas, como por ejemplo los que se midieron en el Lago de l'Albufera y en el propio TM durante el proyecto LIFE ALBUFERA. Aunque en general son muy similares en los tres puntos, se aprecia como en el nº 2 y 3, la humedad resultó ser ligeramente mayor. La desviación estándar, representada por las barras de error, cuantifica qué tan diferentes son los datos obtenidos en las dos réplicas de cada punto, respecto a su media, y da una idea de la variabilidad o dispersión de estos; los valores de obtenidos son 1,3%, 0,8% y 0,3% (punto 1, 2 y 3, respectivamente).

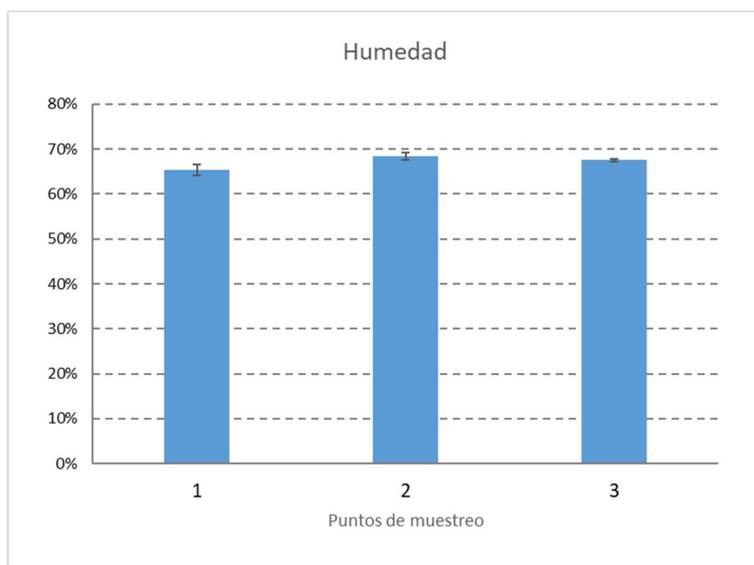
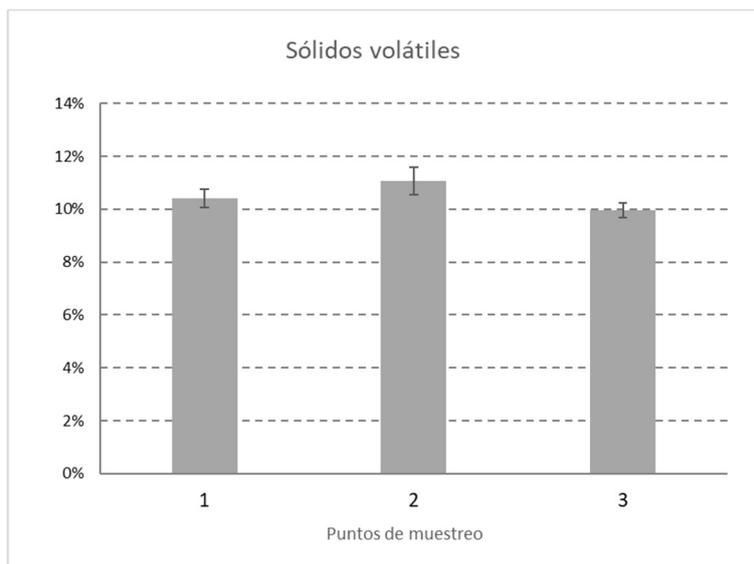


Figura 20. Resultados de la humedad en cada punto de muestreo. Las barras de error muestran la desviación estándar de dos réplicas por punto.

Por otro lado, los sólidos volátiles (SV) se sitúan en torno al 10% sobre masa seca, esto es, de cada 100 gramos de sedimento seco, 10 gramos se volatilizan (Figura 21). Concretamente

las medias entre las dos réplicas en cada punto de muestreo 1, 2 y 3, han sido de 10,4%, 11,1% y 10,0%. Este valor es indicador del contenido de materia orgánica, el cual también se sitúa en valores propios de este tipo de sistemas (CARREÑO, 2015; Dotro et al., 2021; Naranjo Ríos, 2017). La desviación estándar ha resultado ser de 0,3%, 0,5% y 0,3%, respectivamente.



**Figura 21.** Resultados de sólidos volátiles en los 3 puntos muestreados en el Tancat de Mília. Las barras de error indican la desviación estándar de un total de dos repeticiones por cada punto.

En las siguientes figuras están representadas las gráficas donde se muestran los resultados, para cada réplica analizada, de la composición de la masa de la muestra húmeda dividida en sólidos totales (ST) y humedad (Figura 22), así como de la composición de los sólidos totales (ST) dividida en sólidos volátiles (SV) y no volátiles (SNV) (Figura 23):

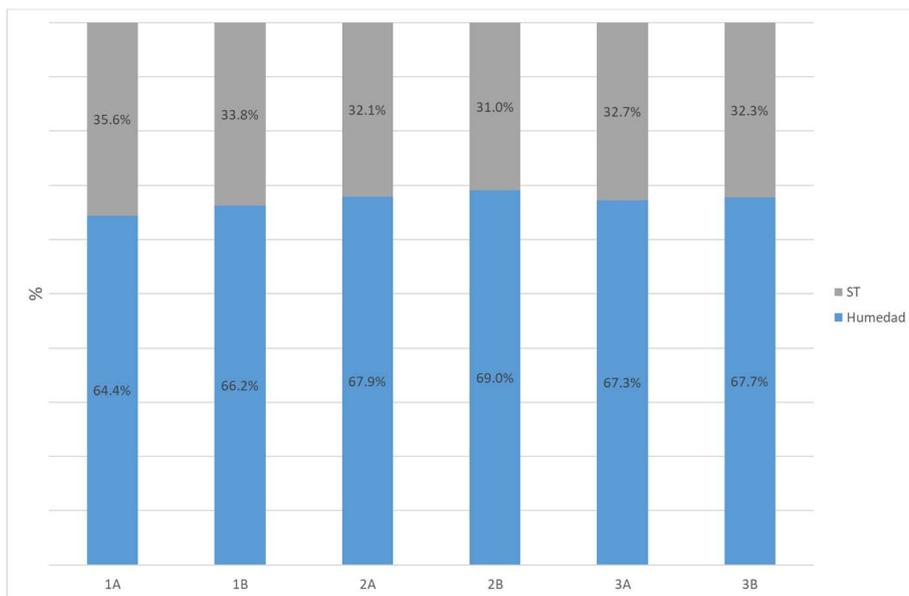


Figura 22. Resultados de ST y humedad obtenidos en cada réplica de cada punto de muestreo.

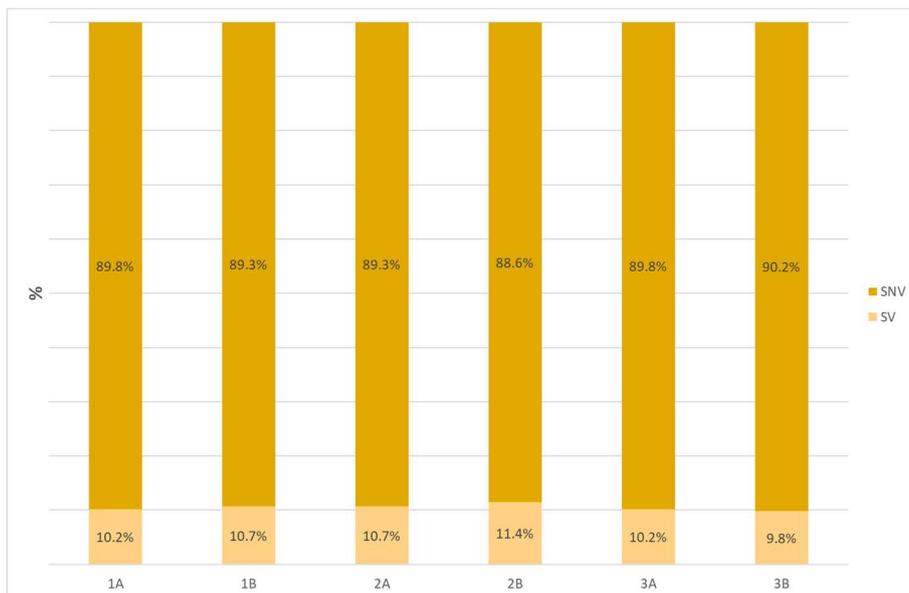


Figura 23. Resultados de SNV y SV obtenidos en cada réplica de cada punto de muestreo.

## 2. PARÁMETROS INICIALES

En la Tabla 6 debajo de estas líneas se pueden observar los datos obtenidos el día del muestreo en cada punto:

Tabla 6. Parámetros fisicoquímicos tomados en cada punto de muestreo.

Punto	Profundidad (m)	OD (mg/L)	Saturación OD (%)	T (° C)	CE (mS/cm)	pH
1	0.27	8.23	87	18.0	2.37	7.98
2	0.34	9.7	102	18.7	2.47	8.14
3	0.35	11.6	125	18.7	2.62	8.13

Estos valores siguen siendo en término medio de aproximadamente la misma magnitud que los obtenidos durante el proyecto LIFE ALBUFERA (Vallés et al., 2018).

El agua de red empleada en la reposición de las muestras, expresada en mg/L (Tabla 7):

Tabla 7. Datos del agua de reposición (en mg/L)

PT	Fosfatos	NT	Amonio	Nitritos	Nitratos
0.05	0.05	2.025	0.055	0.008	1.545

## 3. ENSAYOS DE FLUJOS DE NUTRIENTES

### 3.1. COMPUESTOS DE FÓSFORO

Se describen a continuación los resultados obtenidos concernientes a fósforo total (PT) y fosfatos.

### 3.1.1. EVOLUCIÓN CONCENTRACIÓN

---

La evolución en la concentración de PT medida en la columna de agua presente en los testigos, durante la **fase 1** del trabajo, se representan en la Figura 24. En ella se puede observar una clara diferencia entre los puntos de muestreo, siendo el sedimento extraído en el punto 1 el que mayor cantidad de fósforo libera, seguido del segundo y tercer puntos.

Durante los primeros días se desarrolló una fina capa de *perifiton* (algas) sobre la superficie del sedimento que absorbió parte del fósforo liberado, más perceptible en los tubos correspondientes a los puntos 1 y 2. Para evitar esta interferencia se procedió a tapar los tubos con papel de aluminio para provocar unas condiciones de oscuridad total. A partir de ese momento el *perifiton* que se había desarrollado comenzó a descomponerse liberando el fósforo previamente asimilado, durante la segunda y tercera semanas. La superficie del sedimento se tornó en color negruzco, indicando condiciones anóxicas. Posteriormente, a partir de la cuarta semana la concentración de fósforo en el agua comenzó a disminuir. Esta disminución es consecuencia de la sucesiva dilución con agua de reposición y también del desarrollo de una capa aerobia en la superficie del sedimento (color gris claro), de espesor en torno a 1 mm. La aparición de esta capa más aerobia contribuye a retener el fósforo en el sedimento, ya que, al pasar a un estado más oxidado, el hierro presente en el mismo pasa a un estado oxidado ( $\text{Fe}^{3+}$ ), con mayor afinidad por el fósforo, que el hierro en estado reducido ( $\text{Fe}^{2+}$ ). En los puntos 1 y 2 se observa cierta diferencia entre las réplicas realizadas, que probablemente esté relacionada con la situación de partida inicial: en el tubo A se repuso inicialmente con agua filtrada de la propia laguna y en el tubo B con agua potable.

Los fosfatos siguen una tendencia muy similar a la del fósforo total (Figura 25). En término medio, el fósforo soluble representó el 58%, 46% y 44% del PT en los puntos 1, 2 y 3 respectivamente. El porcentaje restante estaría en forma orgánica o de polifosfatos no solubles.

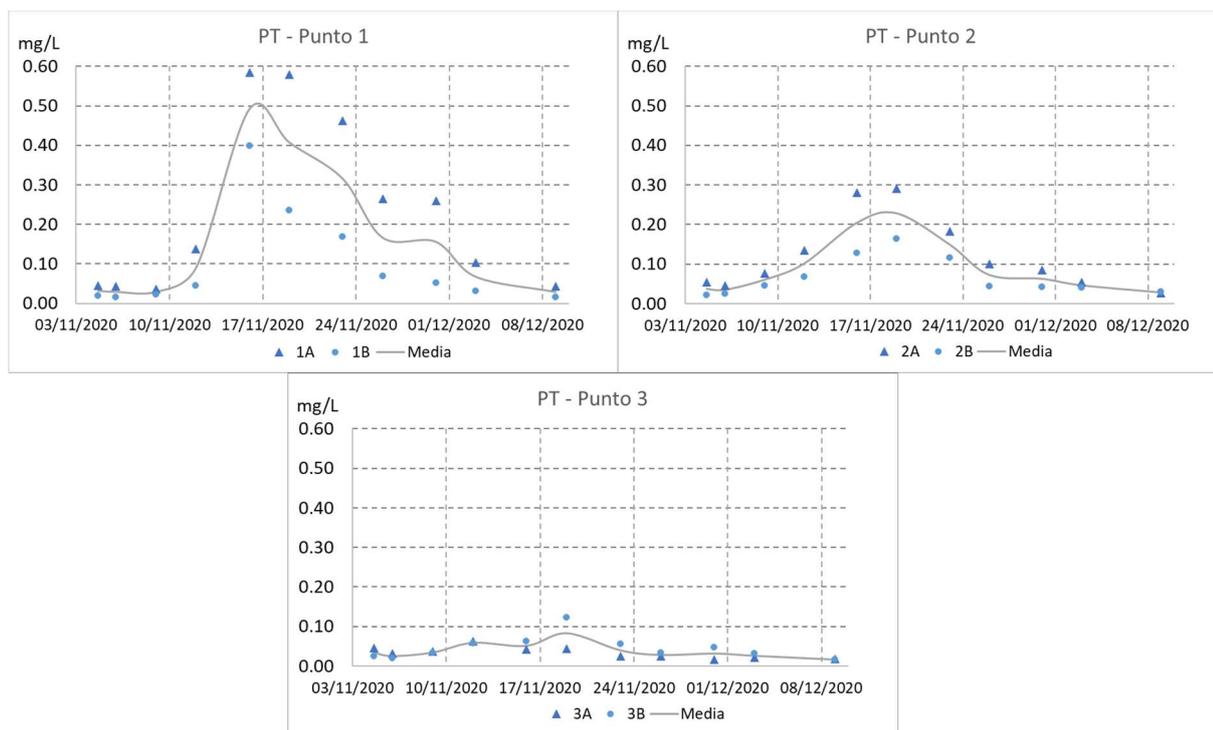


Figura 24. Evolución de la concentración de PT en la columna de agua sobre el sedimento (FASE 1). Los triángulos representan los testigos "A", y los círculos los "B". La línea continua representa el valor medio de ambas réplicas.

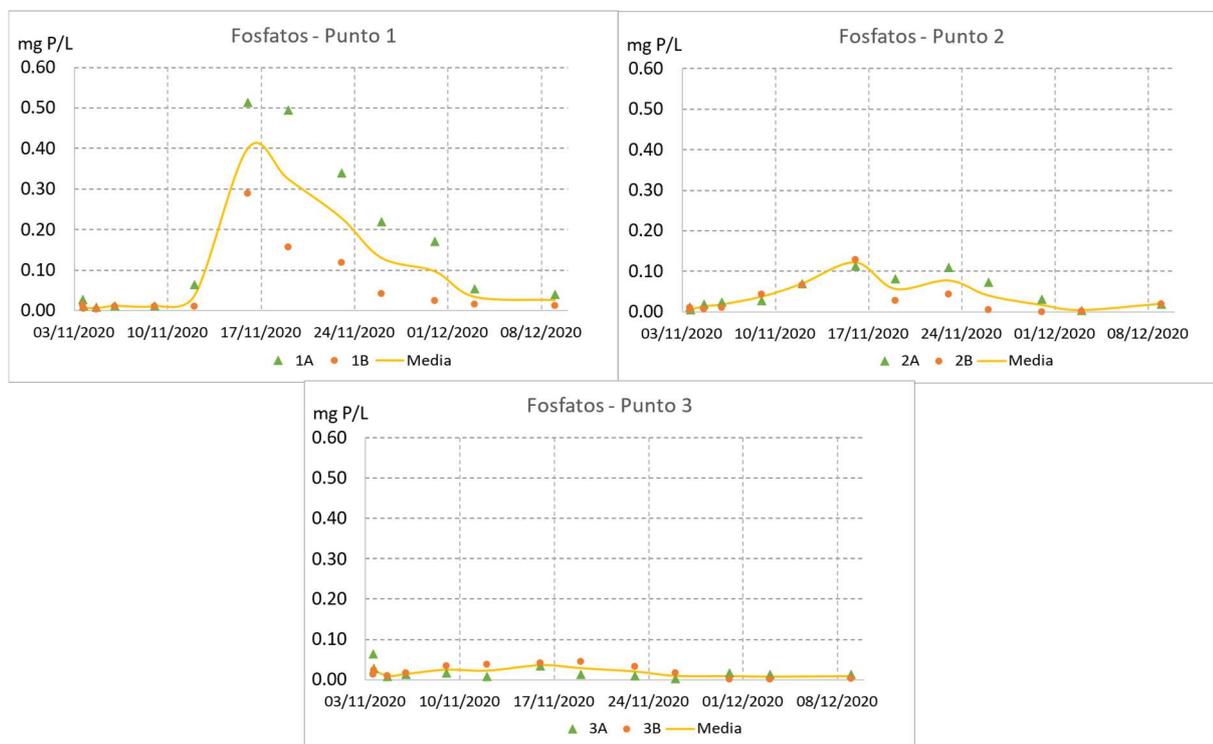


Figura 25. Evolución de la concentración de fosfatos en la columna de agua sobre el sedimento (FASE 1). Los triángulos representan los testigos "A", y los círculos los "B". La línea continua representa el valor medio de ambas réplicas.

