



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Dpto. de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente

Modelación matemática de procesos de adsorción de
fósforo en humedales artificiales de flujo subsuperficial.

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente

AUTOR/A: Barrancos Garrigos, Pablo

Tutor/a: Asensi Dasí, Enrique Javier

Cotutor/a: Hernández Crespo, Carmen

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

Trabajo Fin de Máster

MODELACIÓN MATEMÁTICA DE PROCESOS DE ADSORCIÓN DE FÓSFORO EN HUMEDALES ARTIFICIALES DE FLUJO SUBSUPERFICIAL.

Intensificación:

ANÁLISIS DE SISTEMAS DE RECURSOS HÍDRICOS

Autor:

PABLO BARRANCOS GARRIGÓS

Tutor:

DR. ENRIQUE JAVIER ASENSI DASÍ

Cotutor/es:

DRA. CARMEN HERNÁNDEZ CRESPO

SEPTIEMBRE, 2024



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: Modelación matemática de procesos de adsorción de fósforo en humedales artificiales de flujo subsuperficial.

Título del TFM en inglés: Mathematical modelling of phosphorus sorption processes in subsurface flow constructed wetlands.

Título del TFM en Valenciano: Modelatge matemàtic de processos d'adsorció de fòsfor en aiguamolls artificials de fluxe subsuperficial.

Alumno: Pablo Barrancos Garrigós

Tutor: Dr. Enrique Javier Asensi Dasí

Cotutor: Dra. Carmen Hernández Crespo

Fecha de Lectura: Septiembre, 2024

Resumen

En español (máximo 5000 caracteres)

En este Trabajo Fin de Máster se pretende llevar a cabo el modelado matemático de un humedal artificial para estudiar los procesos de adsorción que afectan al fósforo. En los modelos matemáticos de humedales desarrollados hasta ahora, los procesos de adsorción han sido estudiados de forma superflua, considerándolos como un término fuente-sumidero o incluso sin llegar a tenerlos en cuenta. Siendo el fósforo uno de los principales nutrientes causantes de la eutrofización en ecosistemas acuáticos parece contraproducente que la bibliografía existente sobre eliminación de los mismos en humedales sea tan limitada, esto se debe a que su eliminación en este tipo de sistemas es debida a la adsorción (Richardson, 1985), que como ya se ha comentado, ha sido un fenómeno poco considerado y estudiado en modelación de humedales.

La limitada capacidad de adsorción de los sustratos empleados tradicionalmente en humedales, junto a su falta de disponibilidad a un precio razonable, ha llevado a algunos autores a estudiar la efectividad de nuevos sustratos basados en el aprovechamiento de residuos. El aprovechamiento de fangos de potabilizadora deshidratados como sustrato de humedales ha generado especial interés entre la comunidad científica y el sector industrial en los últimos años. Los valores de capacidad de retención de fósforo en fangos deshidratados han sido determinados experimentalmente: 12 g de P/kg de fango deshidratado (Park & Polprasert, 2008), 31.9 g de P/kg de fango deshidratado (Babatunde et al., 2009), 35.8 g de PO₄³⁻/kg de fango deshidratado (Zhao et al., 2009), 9.3-19.2 g de PO₄³⁻/kg de fango deshidratado (Hernández Crespo et al., 2022). Estos valores ponen de manifiesto que los fangos deshidratados, además de contribuir a una economía circular, poseen una capacidad de

retención de fósforo equiparable a la de otros sustratos empleados tradicionalmente (0.31-44 g de P/ kg (Westholm, 2006)).

Este proyecto pretende aportar información de carácter científico sobre los procesos de adsorción que afectan a los fosfatos mediante el modelado matemático de un humedal de flujo subsuperficial vertical a escala real (60 m²) ubicado en Puzol (Valencia), del cual se han tomado datos durante 1 año y en el que se ha empleado fango deshidratado de potabilizadora como sustrato. Para realizar el modelado matemático y poder estudiar los procesos de adsorción, hay que resolver previamente el modelo de flujo. Para ello es necesario conocer las leyes de la física que rigen el flujo subsuperficial en zona saturada y no saturada, las ecuaciones existentes y los parámetros que las componen.

En valenciano (máximo 5000 caracteres)

En este Treball fi de màster es pretén dur a terme el modelatge matemàtic d'un aiguamoll artificial per a estudiar els processos d'adsorció que afecten el fòsfor. En els models matemàtics d'aiguamolls desenrotllats fins ara, els processos d'adsorció han sigut estudiats de manera supèrflua, considerant-los com un terme font-embornal o fins i tot sense arribar a tindre'ls en compte. Sent el fòsfor un dels principals nutrients causants de l'eutrofització en ecosistemes aquàtics sembla contraproductiu que la bibliografia existent sobre eliminació dels mateixos en aiguamolls siga tan limitada, això es deu al fet que la seua eliminació en esta mena de sistemes és deguda a l'adsorció (Richardson, 1985), que com ja s'ha comentat, ha sigut un fenomen poc considerat i estudiat en modelatge d'aiguamolls.

La limitada capacitat d'adsorció dels substrats emprats tradicionalment en aiguamolls, al costat de la seua falta de disponibilitat a un preu raonable, ha portat a alguns autors a estudiar l'efectivitat de nous substrats basats en l'aprofitament de residus. L'aprofitament de fangs de potabilitzadora deshidratats com a substrat d'aiguamolls ha generat especial interès entre la comunitat científica i el sector industrial en els últims anys. Els valors de capacitat de retenció de fòsfor en fangs deshidratats han sigut determinats experimentalment: 12 g de P/kg de fang deshidratat (*Park & *Polprasert, 2008), 31.9 g de P/kg de fang deshidratat (*Babatunde et al., 2009), 35.8 g de PO₄ 3- /kg de fang deshidratat (*Zhao et al., 2009), 9.3-19.2 g de PO₄ 3- /kg de fang deshidratat (Hernández Crespo et al., 2022). Estos valors posen de manifest que els fangs deshidratats, a més de contribuir a una economia circular, posseïxen una capacitat de retenció de fòsfor equiparable a la d'altres substrats emprats tradicionalment (0.31-44 g de P/ kg (*Westholm, 2006)).

Este projecte pretén aportar informació de caràcter científic sobre els processos d'adsorció que afecten els fosfats mitjançant el modelatge matemàtic d'un aiguamoll de flux subsuperficial vertical a escala real (60 m²) situat a Puçol (València), del qual s'han pres dades durant 1 any i en el qual s'ha emprat fang deshidratat de potabilitzadora com a substrat. Per a realitzar el modelatge matemàtic i poder estudiar els processos d'adsorció, cal resoldre prèviament el model de flux. Per a això és necessari conèixer les lleis de la física que regixen el flux subsuperficial en zona saturada i no saturada, les equacions existents i els paràmetres que les componen.

En inglés (máximo 5000 caracteres)

The aim of this Master's Thesis is to carry out the mathematical modelling of an artificial wetland to study the adsorption processes that affect phosphorus. In the mathematical models of wetlands developed so far, adsorption processes have been studied in a superfluous way, considering them as a source-sink term or even without taking them into account. Since phosphorus is one of the main nutrients causing eutrophication in aquatic ecosystems, it seems counterproductive that the existing literature on phosphorus removal in wetlands is so limited, because its removal in this type of system is due to adsorption (Richardson, 1985), which, as has already been mentioned, has been a phenomenon that has been little considered and studied in wetland modelling.

The limited adsorption capacity of the substrates traditionally used in wetlands, together with their lack of availability at a reasonable price, has led some authors to study the effectiveness of new substrates based on the use of waste. The use of dehydrated water treatment plant sludge as a wetland substrate has generated special interest among the scientific community and the industrial sector in recent years. The values of phosphorus retention capacity in dewatered sludge have been experimentally determined: 12 g P/kg dehydrated sludge (Park & Polpraset, 2008), 31.9 g P/kg dehydrated sludge (Babatunde et al., 2009), 35.8 g PO₄³⁻/kg dehydrated sludge (Zhao et al., 2009), 9.3-19.2 g PO₄³⁻/kg dehydrated sludge (Hernández Crespo et al., 2022). These values show that dewatered sludge, in addition to contributing to a circular economy, has a phosphorus retention capacity comparable to that of other traditionally used substrates (0.31-44 g P/ kg (Westholm, 2006)).