Por otro lado, en la Figura 26 se muestran imágenes de detalle de la evolución de los experimentos, comentada anteriormente. El hecho de que en el primer punto se liberase más fósforo que en los puntos 2 y 3, puede estar relacionado con varios factores. En primer lugar, el punto 1 representa la zona inicial de la laguna y esta es la que recibe mayor carga, ya que el fósforo procedente de los sectores B, sedimentaría aquí. Por otro lado, la actividad de los tubificidos aparecidos entre el *perifiton* podría haber facilitado la difusión de fósforo en forma soluble presente en capas inferiores del sedimento al crear pequeños túneles y cavidades, lo que se conoce con el nombre de **bioturbación**. Además, esta actividad también podría haber contribuido a la mineralización del fósforo orgánico a ortofosfatos.



**Figura 26.** Imágenes de detalle de la evolución del sedimento a lo largo de la primera fase del ensayo en el punto 1. De izquierda a derecha: 1) Crecimiento de perifiton y tubificidos; 2) Inicio oxidación capa superficial (color marrón grisáceo claro); 3) Descomposición del perifiton (color ennegrecido en la superficie)

Como se comentó en la metodología, se llevó a cabo una segunda fase de los ensayos de flujo. Los resultados de esta segunda fase indican que apenas siguió liberándose fósforo. En la Figura 27 y Figura 28 se muestran los resultados de evolución de la concentración de esta **fase 2** para el fósforo total y fosfatos respectivamente. Nótese que el valor máximo del eje vertical es ahora seis veces menor que en las gráficas de la fase 1 anteriormente mostradas. En esta segunda fase, los fosfatos representaron el 59%, 43% y 45% del PT en los puntos 1, 2 y 3 respectivamente.

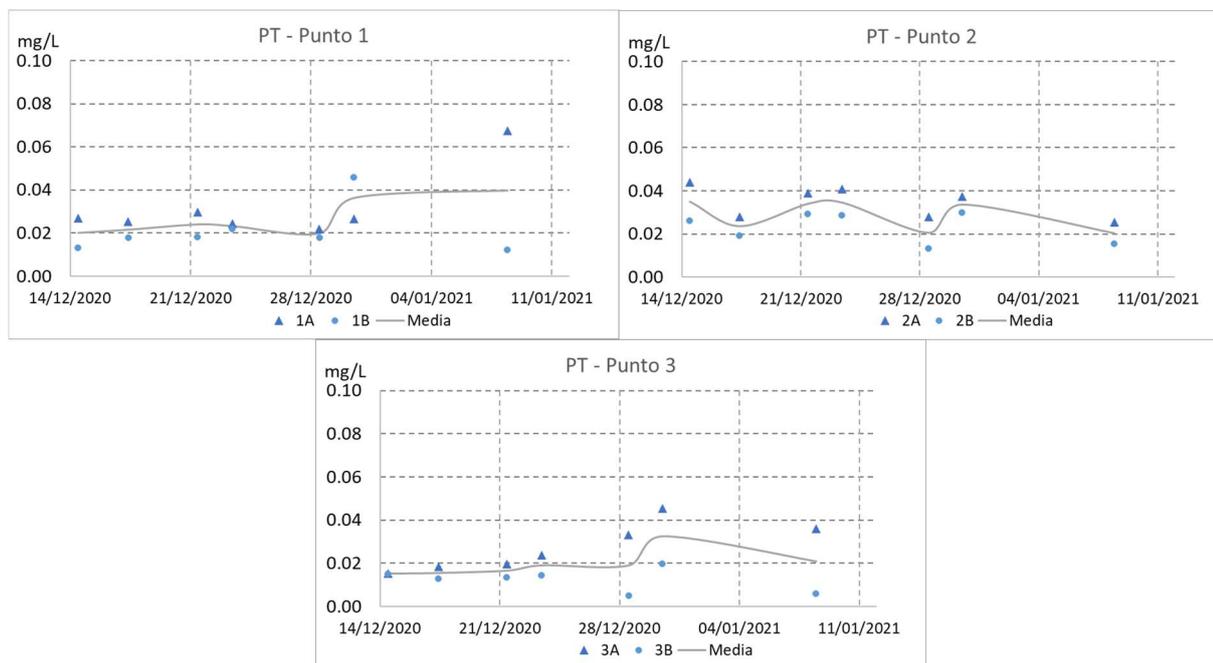


Figura 27. Evolución de la concentración de PT en la columna de agua sobre el sedimento (FASE 2). Los triángulos representan los testigos "A", y los círculos los "B". La línea continua representa el valor medio de ambas réplicas.

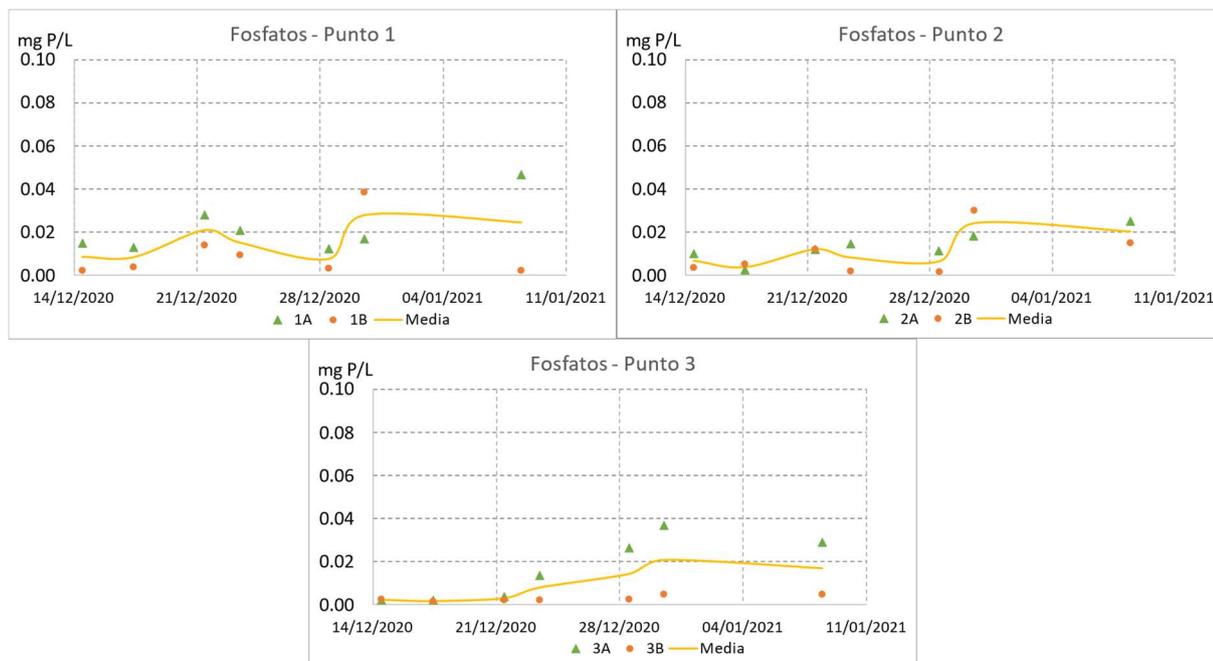


Figura 28. Evolución de la concentración de PT en la columna de agua sobre el sedimento (FASE 2). Los triángulos representan los testigos "A", y los círculos los "B". La línea continua representa el valor medio de ambas réplicas.

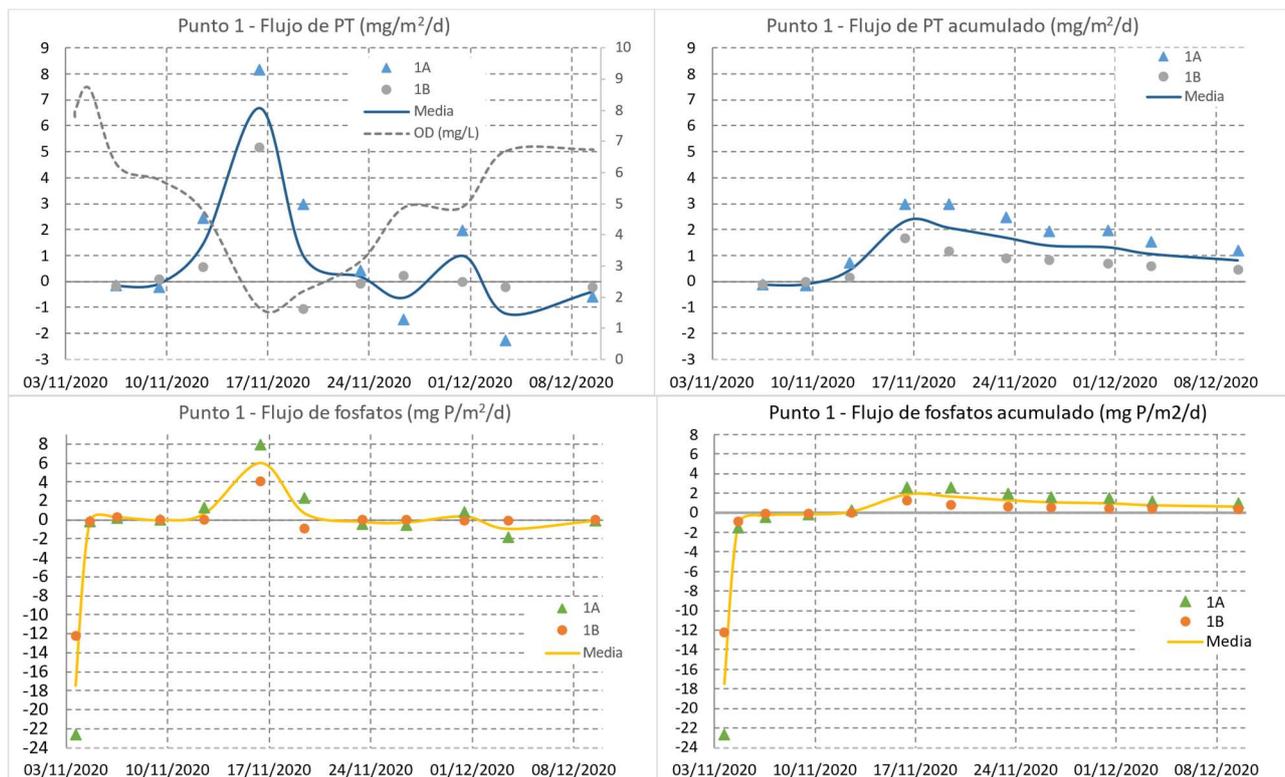
---

### 3.1.2. FLUJOS SEDIMENTO-COLUMNA DE AGUA

---

Los flujos de fósforo total (en  $\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$ ), citando el punto 2.1.3 del capítulo IV sobre material y métodos: han sido calculados aplicando un balance de materia sobre la columna de agua, teniendo en cuenta las variaciones en la concentración y volumen entre una medición y la siguiente y los volúmenes extraídos y repuestos y sus concentraciones. **Los flujos evaluados a través de las variaciones puntuales** observadas entre una medición y la siguiente, han sido llamados **flujos puntuales** o simplemente flujos. Los **flujos acumulados** han consistido en la **suma de las masas liberadas en los distintos periodos para tener un valor neto del fósforo** fluido desde (+) o hacia (-) el sedimento.

En el punto 1 los flujos puntuales de PT variaron entre  $-1.2$  y  $6.7 \text{ mg}/\text{m}^2/\text{d}$  en término medio, mientras que el flujo acumulado varió entre  $-0.1$  y  $2.3 \text{ mg}/\text{m}^2/\text{d}$ . En la (Figura 29) se puede observar que el momento de máximo flujo coincide con concentraciones muy bajas de oxígeno disuelto en la columna de agua, de modo que se favoreció el flujo de fósforo, por los motivos comentados en el punto anterior. En las gráficas de fosfatos se puede observar que en la primera hora de contacto el flujo fue negativo, lo que indica que éste fluyó desde el agua hacia el sedimento. Esto no se ve reflejado en las gráficas de PT porque en esa primera muestra no se analizó el PT.



**Figura 29.** Resultados de los flujos de fósforo puntuales (izda.) y acumulados (dcha) en el punto 1 (FASE 1). En la parte superior se muestran los flujos de PT y en la inferior los de fosfatos. Los triángulos representan las réplicas "A" y los círculos las "B". La línea continua corresponde al valor medio de ambas réplicas.

El cálculo de los flujos acumulados permite observar el flujo neto de fósforo a lo largo del experimento, el cual se sitúa en torno a  $1 \text{ mg/m}^2/\text{d}$  al final del ensayo en el punto 1. Para evaluar la importancia de dicho valor se puede hacer una extrapolación a las condiciones de la laguna. Asumiendo una profundidad media de  $0.4 \text{ m}$ , se tiene que en  $1 \text{ m}^2$  de superficie hay  $0.4 \text{ m}^3$  de agua. Dividiendo el flujo por este volumen, se puede estimar que en 1 día la concentración se incrementaría en  $0.0025 \text{ mg/L}$  debido al flujo neto de fósforo. Este incremento pasaría a ser  $0.017 \text{ mg/L}$  en momentos de condiciones anóxicas. Claro está que se está asumiendo que el agua permanece allí al menos 1 día, en caso de que el tiempo de retención hidráulico sea muy superior el impacto del flujo de fósforo sería, en consecuencia, mayor. En términos de gestión del sistema, esto se traduce en que es conveniente intentar evitar condiciones anóxicas y renovar el agua con frecuencia, es decir, trabajar a bajos tiempos de retención hidráulicos. Por ejemplo, en las épocas de abundancia de aves que pueden introducir en el sistema materia orgánica y nitrógeno amoniacal, sería especialmente conveniente aumentar el caudal circulante, ya que estos aportes pueden conducir a

condiciones anóxicas en el sedimento. Asumiendo un caudal circulante del entorno de los 1500 m<sup>3</sup>/d y un calado medio de la laguna de 0.4 m, se puede estimar el tiempo de retención hidráulico teórico (TRH) en unos 20 días ( $TRH = V/Q = 76000 \text{ m}^2 \cdot 0.5 \text{ m} / 1500 \text{ m}^3/\text{d} = 20.3 \text{ d}$ ). Si cada día se incrementa 0.0025 mg/L, y multiplicamos por los 20 d de TRH, se tendría que el incremento asociado al flujo desde el sedimento es de 0.05 mg/L en la zona del punto 1, que como se ha comentado es la zona más desfavorable.

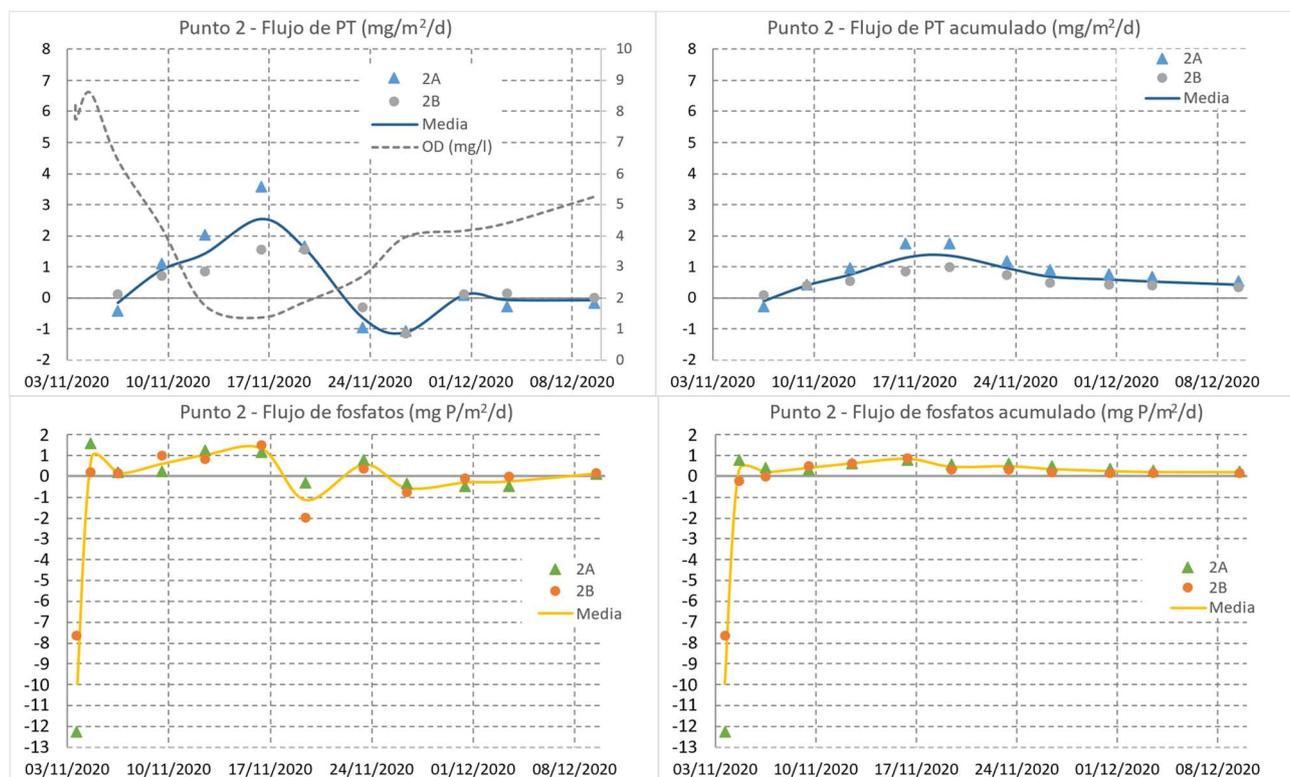
Si este cálculo lo repetimos para un flujo neto estacionario medio de las tres zonas (0.5 mg/m<sup>2</sup>/d), el incremento sería de aproximadamente la mitad (0.025 mg/L) trabajando al TRH actual. Este valor se encuentra considerablemente por debajo del objetivo de depuración del tancat, establecido en 0.1 mg/L (Mondría, 2003). Por tanto, se puede concluir que el sedimento actualmente no supone un aporte de fósforo que imposibilite el cumplimiento de los objetivos de calidad.