This project aims to provide scientific information on the adsorption processes that affect phosphates through the mathematical modelling of a full-scale vertical subsurface flow wetland (60 m²) located in Puzol (Valencia), for which data has been taken for 1 year and in which dehydrated sludge from a water treatment plant has been used as a substrate. In order to carry out the mathematical modelling and study the adsorption processes, the flow model must first be solved. To do this, it is necessary to know the laws of physics that govern subsurface flow in saturated and unsaturated zones, the existing equations and the parameters that compose them.

Palabras clave español (máximo 5): modelación, humedal, fango deshidratado, adsorción y fosfatos.

Palabras clave valenciano (máximo 5): modelatge, aiguamoll, fang deshidratat, adsorció y fosfats.

Palabras clave inglés (máximo 5): modelling, wetland, dehydrated sludge, adsorption and phosphates.



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Contaminación del agua por fósforo	1
1.2 Fases del proyecto	2
1.3 Marco legislativo	4
1.4 Fósforo	6
1.4.1 Eliminación biológica de fósforo	7
1.4.2 Eliminación físico-química de fósforo	7
1.4.3 La adsorción como proceso de eliminación de fósforo.	7
1.6 Modelación del proceso de adsorción	9
1.7 Curva de ruptura	12
1.7 Flujo de fluidos en medios porosos	13
1.7.1 Flujo en la zona saturada	13
Ley de Darcy	13
1.7.2 Flujo en la zona no saturada	14
Ecuación de Richards	15
Curva característica de retención	16
1.8 Humedales de tratamiento.	16
1.8.1 Humedales de flujo superficial	17
1.8.2 Humedales de flujo subsuperficial	18
2. ANTECEDENTES DE LA MODELACIÓN MATEMÁTICA DE HUMEDALES DE TRATAMIENTO	19
2.1 Modelación de humedales de tratamiento	19
2.2 Modelación basada en procesos de humedales de flujo subsuperficial.21	
□ Submodelo hidráulico	21
□ Submodelo bioquímico	21
□ Submodelo de plantas	22
□ Submodelo de colmatación	23
□ Submodelos de transporte reactivo	23
2.2.1 Balance entre complejidad del modelo y predicción de resultados	26



2.3 Programas informáticos empleados en la modelación basada en procesos de humedales subsuperficiales.	27
2.4 COMSOL Multyphysics.....	29
2.4.1 COMSOL Multyphysics y humedales de tratamiento.	31
3. OBJETIVOS	31
4. ÁREA DE ESTUDIO.	32
5. MATERIALES Y MÉTODOS.....	34
5.1 Trabajo experimental	34
5.1.1 Curva característica de retención	34
5.1.2 Densidad real.....	39
5.1.3 Densidad aparente	39
5.1.4 Conductividad hidráulica saturada	40
5.2 Trabajo de campo	41
5.2.1 Alturas en tubos de registro y arquetas	41
5.2.2 Extracción de sustrato inalterado.	41
5.2.3 Distribución de caudales	42
5.3 Metodología de la modelación matemática.....	42
5.3.1 Construcción de la geometría.	43
5.3.2 Selección de los materiales	43
5.3.3 Simulaciones de flujo	43
5.3.4 Selección de la malla	46
5.3.5 Calibración del modelo de flujo.....	46
5.3.6 Física de adsorción	46
5.3.7 Calibración de la adsorción	47
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
6.1 Resultados experimentales.....	48
6.1.1 Curva característica de retención	48
6.1.2 Densidad real.....	52
6.1.3 Densidad aparente y porosidad total.	53
6.1.4 Conductividad hidráulica saturada	54
6.1 Contextualización del funcionamiento del humedal.....	56



6.2.1 Dimensiones y descripción de la geometría real del humedal	56
6.2.2 Datos sobre el funcionamiento hidrodinámico del humedal.....	58
6.2.3 Datos sobre la calidad química del humedal	64
6.3 Resultados de modelación matemática:	67
6.3.1 Construcción de la geometría:	67
6.3.2 Selección de la malla	69
6.3.3 Calibración del modelo de flujo.....	74
6.3.3.1 Calibración de la capa semipermeable	74
6.3.3.2 Calibración del modelo hidrodinámico:	75
6.3.4 Resultados de la calibración de la adsorción	77
7. SIMULACIÓN BAJO CONDICIONES MEDIAS DE OPERACIÓN.	79
8. CONCLUSIONES	81
9. BIBLIOGRAFÍA.	83

1. INTRODUCCIÓN

El agua es un elemento fundamental en el equilibrio de la naturaleza y juega un papel esencial en el desarrollo económico y social de la humanidad. La creciente presión por la gran demanda de agua debido al crecimiento de la población, la expansión de la agricultura, la alta velocidad de consumo y de producción industrial, ha desembocado en una escasez cada vez más crítica de este recurso. Por todo ello, es necesario permanecer en una búsqueda constante de nuevas medidas que permitan gestionar y proteger un recurso tan valioso como el agua. Estas nuevas medidas deben tener un enfoque lo más sostenible posible que permita mitigar el calentamiento global y hacer frente a los nuevos desafíos que supondrá el cambio climático si queremos que las generaciones futuras puedan disfrutar también de este recurso.

Según la ONU, más del 80% de las aguas residuales generadas por actividades humanas se vierten en ríos o mares sin tratamiento previo, lo que representa un riesgo para la salud pública y los ecosistemas. Con el objetivo de reducir la contaminación del agua, entre otros, la ONU estableció los Objetivos de Desarrollo Sostenible. Para potenciar el cumplimiento de estos objetivos, los humedales de tratamiento suponen una gran ayuda por tratarse de una herramienta de bajo coste y poseer una alta eficiencia en la depuración de agua en pequeñas y medianas poblaciones (menos de 2000 h.e.), que representan el 74% en España y el 50% en la Comunidad Valenciana (Instituto Nacional de Estadística (INE), 2024).

1.1 Contaminación del agua por fósforo

En los últimos siglos, actividades como la ganadería, la agricultura, el desbroce de tierras, la gestión forestal, la expansión urbana o vertidos industriales no controlados han ido deteriorando cada vez más los ecosistemas acuáticos y terrestres (Smith et al., 1998). Todo ello ha ido alterando el ciclo hidrológico y ha generado un fuerte impacto en los ciclos biogeoquímicos globales de nitrógeno, carbono y fósforo.

Uno de los mayores problemas ambientales en todo el mundo es la eutrofización de masas de agua subterránea y superficial. La Directiva 91/271/CEE sobre tratamiento de las aguas residuales urbanas define la eutrofización de la siguiente manera: *“La eutrofización se define como 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”* (Directiva 91/271/CEE).

Estos nutrientes pueden llegar a los recursos hídricos del medio natural (mares, ríos o lagos) desde fuentes puntuales, como son los vertidos de plantas de tratamiento de aguas residuales, o desde fuentes difusas, como pueden ser vertidos agrícolas que llegan al medio receptor por escorrentía.

Aunque la Directiva achaca a la incorporación de nutrientes como la principal causa de la eutrofización, el crecimiento de fitoplancton puede verse incrementado por otros factores como la temperatura del agua o la intensidad lumínica.

Algunos de los efectos que puede generar en las masas de agua, son los siguientes (Martín & Marzal, 1999):

- Crecimiento masivo de algas que cubren la superficie del agua, bloqueando el paso de la radiación solar.
- Cambios en la concentración de oxígeno disuelto. En aquellas masas de agua con estratificación térmica, el oxígeno cambia en función de la profundidad, es decir, en el epilimnion (parte superior), se genera una alta concentración de oxígeno por la alta radiación solar que recibe, que favorece la fotosíntesis de las algas, mientras que en el hipolimnion (parte inferior) la concentración de oxígeno disuelto es baja. Además, durante la noche también disminuye el oxígeno por la respiración celular de las algas, pudiendo generarse en muchas ocasiones periodos de anoxia (Ver Figura 1).
- Empeoramiento de las características organolépticas en sistemas de abastecimiento de agua.
- Aumento de la turbidez
- Generación de compuestos tóxicos (NH_3 , SH_2 , cianobacterias)
- Incremento del pH.
- Pérdida de la biodiversidad, al predominar unos pocos grupos de fitoplancton como las cianocéfeas y diatomeas.
- Acumulación de nutrientes y materia orgánica en el fondo de la masa de agua.