Asimismo, el PT expresado en mg P/m<sup>3</sup>, constituye un indicador contemplado en el Real Decreto 817/2015 (Ministerio de Agricultura, 2015) para evaluar el estado ecológico de la masa en cuestión. La clase de masa de agua tipo lago litoral sin influencia marina (ecotipo 28, código L-T28), es la clase en la que se incluye el lago de l'Albufera (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2021), y las condiciones de referencia y límites de cambio de clase de estado son las que se muestran en la Tabla 8. Tomando el valor del incremento antes calculado, se tendrían 25 mg P/ m<sup>3</sup>, que, si bien es un valor relativo no representativo de las condiciones del lago, si representa una entrada al mismo que quizás puede dar una idea orientativa.

**Tabla 8.** Límites de cambio de clase de estado del indicador fósforo total para el ecotipo de lago número 28 (L-T28) (Fuente: RD 817/2015).

Indicador	Unidades	Límites de cambio de clase de estado			
		Muy bueno / Bueno	Bueno / Moderado	Moderado / Deficiente	Deficiente / Malo
PT	mg P / m <sup>3</sup>	22	50	-	-

En los puntos 2 y 3, los flujos fueron de menor entidad (Figura 30 y Figura 31). Concretamente, en el punto 2 los valores medios de flujo puntual de PT oscilaron entre -1.1 y 2.5 mg/m<sup>2</sup>/d y el flujo acumulado entre -0.1 y 1.3 mg/m<sup>2</sup>/d. En el punto 3, los valores medios de flujo puntual de PT variaron entre -0.4 y 0.9 mg/m<sup>2</sup>/d y el de flujo acumulado entre -0.2 y 0.3 mg/m<sup>2</sup>/d. Por tanto, en estos puntos los flujos fueron de mucha menor entidad que en el punto 1. Anteriormente, en la discusión de los resultados de concentración en la columna de agua se han expuesto algunas posibles causas.



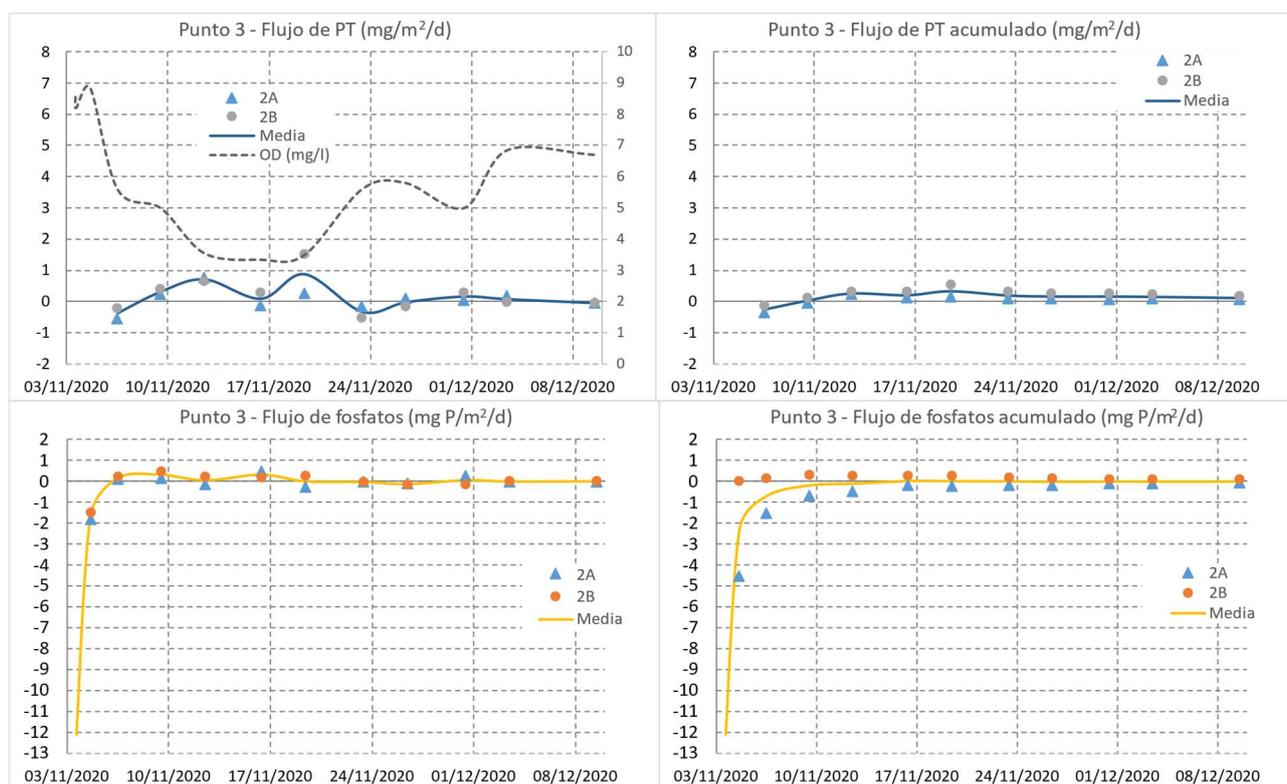
**Figura 30.** Resultados de los flujos de fósforo puntuales (izda.) y acumulados (dcha) en el punto 2 (FASE 1). En la parte superior se muestran los flujos de PT y en la inferior los de fosfatos. Los triángulos representan las réplicas "A" y los círculos las "B". La línea continua corresponde al valor medio de ambas réplicas.

En la Figura 31 se puede ver que la concentración de oxígeno disuelto en el agua fue superior a la medida en los puntos 1 y 2, estando en todo momento por encima de 3 mg/l, lo que pudo influir en limitar el flujo de fósforo desde el sedimento.

En comparación con los flujos obtenidos en otros sistemas, los valores obtenidos son considerablemente menores que los medidos en el sedimento del puerto de Catarroja (valor

medio de los máximos de 24 mg P/m<sup>2</sup>/d) (datos propios de los años 2009-12, no publicados) o en el lago de l'Albufera (4.2-46.4 mg P/m<sup>2</sup>/d) obtenidos por Del Barrio et al. (2012).

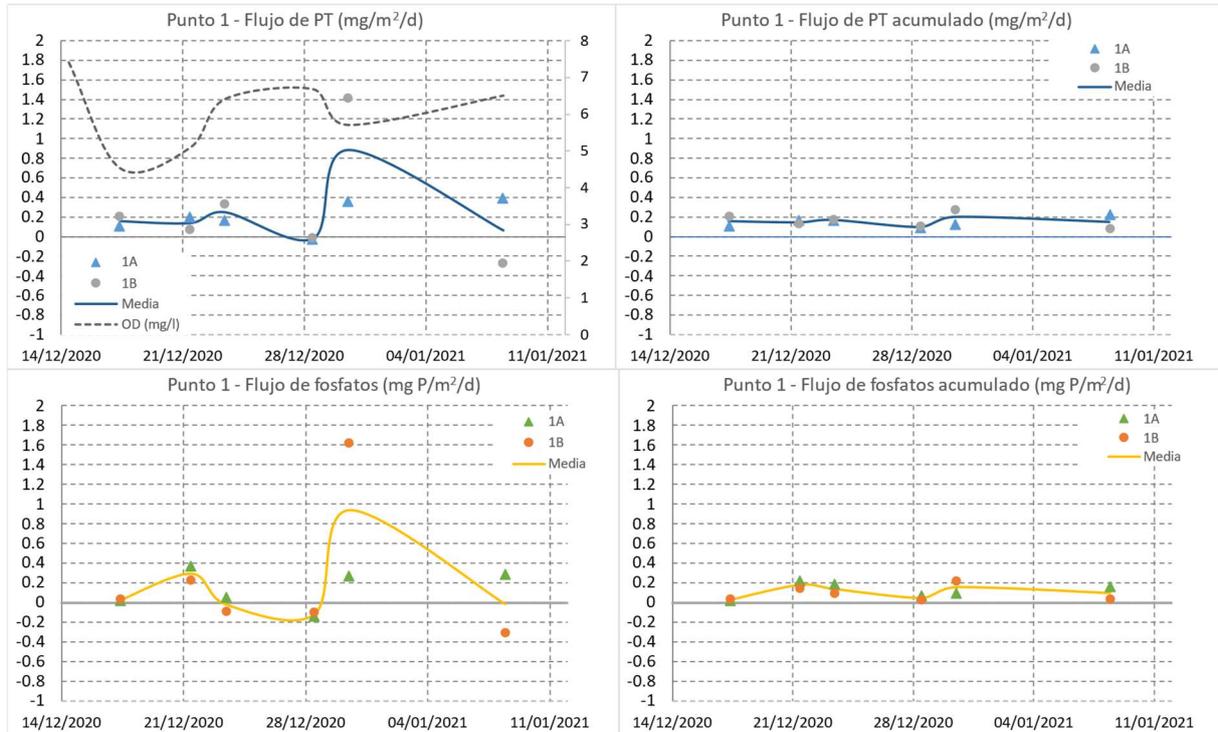
En el tancat de la Pipa se hizo también una evaluación del flujo de fósforo desde el sedimento, sometiendo los testigos extraídos en campo a condiciones aerobias y anóxicas (en cámara de nitrógeno). Los ensayos se realizaron antes y después del secado del sector fp2. El flujo medio de fósforo aumentó tras el secado en condiciones aerobias, de 0.6 a 1.4 mg P/m<sup>2</sup>/d, y anóxicas, de 2.6 a 5.1 mg P/m<sup>2</sup>/d (Hernández et al., 2015). Los obtenidos en el presente trabajo son del orden de los medidos en el tancat de la Pipa, ligeramente inferiores, ya que los valores referenciados son valores medios.



**Figura 31.** Resultados de los flujos de fósforo puntuales (izda.) y acumulados (dcha) en el punto 3 (FASE 1). En la parte superior se muestran los flujos de PT y en la inferior los de fosfatos. Los triángulos representan las réplicas "A" y los círculos las "B". La línea continua corresponde al valor medio de ambas réplicas.

En la segunda fase el flujo fue mucho menor en los tres puntos, tal y como ya se anticipaba en la Figura 27 y la Figura 28. En la Figura 32, Figura 33 y Figura 34 se muestran los flujos calculados en la segunda fase. Como se puede observar, la concentración de oxígeno disuelto en esta segunda fase, cuya escala se puede consultar en el eje vertical secundario

(a la derecha) de todas las gráficas, fue notablemente superior a la de la primera fase en los puntos 1 y 2, lo que favorece que la liberación de fósforo sea considerablemente inferior.



**Figura 32.** Resultados flujos de fósforo puntuales (izda.) y acumulados (dcha) en el punto 1 (FASE 2). Arriba flujos de PT y abajo fosfatos. Los triángulos representan las réplicas "A" y los círculos las "B". La línea continua corresponde al valor medio.

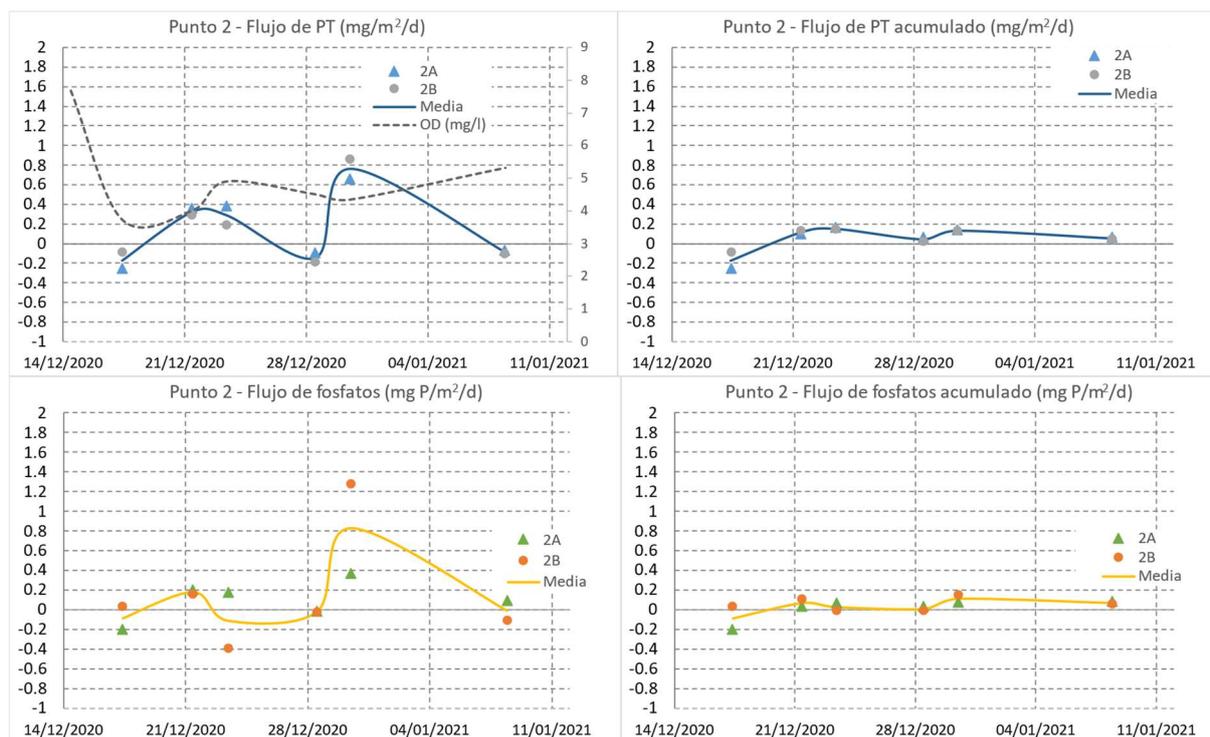


Figura 33. Resultados flujos de fósforo puntuales (izda.) y acumulados (dcha) en el punto 2 (FASE 2). Arriba flujos de PT y abajo fosfatos. Los triángulos representan las réplicas "A" y los círculos las "B". La línea continua corresponde al valor medio.

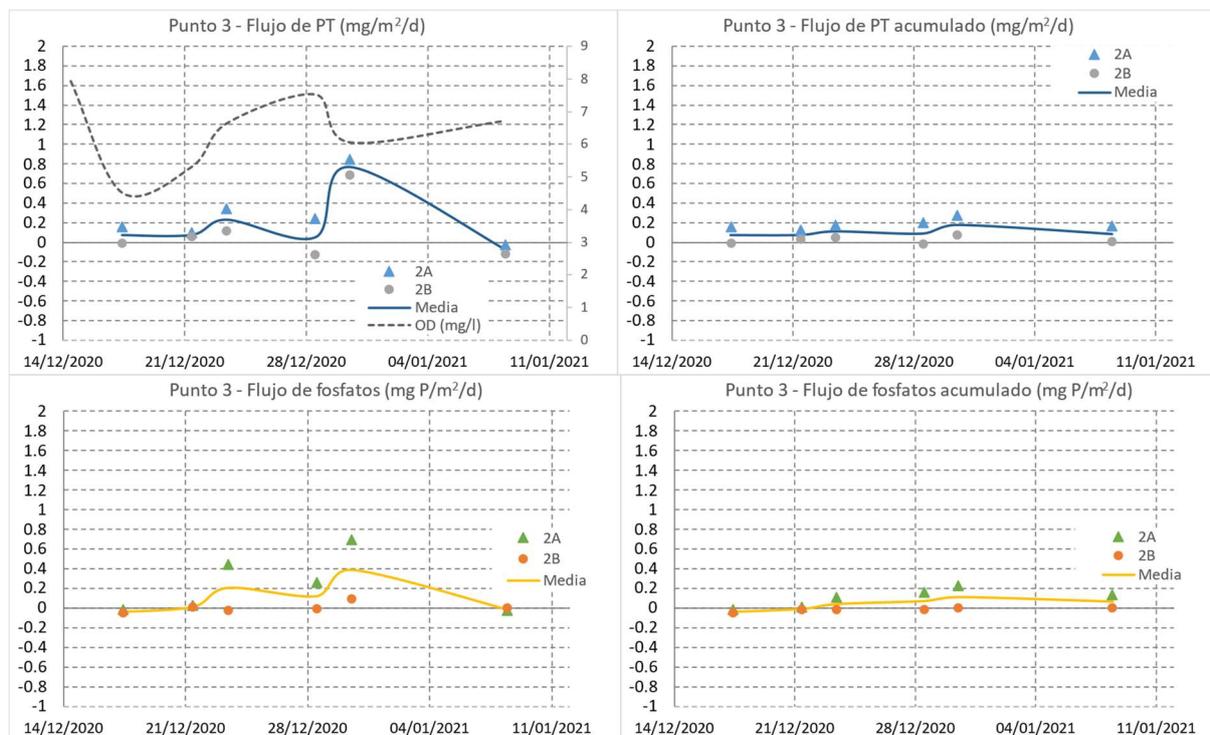


Figura 34. Resultados flujos de fósforo puntuales (izda.) y acumulados (dcha) en el punto 3 (FASE 2). Arriba flujos de PT y abajo fosfatos. Los triángulos representan las réplicas "A" y los círculos las "B". La línea continua corresponde al valor medio.