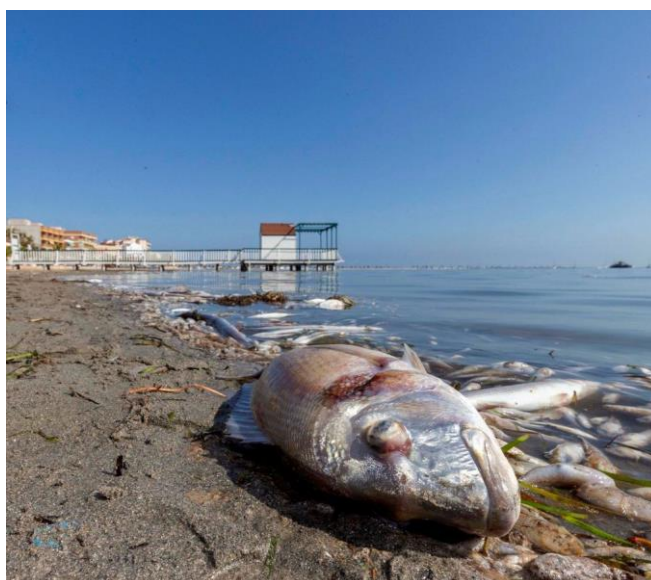


Figura 1. Peces muertos por anoxia en el Mar Menor, Murcia (El Confidencial, 2019).

1.2 Fases del proyecto

El presente trabajo final de máster se enmarca dentro del proyecto europeo Life Renaturwat y busca demostrar que los humedales de tratamiento que emplean fango deshidratado de potabilizadora como sustrato son una potencial tecnología de tratamiento de aguas para la eliminación de fosfatos en aguas residuales.

Por lo general, cuando se potabiliza agua siguiendo tratamientos físico-químicos se genera un efluente residual del orden del 5% del agua tratada. En España se producen hasta 120 000 toneladas de fango anualmente (Armenter et al., 2003). Entre los tratamientos físico-químicos es muy frecuente el uso de sales de aluminio para desestabilizar las partículas coloidales y permitir la formación de flóculos que posteriormente sedimentan en el decantador, los fangos que se depositan en el

sedimentador tienen por tanto una alta concentración de aluminio en su composición que les dota de propiedades adsorbentes de fósforo.

Con la finalidad de alargar la vida útil de los fangos de potabilizadora, otros alumnos del Máster en Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente han contribuido a la investigación sobre la fiabilidad del fango deshidratado de potabilizadora como adsorbente de fosfatos. Sus trabajos han supuesto la antesala del presente estudio y han aportado información de utilidad.

- Curso académico 2016-2017

Naranjo (2017) en su TFM *“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)”* estudió la capacidad máxima de adsorción de fosfatos que posee el fango deshidratado de potabilizadora de la ETAP La Presa a partir de las isotermas de Langmuir para tamaños de partícula comprendidos entre 0.063 y 9.50 mm.

De los resultados del estudio, se obtuvo que la capacidad de adsorción variaba entre 11.7 y 16.3 mg P-PO₄⁻³/g en función del tamaño de partícula. Con el fango que presentó una alta capacidad de adsorción (13.8 mg PO₄⁻³/g de fango deshidratado) se montaron dos columnas de adsorción, una de flujo discontinuo y otra de flujo continuo, estas operaron durante 125 y 70 días respectivamente, alcanzando una eliminación de fósforo del 99%.