---

### 3.1. COMPUESTOS DE NITRÓGENO

---

Los resultados obtenidos durante la fase 1 del trabajo correspondientes a las especies nitrogenadas se exponen a continuación.

#### 3.1.1. EVOLUCIÓN CONCENTRACIÓN

---

En la Figura 35 queda representada la evolución en la concentración del nitrógeno total (NT) en la columna de agua.

De igual forma que sucedía con el fósforo, de nuevo es el flujo del punto 1 el que registra mayor concentración de NT, seguido por el del punto 2 y por último el del punto 3. Algo que por otro lado también parece lógico, ya que a la zona de entrada del tancat ingresa un influente, procedente de los sectores B, con mayor carga de nutrientes, como ya se explicó.

Se observa asimismo una tendencia general decreciente en cada punto de muestreo. Como un patrón similar en todos los puntos, durante los 3 primeros análisis, los valores de nitrógeno descienden, para estabilizarse a la semana de empezar los ensayos, probablemente por asimilación y desarrollo del *perifiton*, y seguidamente iniciar un incremento en la concentración por la descomposición de este, que alcanzaría su máximo valor de concentración entre la segunda y la tercera semanas. Llegados a este punto, el sedimento se tornó de color oscuro indicando condiciones anóxicas (Figura 40), y las concentraciones de nitrógeno registradas empezaron a descender hasta alcanzar el equilibrio, esto se percibe mejor en el punto 2. En todos los puntos se observa cierta diferencia entre las réplicas, que cabe recordar que probablemente esté relacionada con la situación de partida inicial: en el tubo A se repuso inicialmente con agua filtrada de la propia laguna y en el tubo B con agua potable.

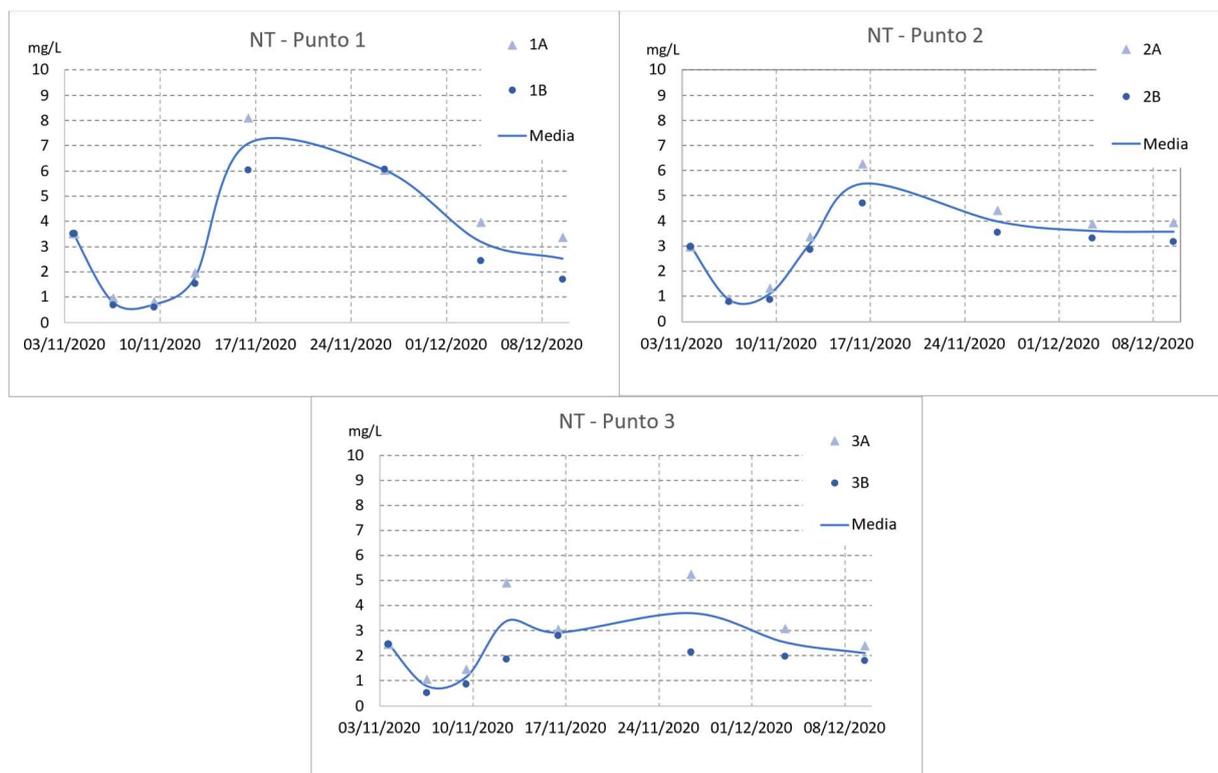


Figura 35. Evolución de la concentración de NT en la columna de agua sobre el sedimento (FASE 1). Los triángulos representan los testigos "A", y los círculos los "B". La línea continua representa el valor medio de ambas réplicas.

Se considera de interés revisar los valores de pH y temperatura obtenidos durante la fase 1, que se presentan en la Figura 36, ya que se trata de parámetros que influyen en el ciclo biogeoquímico del N. Según (Reddy et al., 1984) las tasas de **mineralización** dependen de la temperatura, el pH, la relación C/N, los nutrientes disponibles y las condiciones del suelo, como la textura y la estructura. La temperatura óptima es de 40 a 60 °C, mientras que el pH óptimo está entre 6.5 y 8.5 (Vymazal, 1995). El mismo autor apunta que el proceso de **nitrificación** se ve influenciado también por la temperatura y el pH, entre otros; la temperatura óptima en columna de agua oscila entre 25 y 35 °C y en suelos de 30 a 40 °C; el rango óptimo de pH estaría entre 6,6 y 8 (Vymazal, 2007). A tenor de los resultados obtenidos, los valores de pH podrían considerarse idóneos para favorecer estos procesos.

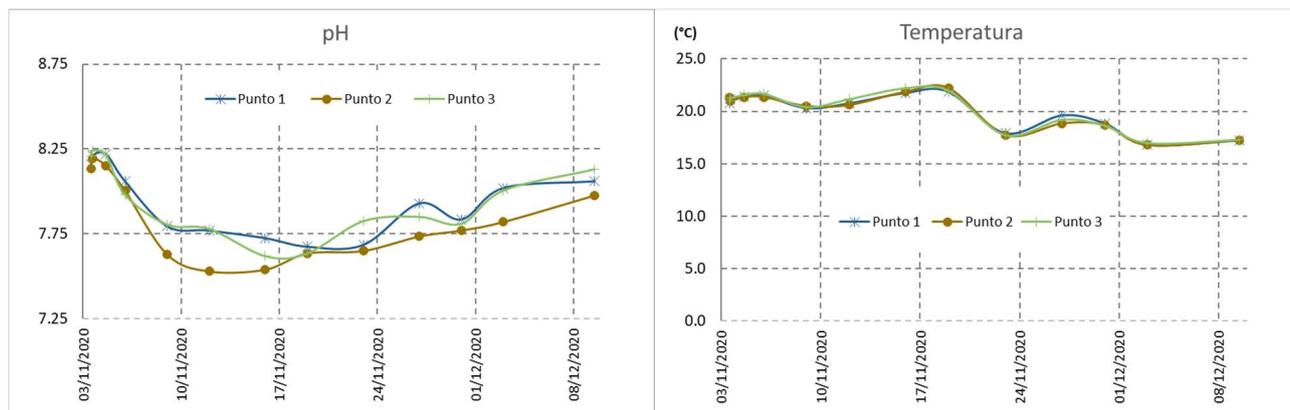
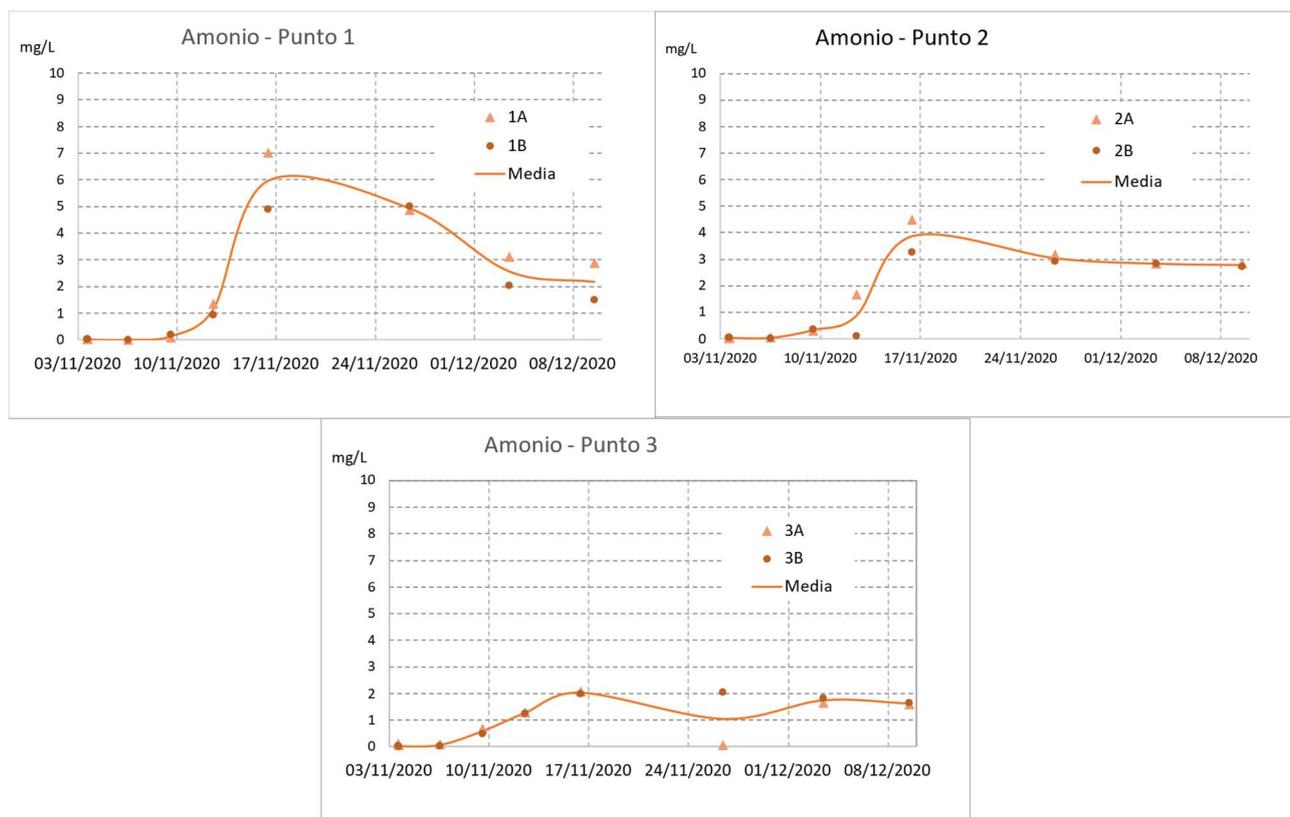


Figura 36. Valores de pH (izquierda) y temperatura (derecha, en °C) monitorizados durante la primera fase.

El nitrógeno amoniacal, cuyas gráficas de resultados de evolución de concentración quedan representadas en la Figura 37, sigue una tendencia global decreciente desde el punto 1 al punto 3, muy similar a la del NT. En término medio es el compuesto predominante, representó el 47%, 40.6% y 38% del total de NT en los puntos 1, 2 y 3, respectivamente.

En las gráficas se observa, sobre todo en los puntos 1 y 2, que se produce un pico máximo de concentración que llegó a ser de 5.9 mg/L, 3.8 mg/L y 2 mg/L para el punto 1, 2 y 3 en orden, a unos 13 días del inicio del ensayo (16/11/2020), indicando que se está llevando a cabo un proceso de mineralización del nitrógeno orgánico, que coincide de nuevo con la hipótesis de la descomposición del *perifiton*.



**Figura 37.** Evolución de la concentración de nitrógeno amoniacal en la columna de agua sobre el sedimento (FASE 1). Los triángulos representan los testigos "A", y los círculos los "B". La línea continua representa el valor medio de ambas réplicas. La línea gris punteada representa la concentración de OD en mg/L, eje secundario derecho.

Las concentraciones de nitritos y nitratos han sido graficadas en la Figura 38 y la Figura 39. Por lo que respecta a los nitritos han representado el 1%, 1.2% y 7% respecto de la concentración de NT, en los puntos 1, 2 y 3, respectivamente. Los valores obtenidos para los nitratos han sido el 19%, 22.5% y 22%, en el mismo orden.

Estos resultados, podrían estar indicando que en el sector C de TM se estarían dando procesos de nitrificación al mismo tiempo que la mineralización del nitrógeno amoniacal. La evolución en la concentración del oxígeno disuelto sirve como soporte para esta afirmación, ya que la oxidación biológica del ión amonio a nitritos y a nitratos lo consume, y tal y como se puede ver en la Figura 40 el ascenso en la concentración de nitritos y nitratos coincide con la tendencia descendente en la concentración de OD.

En el punto 0 de la introducción de este trabajo se explica que la nitrificación se desdobra en dos etapas, en la primera el ion amonio pasa a nitritos y en la segunda los nitritos pasan

a nitratos. En la naturaleza estas suceden de forma conjunta, aunque puede darse el caso de que estas se induzcan de forma aislada (Sánchez & Sanabria, 2009). El paso de nitritos a nitratos es rápido, los nitritos son considerados como una especie intermedia, esto explicaría la menor proporción, de los primeros en comparación a los segundos.

Realizando una observación aparte, si se centra la atención en el punto 3 de la Figura 38 y en el eje Y, se observa como los nitritos rompen la tendencia estable que se venía observando y sufren un pico de concentración en la réplica "A" un par de días después del 24 de noviembre. En un primer momento esto se achacó a un error en el análisis, pero de haber sido así, esto no se habría visto reflejado en la gráfica de NT (ver punto 3 en la Figura 35) donde se observa un aumento proporcional para la misma réplica, que también se observa en los nitratos (punto 3 Figura 39), asimismo como un descenso en el N amoniacal (punto 3 Figura 37).

A título personal, no se puede más que hipotetizar que el "efecto cascada" en las reacciones entre especies nitrogenadas de esa columna (3A) es más lento debido a las menores concentraciones de partida, por lo que el "pico" y posterior decrecimiento se ven desplazados en el tiempo. No obstante, no deja de ser una hipótesis que debe relativizarse, ya que se trata de valores muy bajos de concentración. Es por eso por lo que en la Figura 38 se ha añadido la gráfica del punto 3 "modificada", donde el cambio realizado ha consistido en calcular el promedio entre el dato anterior (16 noviembre) y el posterior (26 nov), dando como resultado un valor más suavizado y que, siempre relativizando, respetaría la tendencia general de los nitritos.

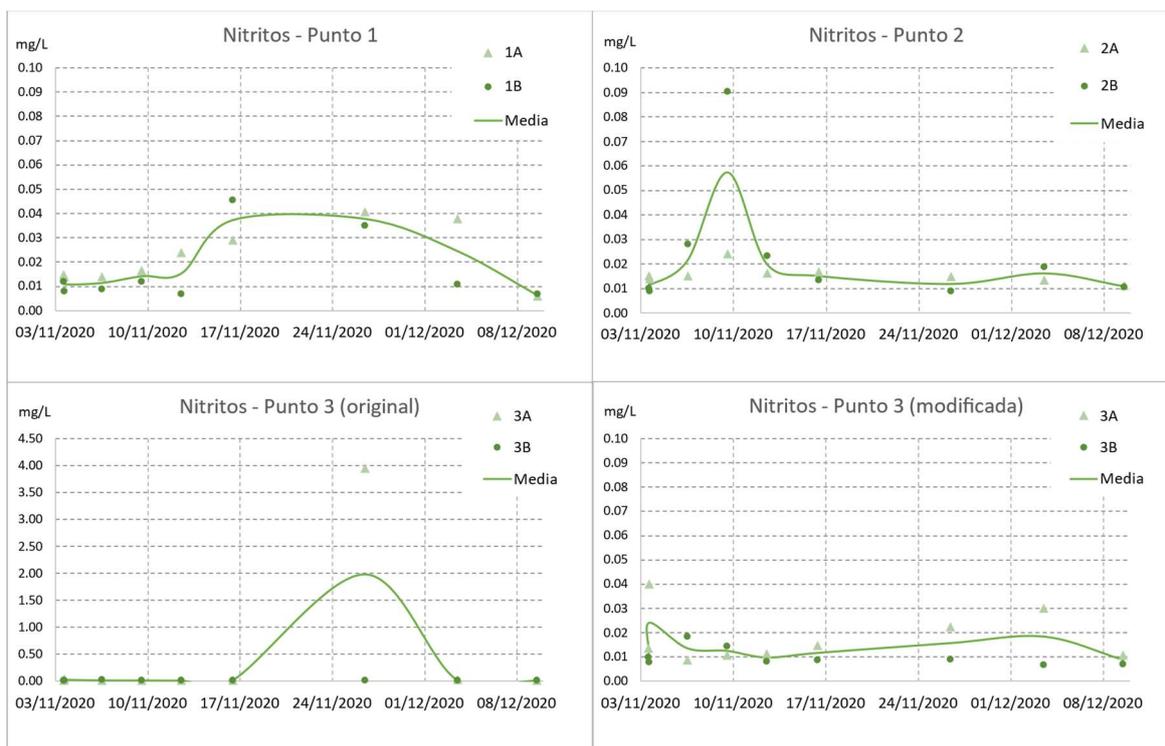


Figura 38. Evolución de la concentración de **nitritos** en la columna de agua sobre el sedimento (FASE 1). Los triángulos representan los testigos "A", y los círculos los "B". La línea continua representa el valor medio de ambas réplicas.