- Curso académico 2017-2018

Moscardó (2018) en su TFM *“Estudio de viabilidad para la reutilización de los fangos de ETAP como material adsorbente de fósforo procedente de efluentes de EDAR”* extendió los ensayos en la columna de flujo discontinuo iniciados por Yarmari Naranjo y estuvo operando durante 450 días. Los resultados mostraron una eliminación del 80% de fósforo inorgánico, alcanzándose una saturación de la columna del 50.5%. Por otro lado, evaluó la capacidad del fango deshidratado de potabilizadora como ayudante en el proceso de precipitación química de fosfato mezclado con coagulante. Los resultados no manifestaron mejora en la calidad química del agua, además, los lodos generados fueron mayores en comparación al escenario en el cual se usaba el coagulante únicamente.

- Curso académico 2018-2019

Martínez (2019), autor del TFM *“Puesta en marcha de una planta piloto de humedal artificial de flujo subsuperficial empleando fango de potabilizadora como medio filtrante reactivo para mejorar la calidad del efluente de una EDAR”* puso en marcha dos plantas pilotos (Ver Figura 2) basadas en humedales artificiales de flujo subsuperficial en los que se empleó como sustrato fango de ETAP. Estos pequeños humedales tratarían el efluente procedente de la salida de los decantadores secundarios de la EDAR de Quart-Benáger (EDAR, QB). Los resultados del estudio concluyeron que ambas plantas piloto consiguieron reproducir las condiciones operacionales de humedales de flujo subsuperficial vertical tanto en condiciones cíclicas como continuas. También se consiguió una concentración media de fósforo total en el efluente inferior a 0.1 mg P/l, valor considerablemente inferior al límite legal establecido por el Plan Hidrológico del Júcar (0.6 mg P/l).



Figura 2. Plantas piloto de humedal artificial, a la izquierda en funcionamiento continuo y a la derecha por cargas (Martínez, 2019).

1.3 Marco legislativo

En Europa, la creciente demanda de agua de calidad y en cantidades adecuadas para todos los usos ha generado la necesidad de tomar medidas para proteger los recursos hídricos. La Directiva Marco Europea Del Agua (DMA) surge como respuesta a esta necesidad, buscando unificar las acciones en la gestión del agua en la Unión Europea. Su objetivo principal es preservar la calidad y cantidad de las aguas, garantizando su sostenibilidad.

Antes de la DMA, la Unión Europea implementó la Directiva de Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas, que se enfoca en la recolección, tratamiento y vertido de aguas residuales urbanas e industriales para proteger los ecosistemas acuáticos de los impactos generados por los vertidos de aguas residuales (Directiva 91/271/CEE). Cabe señalar que esta directiva se encuentra actualmente en revisión. En febrero de 2024 se aprobó de manera definitiva, por parte del Consejo Europeo, el texto de la Propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo sobre tratamiento de las aguas residuales urbanas. Se prevé que esta directiva sea aprobada a finales de 2024, tras la aprobación de la misma, los países miembros tendrán hasta 30 meses para su trasposición, a partir de entonces, la entrada en vigor será definitiva. Esta nueva directiva será más restrictiva con los límites de vertido de fósforo y nitrógeno (COM/2022/541 final).

En el anexo II de la norma mencionada quedan establecidos los criterios para la determinación de zonas sensibles y menos sensibles, según la Directiva 91/271/CEE: “Se considerará que un medio acuático es zona sensible, si puede incluirse en uno de los siguientes grupos:

- a) *Lagos de agua dulce naturales, otros medios de agua dulce, estuarios y aguas costeras que sean eutróficos o que podrían llegar a ser eutróficos en un futuro próximo si no se adoptan medidas de protección.*
- b) *Aguas dulces de superficie destinadas a la obtención de agua potable que podrían contener una concentración de nitratos superior a la que establecen las disposiciones pertinentes de la Directiva 75/440/CEE del Consejo, de 16 de junio de 1975, relativa a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable.*
- c) *Zonas en las que sea necesario un tratamiento adicional al establecido en el artículo 4 para cumplir las directivas del Consejo.*

En relación con ello, las «zonas menos sensibles», serán todas aquellas a las que el vertido de aguas residuales no tenga efectos negativos sobre el medio ambiente debido su morfología, hidrología o a las condiciones hidráulicas específicas existentes en esa zona”.

“El Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establece las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas, ha incorporado al ordenamiento jurídico interno los preceptos de la Directiva 91/271/CEE, de 21 de mayo, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. En él se impone a determinadas “aglomeraciones” urbanas la obligación de disponer de sistemas colectores para la recogida y conducción de las aguas residuales, y de aplicar a éstas distintos tratamientos antes de su vertido a las aguas continentales o marítimas. En la determinación de estos tratamientos se tiene en cuenta si los vertidos se efectúan en zonas sensibles o en zonas menos sensibles, lo que determinará un tratamiento más o menos riguroso” (RDL. 11/1995).

“El RD 509/1995 completa la incorporación de Directiva desarrollando lo dispuesto en el Real Decreto-ley, para lo cual fija los requisitos técnicos que deberán cumplir los sistemas colectores y las instalaciones de tratamiento de las aguas residuales, los requisitos de los vertidos procedentes de instalaciones secundarias o de aquellos que vayan a realizarse en zonas sensibles y regula el tratamiento previo de los vertidos de las aguas residuales industriales cuando éstos se realicen a sistemas colectores o a instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas” (RD. 509/1995).

En la Tabla 1 se presentan los valores de vertido máximo permitidos en cuanto a materia orgánica, nutrientes (nitrógeno y fósforo) y sólidos suspendidos, según el vertido se haga en una zona sensible o menos sensible de acuerdo con la Directiva 91/271/CEE (vigente actualmente). En color azul se presentan los nuevos requisitos que implementará la nueva directiva de tratamientos de aguas residuales urbanas.

Tabla 1. Requisitos para los vertidos procedentes de depuradoras de aguas residuales urbanas (RD 509/1995 & COM/2022/541 final).

Parámetros	Zonas menos sensibles		Zonas sensibles	
	Concentración (mg/l)	Reducción (%)	Concentración (mg/l)	Reducción (%)
DBO ₅	25	70-90	25	70-90
DQO	125	75	125	75
Sólidos suspendidos	35	90	35	90
Fósforo Total	-	-	2 (10 000-100 000 h.e.)	80
			1 (>100 000 h.e.)	
			0.7 (10 000-150 000 h.e.)	87.5
			0.5 (>150 000 h.e.)	90
Nitrógeno total	-	-	15 (10 000-100 000 h.e.)	70-80
			10 (>100 000 h.e.)	
			10 (10 000-150 000 h.e.)	80
			8 (>150 000 h.e.)	80

1.4 Fósforo

El fósforo es un elemento cada vez más escaso, pero de vital importancia para la vida, ya que juega un papel fundamental en los procesos biológicos. En la naturaleza, el fósforo no se encuentra en su forma pura, sino que forma parte de diversos minerales. Es la base de muchos compuestos, siendo los fosfatos (PO_4^{3-}) los más relevantes.

Principalmente se utiliza en la fabricación de fertilizantes a partir de rocas fosfáticas. La presencia de fósforo en aguas residuales municipales (tanto domésticas como industriales) se debe principalmente a desechos humanos y animales, detergentes sintéticos, productos de limpieza y fertilizantes. El fósforo puede encontrarse en forma soluble o suspendida; esta diferenciación se basa siguiendo un criterio de filtración, si las partículas tienen un tamaño mayor de $0.45 \mu\text{m}$ se trata de fósforo particulado, si es menor, fósforo soluble. El fósforo soluble o particulado puede ser a su vez orgánico o inorgánico. La concentración típica de fósforo total en aguas residuales urbanas oscila entre 4 y 15 mg P/l, siendo mayoritariamente fósforo inorgánico soluble (Metcalf & Eddy, 2003).

El fósforo puede clasificarse como:

- El fósforo orgánico soluble consiste en partículas coloidales que se derivan de la transformación del fósforo orgánico particulado, el cual no puede ser directamente asimilado por la biomasa y debe mineralizarse primero a fósforo inorgánico.
- El fósforo orgánico particulado es aquel que se encuentra en la materia orgánica y proviene de residuos alimenticios y animales
- El fósforo inorgánico soluble, también conocido como ortofosfato (PO_4^{3-}) es la forma que las plantas y microorganismos pueden asimilar. Dependiendo del pH del agua,

los ortofosfatos pueden encontrarse en diferentes especies iónicas (H_2PO_4^- , $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ y PO_4^{3-}).