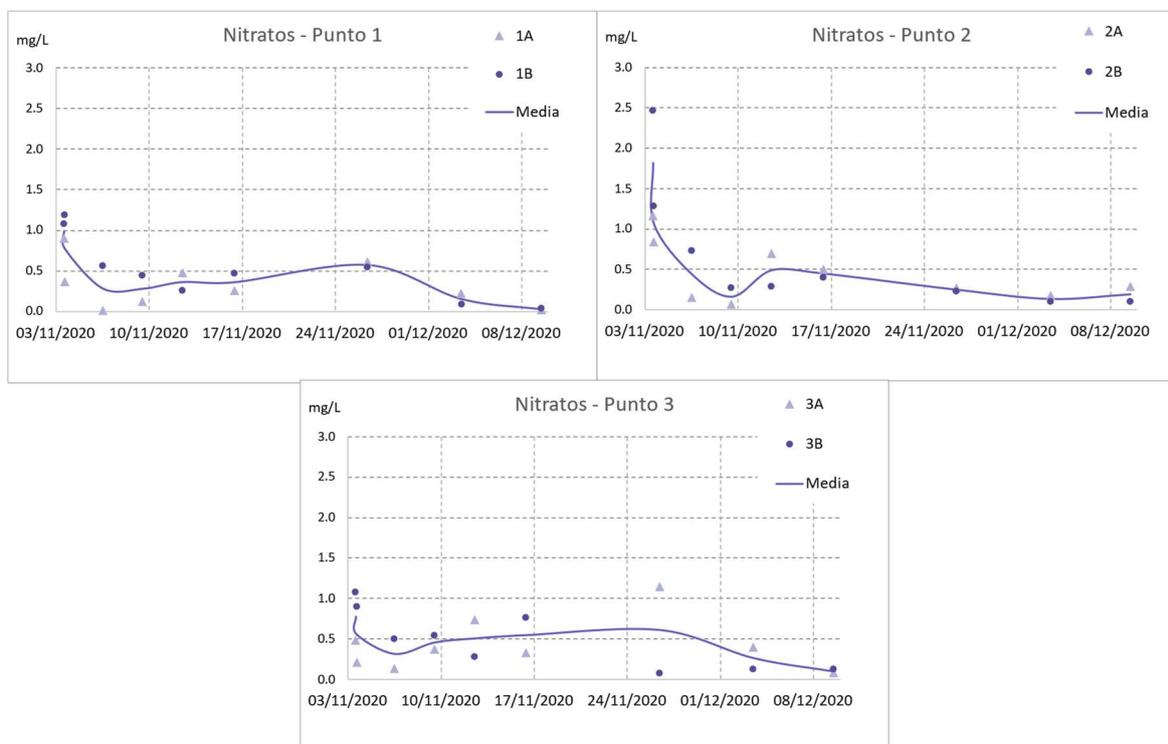


Figura 39. Evolución de la concentración de **nitratos** en la columna de agua sobre el sedimento (FASE 1). Los triángulos representan los testigos "A", y los círculos los "B". La línea continua representa el valor medio de ambas réplicas.

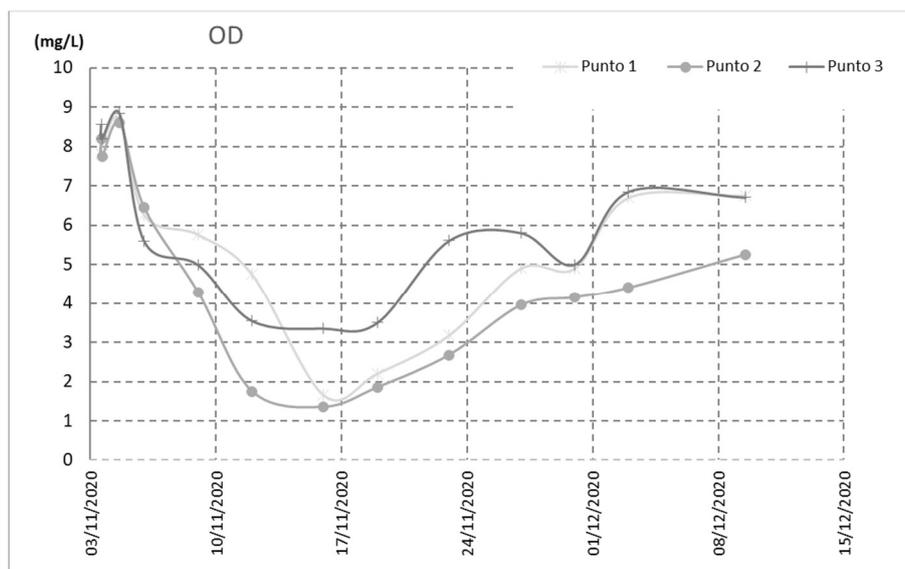


Figura 40. Evolución de la concentración de oxígeno disuelto (en mg/L) en los tres puntos de muestreo.

### 3.1.2. FLUJOS SEDIMENTO-COLUMNA DE AGUA

En la Figura 41, Figura 42 y Figura 43 han sido representados los flujos de todos los compuestos de N analizados en los puntos 1, 2 y 3, en ese orden. Un valor negativo (-) de flujo representa la desaparición de la columna de agua de ese compuesto, y un valor positivo (+), lo contrario. El cálculo de los flujos acumulados permite observar el flujo neto del compuesto en cuestión a lo largo del experimento.

De media, los flujos puntuales de NT (Tabla 9) en el punto 1 variaron entre -15.7 y 81.3 mg/m<sup>2</sup>/d, los flujos acumulados, entre -8 y 24.3 mg/m<sup>2</sup>/d. En el punto 2, la variación de los flujos puntuales fue entre -9.8 y 52.6 mg/m<sup>2</sup>/d y los acumulados entre -0.2 y 27.6 mg/m<sup>2</sup>/d. En el punto 3, siguiendo la tendencia, el rango de flujos puntuales fue de -7.9 a 44.9 mg/m<sup>2</sup>/d, los flujos acumulados se mantuvieron entre 0.3 y 15.4 mg/m<sup>2</sup>/d. Se puede observar cómo los flujos son de menor magnitud a medida que se va cambiando de punto de muestreo, siguiendo un orden decreciente: punto 1 > punto 2 > punto 3.

**Tabla 9.** Resumen de los resultados de flujos puntuales y acumulados de NT, expresados como rango entre el mínimo y el máximo valor obtenido.

	Flujo puntual (mg/m <sup>2</sup> /d)	Flujo acumulado (mg/m <sup>2</sup> /d)
PUNTO 1	-15.7 y 81.3	-8 y 24.3
PUNTO 2	-9.8 y 52.6	-0.2 y 27.6
PUNTO 3	-7.9 a 44.9	0.3 y 15.4

Entre los resultados esperados del proyecto LIFE ALBUFERA, en el ámbito de los humedales artificiales, se pretendía conseguir una concentración de NT de salida tras el tratamiento de 2 mg N/L. Repitiendo los mismos cálculos anteriores para extrapolar a las condiciones de la laguna, es decir, mismo caudal circulante (1500 m<sup>3</sup>/d) y mismo calado (0.4m) que conduce a un TRH del agua a tratar de 20 días, se obtiene un incremento medio de 0.25 mg/L en ese TRH. Valor que estaría dentro de los objetivos de calidad marcados, 12 años después de la construcción del tancat. No obstante, se trata de valores que hay que tratar con cautela ya que las reacciones entre las especies nitrogenadas parece que no siguen un patrón tan “estable” como el del fósforo.

En lo referente a la variación media de los flujos puntuales y acumulados del **nitrógeno amoniacal** (Tabla 10), en el punto 1 fue de -26 a 80.8 mg/m<sup>2</sup>/d y de -26 a 30.1 mg/m<sup>2</sup>/d; en el punto 2 de -2.8 a 66.3 mg/m<sup>2</sup>/d y -0.4 a 25.9 mg/m<sup>2</sup>/d; y en el punto 3 de -62.8 a 18.3 mg/m<sup>2</sup>/d y de -62.8 a 12.3 mg/m<sup>2</sup>/d.

Por lo que se desprende de las gráficas representadas en las figuras que han sido mencionadas al principio de este apartado, la mineralización del nitrógeno de origen orgánico es el proceso predominante en todos los puntos de muestreo, para constatarlo se puede observar el eje de ordenadas. Asimismo, en todos los puntos se observa la misma tendencia con una fase de decrecimiento-estabilización-incremento-picomáximo-decrecimiento, aunque de menor magnitud gradual desde el punto 1 hasta el punto 3. Los posibles motivos se describieron en el apartado sobre la evolución de la concentración.

Por otro lado, se han añadido los datos de pH obtenidos a las gráficas del flujo puntual de amonio, en ellas se puede ver que el rango de pH se mantiene aproximadamente entre 7.5 y 8.3, valores óptimos para el proceso de mineralización según los autores ya mencionados

en el anterior apartado. La evolución de la línea que lo representa es de tendencia inversa a la línea del flujo medio de nitrógeno amoniacal.

**Tabla 10.** Resumen de los resultados de flujos puntuales y acumulados de nitrógeno amoniacal, expresados como rango entre el mínimo y el máximo valor obtenido.

	Flujo puntual (mg/m <sup>2</sup> /d)	Flujo acumulado (mg/m <sup>2</sup> /d)
<b>PUNTO 1</b>	-26 a 80.8	-26 a 30.1
<b>PUNTO 2</b>	-2.8 a 66.3	-0.4 a 25.9
<b>PUNTO 3</b>	-62.8 a 18.3	-62.8 a 12.3

Los flujos puntuales de nitritos en el punto 1 variaron de media entre -25 y 0.001 mg/m<sup>2</sup>/d, y los acumulados lo hicieron entre -25 y -0,2 mg/m<sup>2</sup>/d. En el punto 2 el rango de variación fue de -22.5 a 0.7 mg/m<sup>2</sup>/d en el caso de los flujos puntuales, y de -22.5 a 0.02 mg/m<sup>2</sup>/d en el caso de los acumulados, y en el punto 3 los flujos puntuales fueron de -12.1 y 11.9 mg/m<sup>2</sup>/d y los acumulados de -0.9 y 4.9 mg/m<sup>2</sup>/d. Por último, los datos obtenidos para los flujos de nitratos indican una variación en el punto 1 de muestreo de entre -554.3 y -0.5 mg/m<sup>2</sup>/d para los flujos puntuales, y de entre -554.3 y -7.3 mg/m<sup>2</sup>/d para los acumulados. En el caso del punto 2 la variación de los puntuales se mantuvo en el rango de -1304 y 0.7 mg/m<sup>2</sup>/d, y el rango de los acumulados fue de -1304 a -9.1 mg/m<sup>2</sup>/d. El punto 3 el valor medio de variación fue de -642.6 y -1.7 mg/m<sup>2</sup>/d para los flujos puntuales, y de -642.6 y -6.5 mg/m<sup>2</sup>/d para los flujos acumulados. En la Tabla 11 se resumen los datos para ambas especies.

**Tabla 11.** Resumen de los resultados de flujos puntuales y acumulados de nitratos y nitritos, expresados como rango entre el mínimo y el máximo valor obtenido.

	NITRITOS		NITRATOS	
	Flujo puntual (mg/m <sup>2</sup> /d)	Flujo acumulado (mg/m <sup>2</sup> /d)	Flujo puntual (mg/m <sup>2</sup> /d)	Flujo acumulado (mg/m <sup>2</sup> /d)
<b>PUNTO 1</b>	-25 y 0.001	-25 y -0,2	-554.3 y -0.5	-554.3 y -7.3
<b>PUNTO 2</b>	-22.5 a 0.7	-22.5 a 0.02	-1304 y 0.7	-1304 a -9.1
<b>PUNTO 3</b>	-12.1 y 11.9	-0.9 y 4.9	-642.6 y -1.7	-642.6 y -6.5

El flujo neto de nitratos es, en todos los puntos, negativo, aunque de tendencia positiva. Su disminución en la columna de agua se debe al consumo por parte del fitoplancton y al proceso de desnitrificación, el cual está limitado por la presencia de oxígeno disuelto en la columna de agua (Martín & Marzal, 1997). Las condiciones de anoxia que se dieron en las columnas podrían haber inducido el proceso de desnitrificación (Figura 40), mayor en los puntos 1 y 2. Aun así, los valores de flujos y concentraciones son muy bajos, y puede que las condiciones de anoxia se hayan visto magnificadas por las condiciones de contorno del experimento.

Cabe remarcar que los flujos de nitritos y nitratos son los de menor magnitud en comparación con los del nitrógeno amoniacal.

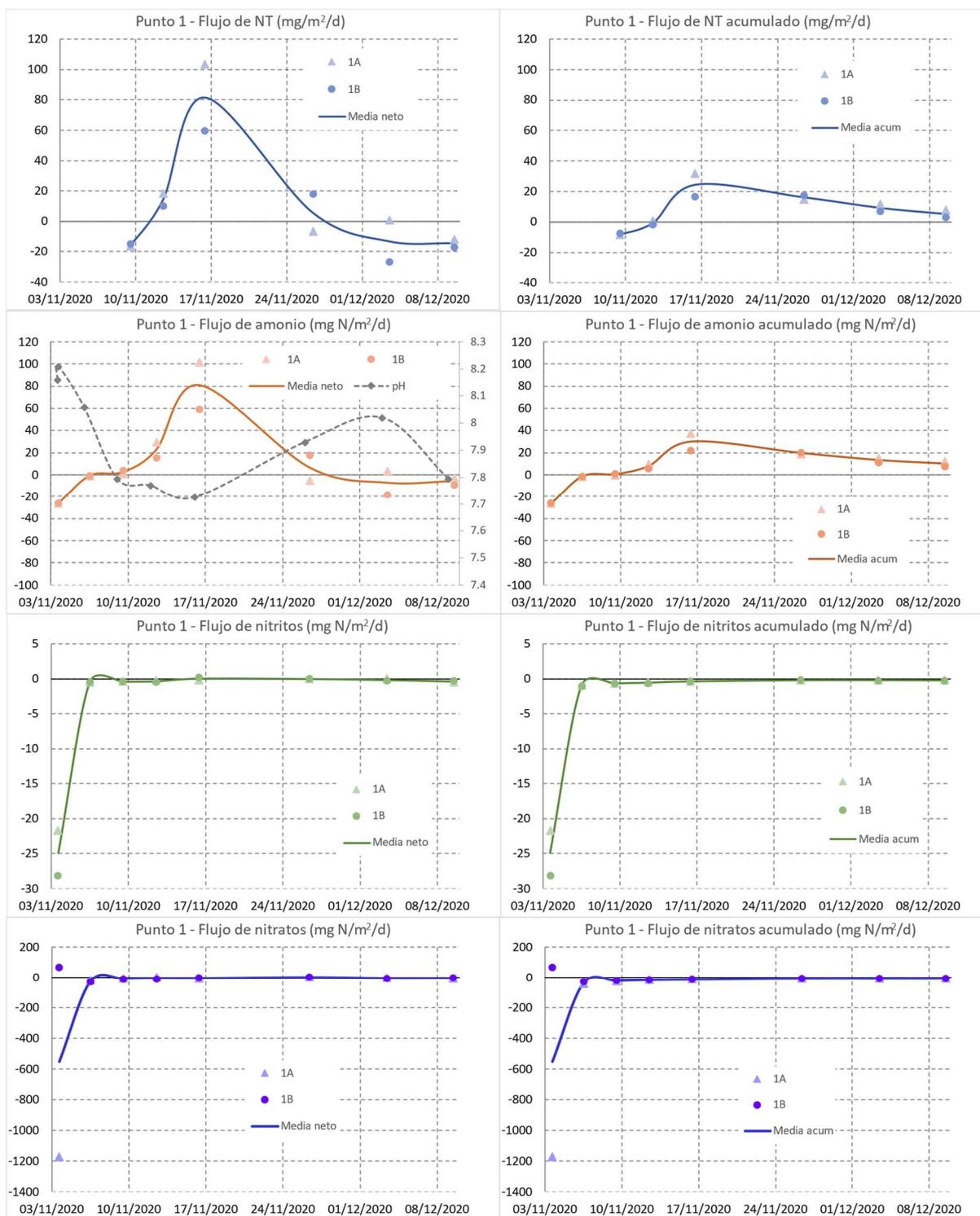


Figura 41. Resultados de los flujos de NT puntuales (izda.) y acumulados (dcha) en el PUNTO 1. En la parte superior se muestran los flujos de PT y en la inferior los de fosfatos. Los triángulos representan las réplicas "A" y los círculos las "B". La línea continua corresponde al valor medio de ambas réplicas.

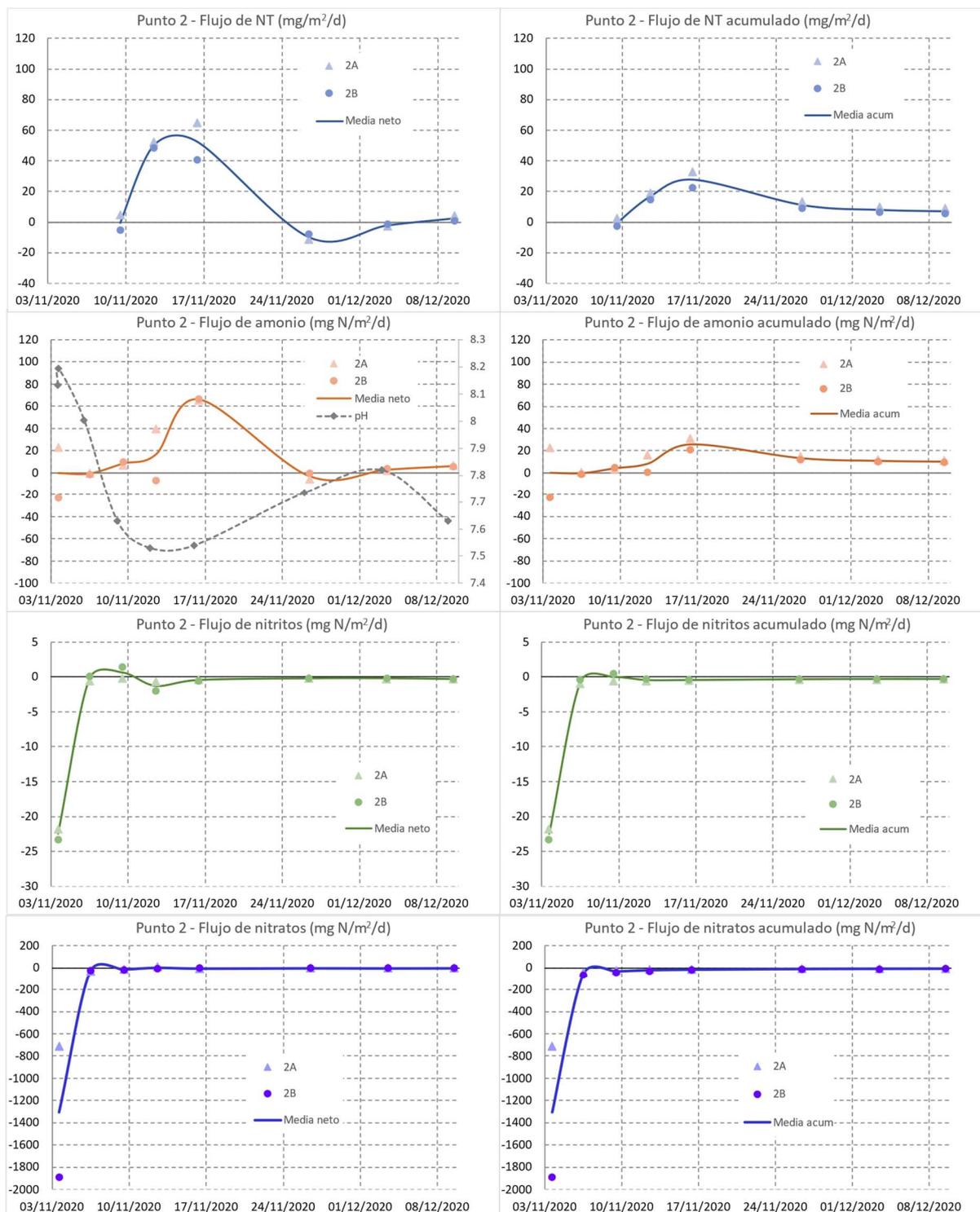
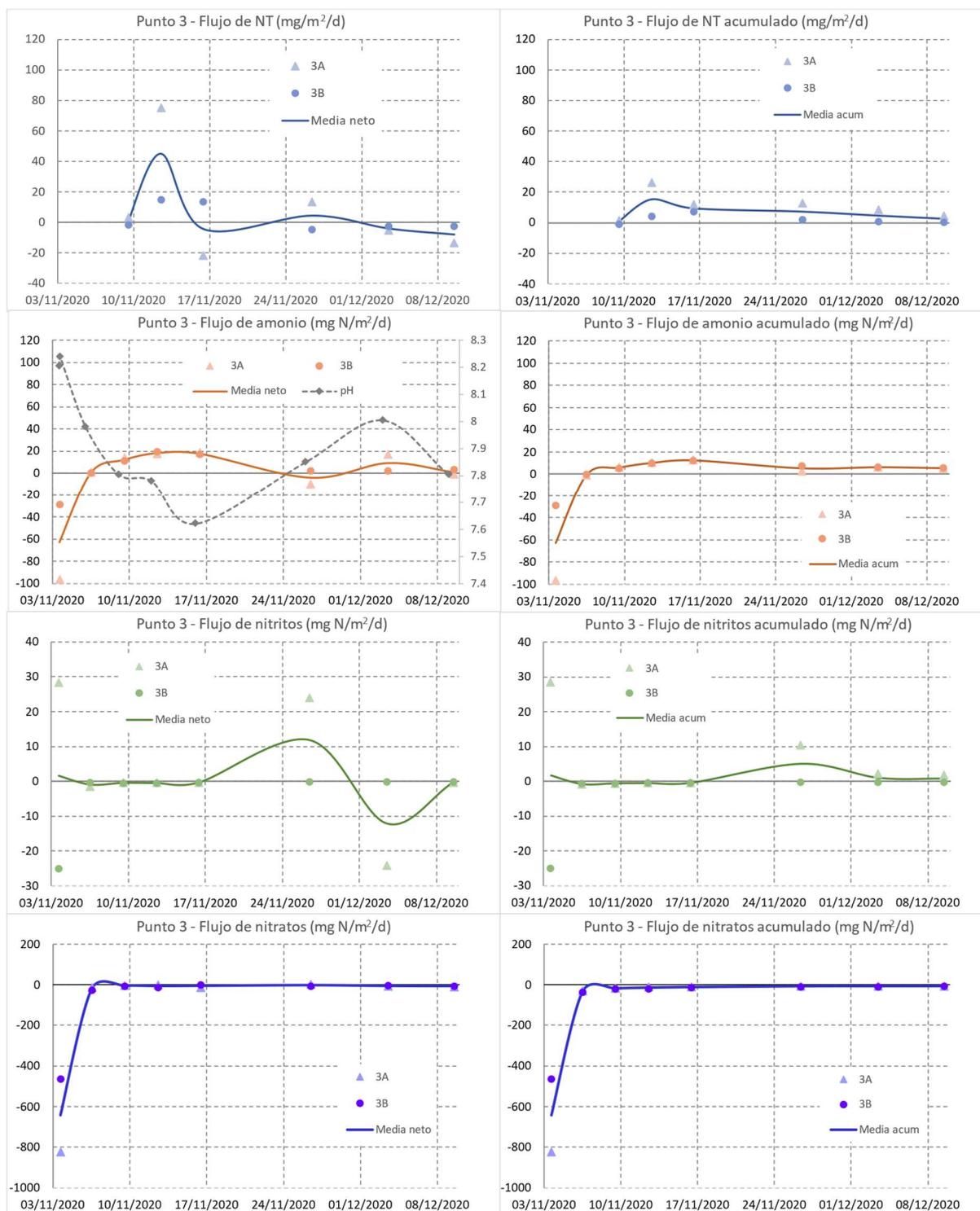


Figura 42. Resultados de los flujos puntuales (columna izda.) y acumulados (dcha) en el PUNTO 2, de las especies de N. De arriba abajo: NT, amonio, nitritos y nitratos. Los triángulos representan las réplicas "A" y los círculos las "B". La línea continua corresponde al valor medio de ambas réplicas.



**Figura 43.** Resultados de los flujos puntuales (columna izda.) y acumulados (dcha) en el PUNTO 3, de las especies de N. De arriba abajo: NT, amonio, nitritos y nitratos. Los triángulos representan las réplicas "A" y los círculos las "B". La línea continua corresponde al valor medio de ambas réplicas.

---

## 4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

---

Los resultados de las isotermas de adsorción muestran que el sedimento tiene una fuerte capacidad de adsorción de fósforo. Esta capacidad de adsorción puede estar ligada, entre otras cosas, al pH, a la presencia de oxihidróxidos de hierro y manganeso, carbonatos de calcio y de magnesio, limos y arcillas o materia orgánica.

### 4.1. MODELOS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH

---

En el punto 1 se puede observar a la izquierda una primera zona para concentraciones bajas en la que los datos se ajustan bien al modelo de Langmuir (Figura 44 y Figura 45). De este ajuste se ha obtenido el parámetro  $q_{\max}$  que recordamos que hace referencia a la cantidad máxima de soluto adsorbida, y que toma un valor de 2.07 mg/g (Tabla 12). Este valor indica que cada gramo de sedimento seco puede adsorber 2.07 mg de fósforo. Como ya fue descrito en el punto 2.2 del capítulo IV, el parámetro  $b$  está relacionado con la pendiente de subida del modelo de Langmuir, si  $b$  es elevada  $q_e$  aumenta muy rápidamente al aumentar la  $C_e$ , mientras que cuando  $b$  toma valores bajos la pendiente es menor. La  $q_{\max}$  obtenida es elevada, del orden de magnitud de la que presentan algunos materiales adsorbentes empleados para eliminar fósforo de las aguas (entre 0.699 mg/g en el sedimento bruto y 1.29 mg/g en sedimento con diferentes enmiendas de atapulgita natural rica en calcio (NCAP) en el Lago Taihu; entre 0.897 mg/g y 1.12 mg/g con diferentes enmiendas de NCAP en el Lago Chaohu, del trabajo de Yin et al., 2016), (entre 0.85 y 2.34 mg/g en función del tamaño de partícula en lodos a base de aluminio generado en una estación de tratamiento de agua potable, del trabajo de (Naranjo Ríos, 2017)). Sin embargo, el valor de  $b$  es relativamente bajo, lo que indica que se necesitan concentraciones altas de fósforo para alcanzar la  $q_{\max}$ . En la realidad esto podría significar que la concentración de fósforo en el agua intersticial puede tomar valores altos antes de llegar a saturar el sedimento.

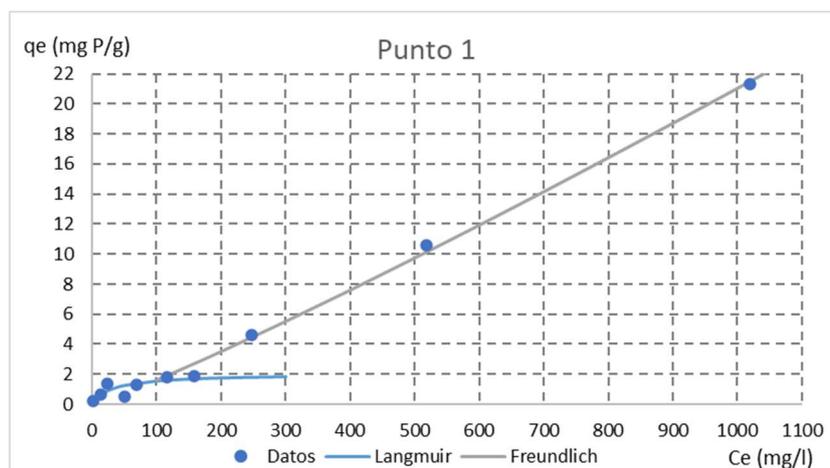


Figura 44. Representación gráfica de los datos obtenidos en el punto 1 y su ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich.

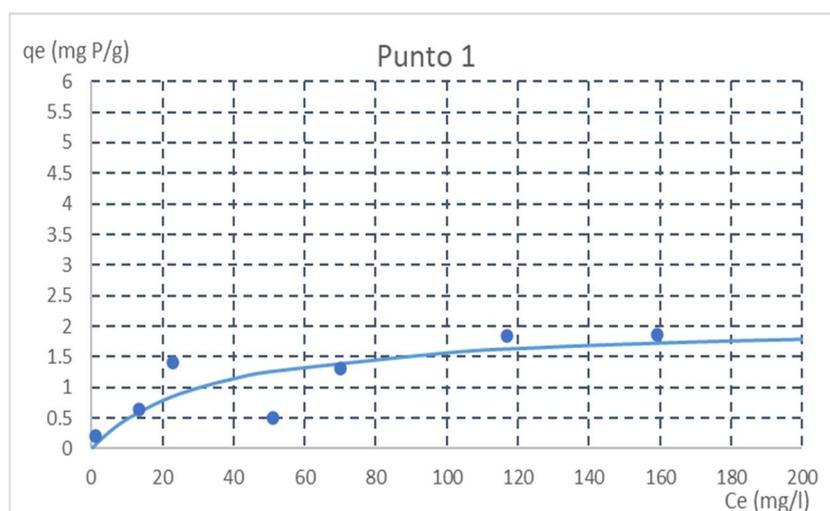


Figura 45. Detalle del ajuste de los datos experimentales (puntos azules) del punto 1 al modelo de Langmuir (línea).

En los puntos 2 y 3 la  $q_{\max}$  ha resultado mayor que en el punto 1 (Tabla 12), lo que podría explicarse por la presencia de material de granulometría menor, con mayor superficie específica disponible que favorecería la adsorción. El término  $b$  por el contrario ha resultado ser ligeramente menor que en el punto 1.

Como se puede ver en la misma tabla, el ajuste de los datos experimentales a los modelos puede considerarse bastante bueno en líneas generales teniendo en cuenta dos estadísticos:

- El coeficiente  $R^2$  cuya definición responde a "la proporción de la varianza total de los datos estimados a partir del modelo frente a la varianza de los datos observados", es decir, es una medida de la bondad del ajuste del modelo a los datos obtenidos

experimentalmente que puede tomar valores entre 0 y 1, cuanto más cercano a la unidad, mayor será el ajuste del modelo. El  $R^2$  obtenido es bastante alto en todos los casos.

- Otra medida del ajuste absoluto de los datos estimados a los observados es la raíz del error cuadrático medio (o RECM), que mide la desviación entre el valor estimado y el observado: cuanto menor sea el valor del RECM menor será la desviación y, por tanto, mejor será el ajuste. El %RECM expresa la proporción del RECM respecto al promedio de los datos experimentales. En este caso la raíz del error cuadrático medio toma valores muy bajos, en términos relativos el error se sitúa por debajo del 10%.

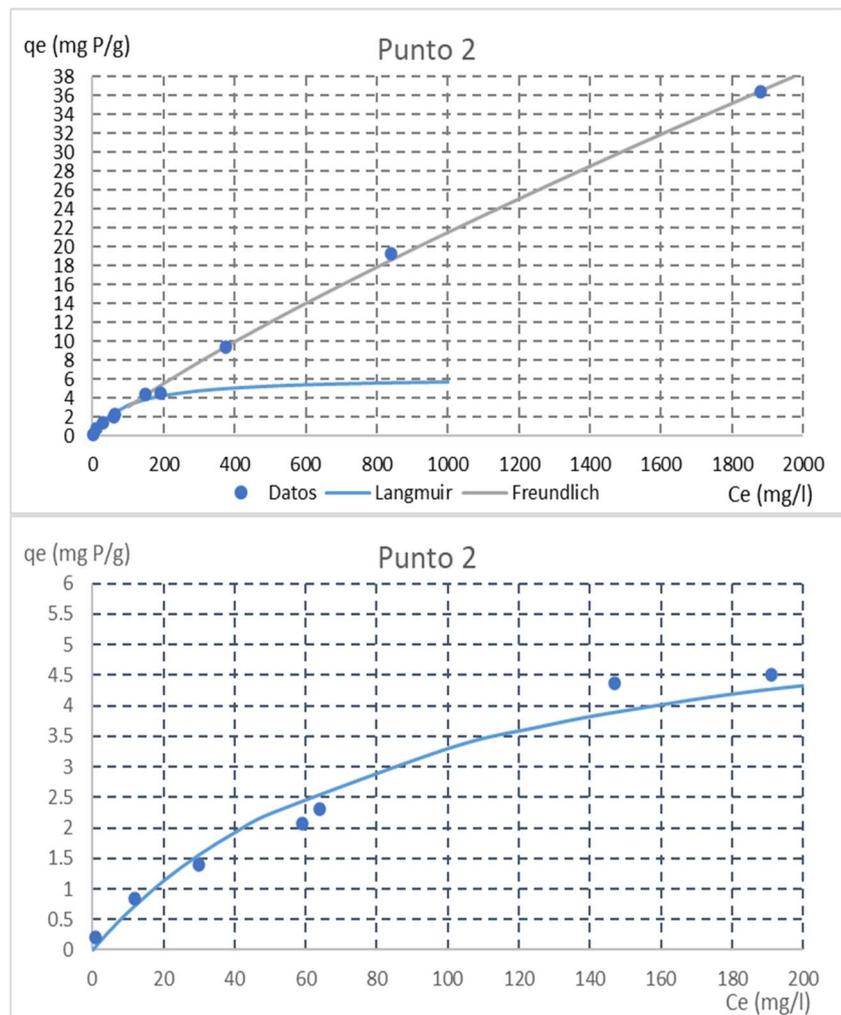
**Tabla 12.** Resultados del ajuste de los datos obtenidos a los modelos de Langmuir y Freundlich.  $R^2$  es el cuadrado del coeficiente de correlación entre los datos obtenidos experimentalmente y los del modelo. RECM es la raíz cuadrada del error cuadrático medio y % RECM es el RECM en términos relativos, respecto al valor medio de los datos experimentales.

<b>Parámetros del modelo de Langmuir</b>					
<b>Punto</b>	<b><math>q_{max}</math> (mg/g)</b>	<b>b (L/mg)</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>RECM</b>	<b>% RECM</b>
1	2.07	0.03	0.64	0.37	8%
2	6.30	0.01	0.97	0.29	4%
3	4.65	0.01	0.78	0.28	3%

<b>Parámetros del modelo de Freundlich</b>					
<b>Punto</b>	<b><math>K_F</math> (L/mg)</b>	<b>n</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>RECM</b>	<b>% RECM</b>
1	0.01	0.90	0.99	0.51	11%
2	0.07	1.20	0.99	0.39	5%
3	0.03	1.05	0.99	0.39	5%

En la Figura 46 y Figura 47 se puede observar el ajuste de los modelos en los puntos 2 y 3:



**Figura 46.** Representación gráfica de los datos obtenidos en el punto 2 y su ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich (arriba). Abajo detalle del ajuste de los datos experimentales (puntos azules) al modelo de Langmuir (línea azul).

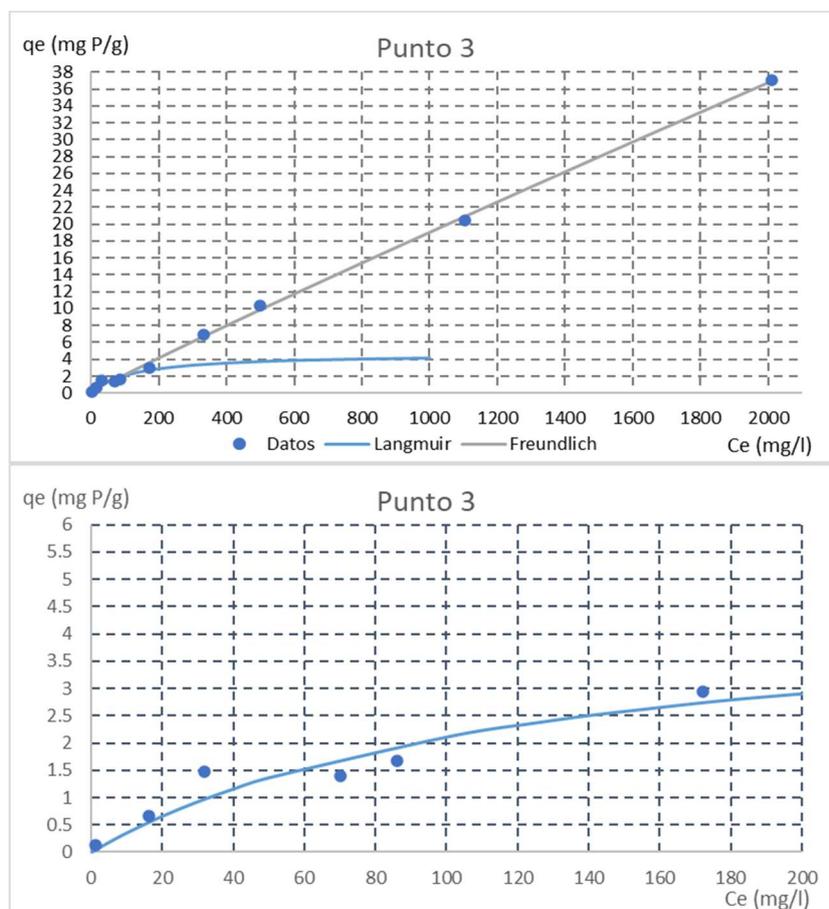


Figura 47. Arriba representación gráfica de los datos obtenidos en el punto 3 y su ajuste a los modelos de Langmuir y Freundlich. Abajo detalle del ajuste de los datos experimentales (puntos azules) al modelo de Langmuir (línea azul).

Los parámetros del modelo de Freundlich calculados corroboran las observaciones realizadas sobre los parámetros del modelo de Langmuir. La constante de Freundlich ( $K_F$ ), que relacionaba la afinidad entre soluto y material adsorbente en el punto de equilibrio, toma valores bajos, de la misma magnitud que los valores de la constante  $b$  en el de Langmuir. La constante  $n$  toma un valor menor que uno en el punto 1, y aunque muy próximo a la unidad, indica que el proceso de adsorción es desfavorable a concentraciones bajas de soluto en el equilibrio. Esto se ve reflejado en que la curva ( $C_e$  vs  $q_e$ ) tiene una pendiente pequeña a concentraciones bajas (Figura 48), mientras que cuando la  $n$  es mayor que la unidad, la pendiente es alta a concentraciones bajas. En los puntos 2 y 3, este valor de  $n$  ha resultado mayor a la unidad, indicando una adsorción más favorable que en el primer punto, a concentraciones bajas, tal y como sucede con el parámetro  $q_{max}$  del modelo de Langmuir (Tabla 12).

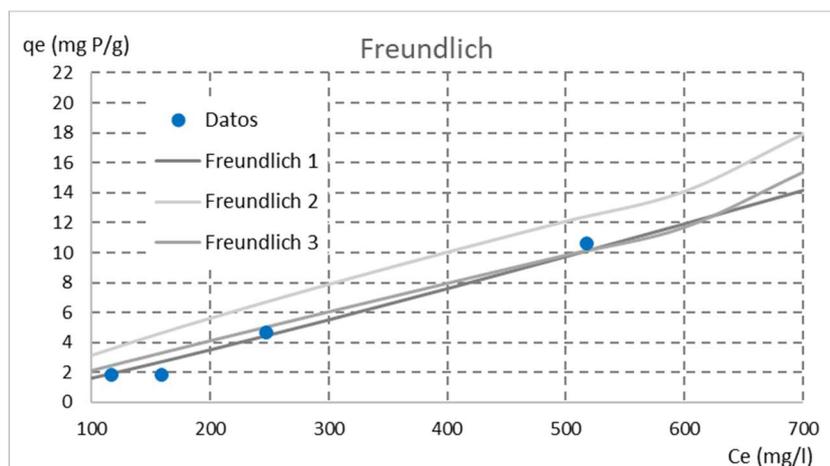


Figura 48. Detalle de la representación gráfica de los datos experimentales (puntos azules) obtenidos a las concentraciones más bajas y ajustados al modelo de Freundlich.

## 4.2. ELIMINACIÓN DE FÓSFORO Y DESORCIÓN

Tanto el porcentaje de remoción de fósforo, es decir la variación de la concentración una vez alcanzado el equilibrio con respecto a la concentración inicial, como la relación entre la concentración de soluto en el equilibrio y la concentración inicial, son buenos indicadores de la eficiencia del proceso de adsorción. En la Figura 49 se muestran los resultados para los tres puntos. Aquí se puede observar que los porcentajes de reducción de fósforo son superiores en general al 40%, tomando valores bastante superiores, entre 60 y 80%, en los vasos con menor concentración. Esto muestra que, aunque los coeficientes  $b$  y  $n$  de los modelos indican condiciones no muy favorables para concentraciones bajas, el proceso de adsorción, por el cual se retira fósforo del agua es bastante eficiente en el rango de menor concentración.

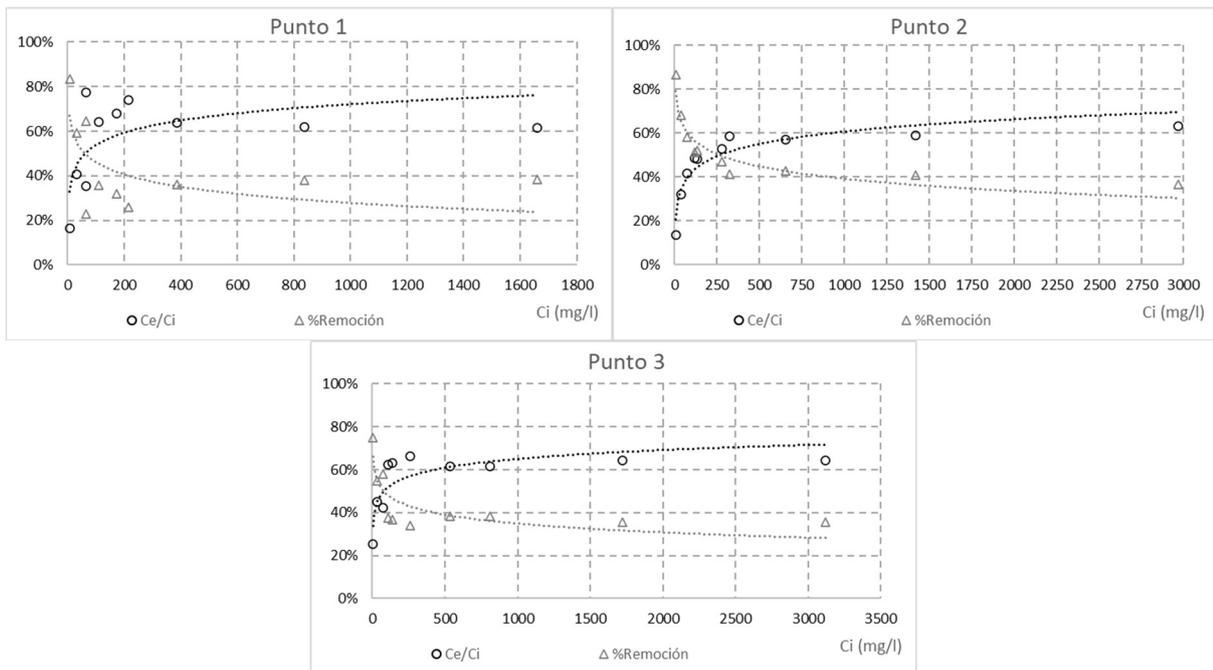
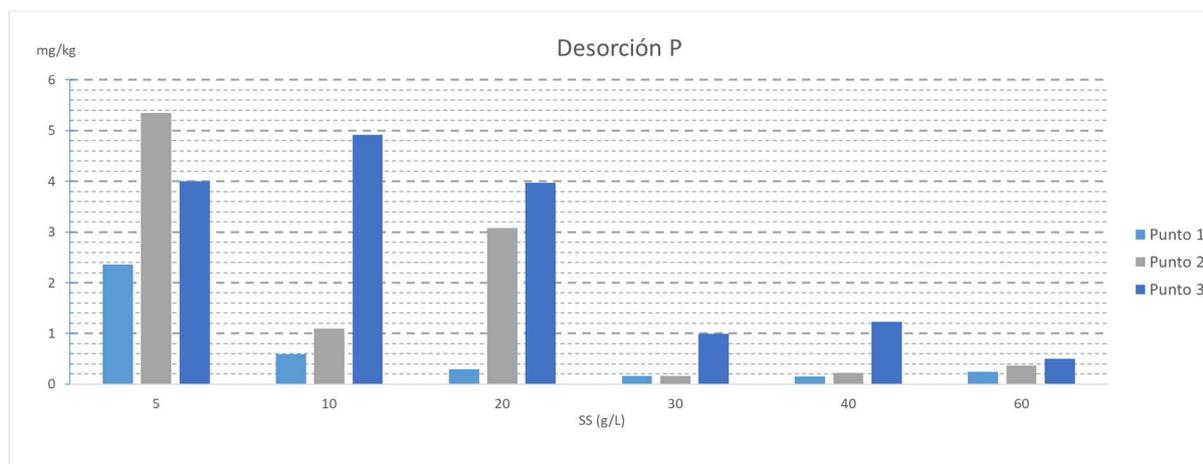


Figura 49. Porcentajes de remoción de P (triángulos) y relación Ce/Ci (círculos) de los tres puntos.

Por otro lado, los resultados de los ensayos de desorción realizados quedan representados en la Figura 50. En el eje de abscisas se representa la concentración de sedimento seco en el volumen de disolución con agua de red, en el eje de ordenadas la masa en miligramos de fósforo liberada por cada kilogramo de sedimento. Se puede observar que el fósforo liberado es bastante bajo, aunque cabe destacar que las concentraciones en la solución estaban muy cerca del límite de detección del método, por lo que las diferencias entre los 3 puntos hay que interpretarlas con precaución. Tal y como se observa en la representación gráfica, los puntos 2 y 3 han liberado más fósforo que el punto 1, justo al contrario que los resultados obtenidos en los ensayos de flujos. Esto podría explicarse por las condiciones de trabajo en cada uno de los ensayos, ya que en los flujos se intentó evitar la resuspensión al máximo y las columnas se mantuvieron en condiciones aerobias, al contrario que en las pruebas de desorción, donde el sedimento estuvo en continua agitación en un recipiente cerrado durante 24 horas, por lo que se podría haber solubilizado fósforo presente en el sedimento, que por el contrario en las condiciones en las que se encontraban las columnas, no se liberó.



**Figura 50.** Resultados de los ensayos de desorción en los tres puntos. En el eje x se representa la concentración de sedimento seco empleada en el ensayo, en el eje y se representan los mg de fósforo desorbidos por cada kg de sedimento seco.

Se observa también una tendencia a la disminución conforme la masa de sedimento en suspensión aumenta, es decir, se liberan menos miligramos de fósforo por cada gramo de sedimento. Una posible explicación a este fenómeno sería atribuible a un proceso de desorción-adsorción, esto es, que al tener más masa de sedimento en suspensión existirían más sitios disponibles para una posible re-adsorción, por lo que el fósforo que en un principio se había liberado, podría haber quedado atrapado de nuevo. No obstante, como se comentaba antes, todas las concentraciones son bajas y las diferencias deben relativizarse.

Según (Juárez Sanz et al., 2006) la capacidad nutritiva de un suelo puede clasificarse en nivel bajo cuando el fósforo soluble es menor que 65 mg/kg, nivel medio cuando se sitúa entre 65 y 109 mg/kg, y nivel alto cuando es mayor de 109 mg/kg. Otra clasificación es la reportada por (Espinoza et al., 2012) que relaciona el potencial de rendimiento esperado para una gran variedad de cultivos de su área con la concentración de nutrientes disponible en muestras superficiales, y clasifica concretamente los niveles de fósforo en muy bajo (<16 mg/kg), bajo (16-25 mg/kg), medio (26-35 mg/kg), óptimo (36-50 mg/kg) y por encima del óptimo (>50 mg/kg). Aunque siempre se ha de tener presente que cada suelo es diferente, estas dos clasificaciones pueden ayudar a comprender la magnitud de la desorción obtenida en este estudio, cuyo valor máximo fue de 5.3 mg P/kg en el punto 2 (Figura 50). Además, cabe remarcar que para la determinación del fósforo soluble se utiliza una solución concentrada de bicarbonato sódico ( $\text{NaHCO}_3$ ) y, por tanto, los resultados no son totalmente equiparables,

pero permite hacerse una idea de los niveles en los que se encuentra el sedimento de la laguna. Datos del proyecto LIFE ALBUFERA, en el que se evaluó con la misma metodología de extracción con bicarbonato, indicaban que por aquél entonces la concentración era baja (10.3-31.9 mg P/kg).

Como información complementaria, se consideró interesante analizar la concentración de fósforo total presente en el sedimento y comparar los valores obtenidos respecto a las capacidades máximas de adsorción ( $q_{max}$ ). En la Figura 51 se puede observar que el PT en el sedimento fue muy similar en los tres puntos de la laguna, situándose en torno a los 300 mg/kg. Este valor incluye todas las formas en las que puede encontrarse el fósforo en el sedimento: en forma orgánica, adsorbido o precipitado en forma de distintas sales, o en forma soluble en el agua intersticial. El valor no es nada despreciable, aunque es inferior al medido en los sedimentos del lago de l'Albufera, en zonas cercanas al tancat de Milia con valores entre 560 y 890 mg/kg (Martín Moneris, 1998)(MMA, 2004). Normalmente, en suelos agrícolas la concentración de nutrientes desciende con la profundidad. Dado que en el tancat de Milia se retiró una capa importante de suelo agrícola para construir la laguna, parece lógico que la concentración total de fósforo sea menor que en el sedimento superficial de l'Albufera.

El fósforo desorbido en los ensayos de desorción se situó aproximadamente entre los 2 y 5 mg/kg (Figura 50), el cual representa menos de un 2% de la concentración de fósforo total medida en el sedimento.

Por otro lado, los valores de  $q_{max}$  obtenidos son sensiblemente mayores a la concentración total de fósforo medida ( $q_{max}=2,07\text{mg/g}=2070\text{mg/kg}$ ), por lo que cabría esperar que éste todavía pudiera ser capaz de retener fósforo. No obstante, la capacidad de retención se ve muy influida por las condiciones de oxigenación de este, como se ha visto en los diferentes ensayos, en condiciones anóxicas el flujo de fósforo es considerablemente superior que en condiciones aerobias.

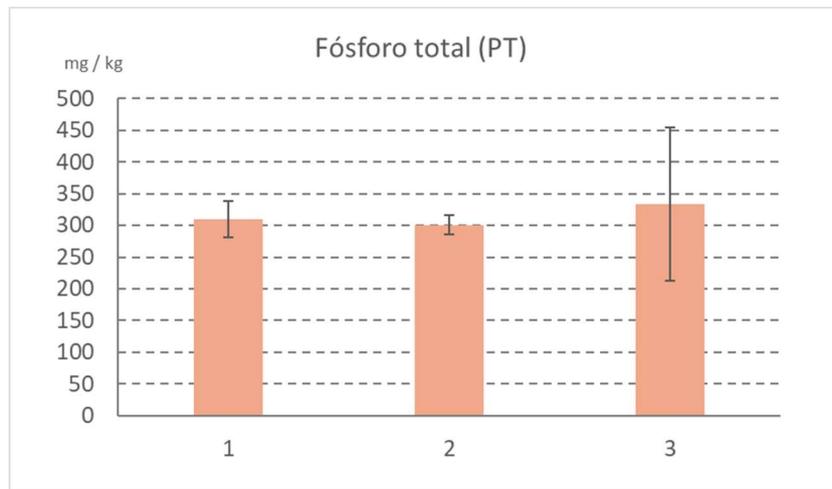


Figura 51. Concentración de PT en el sedimento (mg/kg) en los distintos puntos de la laguna.

## CAPITULO VI. CONCLUSIONES

- ✓ Los **ensayos de flujo de fósforo** han mostrado un flujo neto de fósforo a lo largo de los ensayos, el cual fue mayor en el punto 1 y descendió a lo largo de la laguna. Los valores obtenidos son considerablemente inferiores a los medidos en estudios llevados a cabo con sedimento del Puerto de Catarroja y del orden de los hallados en el Tancat de la Pipa (sector fp2). No obstante, el impacto sobre la columna de agua de la propia laguna dependerá en gran medida de las condiciones que se mantengan en ésta, en cuanto a niveles de oxigenación y renovación del agua. En las condiciones de funcionamiento actuales (1500 m<sup>3</sup>/d), se puede estimar que el flujo desde el sedimento puede provocar un incremento de la concentración en el entorno de 0.025 mg/L en condiciones aerobias, valor que se sitúa considerablemente por debajo del objetivo marcado en 0.1 mg/L. Por tanto, se considera que el sedimento en las condiciones actuales no compromete el cumplimiento de los objetivos de calidad del agua en el tancat.
- ✓ Por otro lado, los **ensayos de flujo de nitrógeno**, en las mismas condiciones de trabajo del humedal, se estima que puede provocar un incremento en la concentración de 0.25 mg/L. Entre los resultados esperados del proyecto LIFE ALBUFERA, en el ámbito de los humedales artificiales, se pretendía conseguir una concentración de NT de salida tras el tratamiento de 2 mg N/L, por lo que se estarían cumpliendo los objetivos de calidad con margen para absorber entradas de N imprevistas.
- ✓ Asimismo, del análisis de los flujos de las especies nitrogenadas se desprende que el proceso de mayor relevancia en las condiciones de trabajo ha sido la mineralización del nitrógeno orgánico proveniente de la descomposición del *perifiton*.
- ✓ La **capacidad máxima de adsorción de fósforo** del sedimento ha resultado ser considerablemente alta (2.07-6.30 mg/g), aunque los modelos de Langmuir y Freundlich indican que el proceso de adsorción a bajas concentraciones no es especialmente favorable.

- ✓ La **concentración total de fósforo en el sedimento** se sitúa en torno a los 300 mg/kg. Es considerablemente inferior a las capacidades máximas de adsorción ( $q_{max}$ ) obtenidas. No obstante, la capacidad de retención se ve muy influida por las condiciones de oxigenación de este. Como se ha visto en los diferentes ensayos, en condiciones anóxicas el flujo de fósforo es considerablemente superior que en condiciones aerobias. Por tanto, el hecho de haber hallado valores altos para la  $q_{max}$  no garantiza que el fósforo presente en el sedimento esté totalmente inmovilizado.
- ✓ Los **ensayos de desorción** han mostrado una baja liberación de fósforo, entre 2 y 5 mg/kg, lo que representa menos de un 2% del fósforo total medido en el sedimento. La liberación ha sido ligeramente superior en los puntos 2 y 3. Estos ensayos se realizan en condiciones aerobias y de intensa agitación, por lo tanto, los resultados no tienen por qué coincidir con los de los ensayos de flujo.

En conclusión, el sedimento se encuentra en unos niveles de acumulación de fósforo en los que puede comportarse como fuente o sumidero dependiendo de las condiciones de oxigenación. Por ello, es importante intentar mantener condiciones aerobias para minimizar el impacto de la posible difusión de fósforo desde el sedimento, aunque esto vaya en detrimento de la desnitrificación. Para ello, se puede disminuir el tiempo de retención hidráulico en la laguna, bien aumentando el caudal circulante bien disminuyendo su calado, en la medida que otros requerimientos de hábitat lo permitan, o bien combinando ambas medidas. También se puede contribuir a rebajar los niveles de nutrientes en el sedimento creando islas de vegetación que posteriormente se vayan segando, con el fin de extraer nutrientes del sistema.

Por otro lado, se considera interesante evaluar la magnitud de otros aportes como pueden ser los aportes asociados a las excreciones de la avifauna y/o fauna piscícola, con el fin de conocer cuáles tienen más importancia en términos de aporte de fósforo y nitrógeno.

## CAPITULO VII. BIBLIOGRAFÍA

- AENOR. (2015). *UNE-EN ISO 17892-1:2014 Geotechnical investigation and testing - Laboratory testing of soil - Part 1: Determination of water content*. 1–6.
- Blanco y de la Torre, F. (2017). Capítulo primero Los recursos hídricos en el mundo: cuantificación y - distribución Félix Blanco y de la Torre. *El Agua: ¿fuente de Conflicto o Cooperación?*, 21–70. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6115629>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am.Chem.Soc.*, 60(2), 309–319.
- CARREÑO, C. M. (2015). *Estudio de viabilidad para la reutilización de los fangos de ETAP como material adsorbente de fósforo procedente de efluentes de EDAR*. 2014–2015. <https://riunet.upv.es:443/handle/10251/113646>
- CE. (2019). *Informe final de la Comisión al Parlamento Europeo y al Consejo sobre la aplicación de la Directiva Marco del Agua (2000/60/CE). Planes hidrológicos del cuenca*.
- Colodro, I. (2012). *Experimentos ex situ para la determinación de flujos de nutrientes en la interfase agua-sedimento: Puesta a punto*.
- Comisión Europea. (2014). *La Directiva Marco del Agua de la UE*. <https://doi.org/10.2779/75335>
- Confederación Hidrográfica del Júcar. (2020). *Esquema de temas importantes de la Demarcación Hidrográfica del Júcar. Tercer ciclo de planificación hidrológica 2022-2027*. MITECO.
- Confederación Hidrográfica del Júcar. (2021). *Memoria-Anejo I. Designación de masas de agua artificiales y muy modificadas. Ciclo de planificación hidrológica 2015 - 2021*.
- Consejo Europeo. (1991). Directiva 91/271/CEE del Consejo sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. *Diario Oficial de La Unión Europea N° L*.
- Conselleria d'Economia Sostenible, Sectors Productius, C. i T. (2021). *Fitxa municipal Sollana*.
- Ley 2/1992, de 26 de marzo, del Gobierno Valenciano, de saneamiento de las aguas residuales de la Comunidad Valenciana, *Diari Oficial de la Generalitat Valenciana* (1992). <https://dogv.gva.es/es/eli/es-vc/l/1992/03/26/2/con/>
- Directiva 91/271/CEE, del 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas, 30 *Diario Oficial de las Comunidades Europeas* 40 (1991).

- Dotro, G., Langergraber, G., Molle, P., Nivala, J., Puigagut, J., Stein, O., & von Sperling, M. (2021). *Biological Wastewater Treatment Series* (Vol. 7, Issue November). IWA Publishing. <https://doi.org/10.2166/9781780408774>
- Espinoza, L., Slaton, N., & Mozaffari, M. (2012). Agricultura y Recursos Naturales Como Interpretar los Resultados de los Análisis de Suelos. *División of Agriculture Research and Extension*, 2. <http://www.uaex.edu>
- European Environment Agency. (2018). *European waters. Assessment of status and pressures 2018*. <https://doi.org/10.2800/303664>
- Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, Diario Oficial de las Comunidades Europeas 73 (2000). [https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:5c835afb-2ec6-4577-bdf8-756d3d694eeb.0008.02/DOC\\_1&format=PDF](https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:5c835afb-2ec6-4577-bdf8-756d3d694eeb.0008.02/DOC_1&format=PDF)
- Freundlich, H. M. F. (1906). Tiber die adsorption in losungen. *Z. Phys. Chem.*, 57(1)), 385–470.
- García-Velázquez, L., & Gallardo, A. (2017). El ciclo global del nitrógeno. Una visión para el ecólogo terrestre. *Ecosistemas*, 26(1), 4–6. <https://doi.org/10.7818/ECOS.2017.26-1.02>
- García Céspedes, J., & Vargas Azofeifa, I. (2017). Constantes de Freundlich kF de algunos plaguicidas en un suelo volcánico de Poás de Alajuela, Costa Rica. *Ciencia y Tecnología: Revista de La Universidad de Costa Rica*, 33(2), 19–37.
- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
- Guillem Avivar, A. (2016). *Manuales técnicos para la gestión de humedales artificiales en espacios naturales. Gestión de la vegetación para la mejora del hábitat y de la calidad del agua*. 3–73.
- Hernández, C., Martín, M., Oliver, N., & Moreno, L. (2015). *Secado de humedales artificiales de flujo superficial como medida de gestión. Influencia sobre el suelo, el agua y la vegetación helófitas*.
- IGME. (n.d.). *Inventario de Lugares de interés geológico. IELIG - LV001: Albufera de Valencia*. Retrieved June 28, 2021, from <http://info.igme.es/ielig/LIGInfo.aspx?codigo=LV001#documentacion>
- Izquierdo, M. (2010). Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción, evaluación de materiales y modelación del proceso. In *TDX (Tesis Doctorals en Xarxa)*. <http://www.tdx.cat/handle/10803/52130>
- Jaramillo, V. J. (2004). El ciclo global del carbono. In *Cambio climático: una visión desde México* (pp. 77–84).

- Juárez Sanz, M., Sánchez Sánchez, A., Jordá Guijarro, J. D., & Sánchez Andreu, J. J. (2006). *Diagnóstico del potencial nutritivo de suelo*. (Publicaciones Universidad de Alicante (ed.); 1ª). Universidad de Alicante.
- Lai, D. Y. F., & Lam, K. C. (2009). Phosphorus sorption by sediments in a subtropical constructed wetland receiving stormwater runoff. *Ecological Engineering*, 35(5), 735–743. <https://doi.org/10.1016/j.ECOLENG.2008.11.009>
- Langmuir, I. (1919). Adsorption of gases on glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(1914), 1361–1403.
- Li, X., Xie, Q., Chen, S., Xing, M., Guan, T., & Wu, D. (2019). Inactivation of phosphorus in the sediment of the Lake Taihu by lanthanum modified zeolite using laboratory studies. *Environmental Pollution*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.008>
- LIFE-ALBUFERA. (2016). *LIFE ALBUFERA*. <https://lifealbufera.webs.upv.es/tancat-de-milia/>
- Margalef, R. (1969). *Perspectivas de la limnología actual* (p. 5).
- Martín, M., Hernández-Crespo, C., Andrés-Doménech, I., & Benedito-Durá, V. (2020). Fifty years of eutrophication in the Albufera lake (Valencia, Spain): Causes, evolution and remediation strategies. *Ecological Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2020.105932>
- Martín, M., & Marzal, P. (1997). Modelación De La Calidad Del Agua. *Departamento De Ingeniería Hidráulica Y Medio Ambiente, Escuela Técnica Superior De Ingenieros De Caminos, Canales Y Puertos*, 210.
- Martín Monerris, M. (1998). *Modelación de la calidad en aguas superficiales. Aplicación al caso de l'Albufera de Valencia*.
- Mazzeo, N., Clemente, J., García-Rodríguez, F., Gorga, J., Kruk, C., Larrea, D., Meerhoff, M., Quintans, F., Rodríguez-Gallego, L., & Scasso, F. (2002). Eutrofización: causas, consecuencias y manejo. In *Perfil Ambiental del Uruguay*.
- Ministerio de Agricultura, A. y M. A. (2015). 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. *Boletín Oficial Del Estado*.
- 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, Boletín Oficial del Estado (2015). <https://www.boe.es/eli/es/rd/2015/09/11/817>
- Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas, Boletín Oficial del Estado 1 (2001). [www.boe.es/buscar/pdf/2011/BOE-A-2011-17887-consolidado.pdf](http://www.boe.es/buscar/pdf/2011/BOE-A-2011-17887-consolidado.pdf)

- MMA. (2004). *Pruebas preliminares en zona piloto sobre la relación entre los sedimentos, los metales pesados y el ciclo de nutrientes. Informe final. Informe del DIHMA de la UPV en el marco del Estudio para el desarrollo sostenible de L'Albufera de Valencia.*
- Mondría, M. (2003). ESTUDIO PARA EL DESARROLLO SOSTENIBLE DE L'ALBUFERA DE VALENCIA. *Ministerio de Medio Ambiente de España.*
- Mondría, M. (2010). *Infraestructuras y eutroficación en L'Albufera de València. El modelo CABHAL.* 432.
- 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).*
- Obregon, D. (2012). *Estudio comparativo de la capacidad de adsorción de Cadmio utilizando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje y de aceituna.*
- OCDE. (1982). OECD: Eutrophication of Waters. Monitoring, Assessment and Control. 154pp Paris: Organisation for Economic Co-Operation and Development 1982. *Internationale Revue Der Gesamten Hydrobiologie Und Hydrographie.*
- Organización de las Naciones Unidas. (2000). *Objetivos de Desarrollo del Milenio.* <https://doi.org/10.51378/eca.v55i623.6212>
- PNUD. (2015). *Objetivos de Desarrollo Sostenible.* <https://www.undp.org/es/sustainable-development-goals>
- Reddy, K. R., Kadlec, R. H., Flaig, E., & Gale, P. M. (1999). Phosphorus retention in streams and wetlands: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29(1), 83–146. <https://doi.org/10.1080/10643389991259182>
- Reddy, K. R., Patrick, W. H., & Broadbent, F. E. (1984). Nitrogen transformations and loss in flooded soils and sediments. *C R C Critical Reviews in Environmental Control*, 13(4), 273–309. <https://doi.org/10.1080/10643388409381709>
- Rosselló i Verger, V. M. (1979). Els espais albuferencs del País Valencià. *Acta Geologica Hispanica.*
- Ryding, S. O., & Rast, W. (1989). The control of eutrophication of lakes and reservoirs. *The Control of Eutrophication of Lakes and Reservoirs.* <https://doi.org/10.2134/jeq1991.00472425002000020030x>
- Sánchez, J., & Sanabria, J. (2009). Metabolismos microbianos involucrados en procesos avanzados para la remoción de Nitrógeno, una revisión prospectiva. *Revista Colombiana de Biotecnología*, 11(1), 114–124.
- Sanjaume, E., & Pardo Pascual, J. E. (2011). Las Dunas de la Devesa del Saler. In *Sociedad Española de*

---

*Geomorfología.*

- Scinto, L. J. (1990). *Seasonal variation in soil phosphorus distribution in two wetlands of South Florida*. University of Florida.
- Secretariat of the Convention on Wetlands. (2021). *Ramsar List of Wetlands of International Importance 2021*. 14, 1–40.
- Shiklomanov, I. A. (1998). World Water Resources. A new appraisal and assessment for the 21st century. In *UNESCO*. UNESCO.
- Soria, J. M., Miracle, M. R., & Vicente, E. (1987). Aporte de nutrientes y eutrofización de la albufera de Valencia. *Limnetica*.
- Soria, J. M., & Vicente, E. (2002). Estudio de los aportes hídricos al Parque Natural de la Albufera de Valencia. *Limnetica*.
- Supelco. (2019). *Crack Set 20 Spectroquant*.
- Supelco. (2020a). *Crack Set 10 Spectroquant*.
- Supelco. (2020b). *Test Nitratos Spectroquant*.
- Supelco. (2021a). *Test Amonio Spectroquant*.
- Supelco. (2021b). *Test Fosfatos Spectroquant para determinación de ortofosfatos*.
- Supelco. (2021c). *Test Nitritos Spectroquant*.
- UNESCO. (1971). *Convenio RAMSAR. Humedales de importancia internacional especialmente como hábitat de aves acuáticas*.
- Vallés, F. J., Martín, M., Nácher-Rodríguez, B., Hernández-Crespo, C., Andrés-Doménech, I., Eguibar, M. A., Gargallo, S., & Albentosa, E. (2018). *Manual técnico para una gestión óptima de la hídrica en humedales restaurados para mejora del hábitat y de la calidad del agua*.
- Verdú, A., Sanchis, C., & Marco, J. B. (1999). *Regadío Y Saneamiento Urbano En L´Albufera De Valencia*.
- Vicente, E., & Miracle, M. (1992). The coastal lagoon Albufera de Valencia: an ecosystem under stress. *Limnetica*, 8(March), 87–100.  
<https://www.researchgate.net/publication/253936580%0Ahttp://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:The+coastal+lagoon+albufera+de+valencia:+an+ecosystem+under+stress#0>

- 
- Viollier, E., Rabouille, C., Apitz, S. E., Breuer, E., Chaillou, G., Dedieu, K., Furukawa, Y., Grenz, C., Hall, P., Janssen, F., Morford, J. L., Poggiale, J. C., Roberts, S., Shimmield, T., Taillefert, M., Tengberg, A., Wenzhöfer, F., & Witte, U. (2003). Benthic biogeochemistry: State of the art technologies and guidelines for the future of in situ survey. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 285–286, 5–31. [https://doi.org/10.1016/S0022-0981\(02\)00517-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0981(02)00517-8)
- Vymazal, J. (1995). *Algae and element cycling in wetlands*.
- 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>
- Vymazal, J. (2010). Constructed wetlands for wastewater treatment. *Water (Switzerland)*, 2(3), 530–549. <https://doi.org/10.3390/w2030530>
- Water Resources Group. (2009). Charting Our Water Future. *Water*, June(3), 1–32. [http://www.mckinsey.com/App\\_Media/Reports/Water/Charting\\_Our\\_Water\\_Future\\_Full\\_Report\\_001.pdf](http://www.mckinsey.com/App_Media/Reports/Water/Charting_Our_Water_Future_Full_Report_001.pdf)  
<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Charting+Our+Water+Future#>  
[http://www.mckinsey.com/App\\_Media/Reports/Water/Charting\\_Our\\_Wate](http://www.mckinsey.com/App_Media/Reports/Water/Charting_Our_Wate)
- Weber, W. J. (1972). *Physicochemical processes for water quality control*. Wiley Interscience.
- Wu, P., Wang, N., Zhu, L., Lu, Y., Fan, H., & Lu, Y. (2021). Spatial-temporal distribution of sediment phosphorus with sediment transport in the Three Gorges Reservoir. *Science of The Total Environment*, 769, 144986. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.144986>
- Yin, H., Han, M., & Tang, W. (2016). Phosphorus sorption and supply from eutrophic lake sediment amended with thermally-treated calcium-rich attapulgite and a safety evaluation. *Chemical Engineering Journal*, 285, 671–678. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.10.038>