- El fósforo inorgánico particulado es la fracción de fósforo inorgánico que ha sido adsorbido en sólidos suspendidos y sedimentos o contenido en compuestos inertes. En este estado, el fósforo se considera inerte y no causa problemas ambientales, ya que no puede ser digerido por la biomasa.

1.4.1 Eliminación biológica de fósforo

En las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas, el fósforo es eliminado principalmente por medio de procesos biológicos. Para conseguir eliminar este contaminante es necesario alternar etapas anaerobias con aerobias. En el periodo anaerobio las bacterias PAO liberan polifosfatos, aumentando considerablemente la concentración de fosfatos en el agua, posteriormente, en la etapa aerobia, estas mismas bacterias consumen los fosfatos y generan de nuevo polifosfatos que almacenan en su pared celular. El fósforo no se libera a la atmósfera, es retenido por los microorganismos en su pared celular.

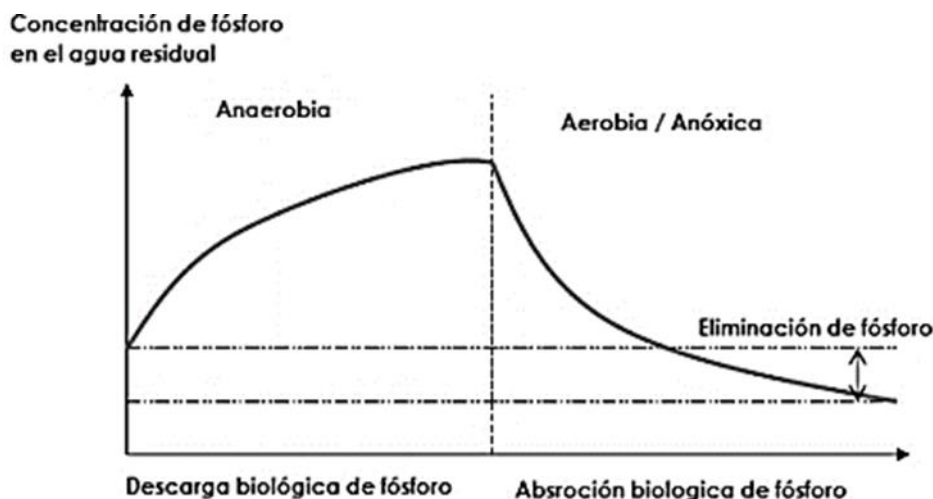


Figura 3. Evolución de la concentración de fósforo durante su eliminación biológica (Ferrer & Seco, 2007).

1.4.2 Eliminación físico-química de fósforo

El mecanismo empleado en tratamientos físico-químicos para eliminar fósforo es la precipitación química. Este mecanismo permite el precipitado de contaminantes solubles en agua como son los fosfatos. Para ello es necesario aplicar reactivos químicos, comúnmente sales de aluminio, de hierro o calcio, que reaccionen con el fosfato formando un precipitado insoluble que sedimentará. Entre los tratamientos físico-químicos empleados para eliminar fósforo, además de la precipitación química, también se encuentra la adsorción.

1.4.3 La adsorción como proceso de eliminación de fósforo.

La adsorción es el proceso por el cual partículas sólidas o superficies porosas retienen moléculas, iones u otras sustancias disueltas en el agua. Este proceso es comúnmente recurrido en tratamiento de aguas para eliminar metales pesados o compuestos orgánicos.

Durante la adsorción, las moléculas contaminantes se adhieren a la superficie del material sólido a través de interacciones químicas, físicas o electrostáticas. Dependiendo del tipo de interacción, se trata de un tipo de adsorción distinto (Ferrer & Seco, 2007):

a) Adsorción por intercambio.

Es un tipo específico de adsorción que se aborda por separado debido a su amplia aplicación en diversas áreas. En este proceso, se produce un intercambio iónico en el cual ciertos iones se concentran en una superficie debido a la atracción electrostática ejercida por los centros activos cargados presentes en el adsorbente. La preferencia para la adsorción de una molécula u otra está determinada por la carga del ion y en caso de que la carga sea la misma, por el tamaño molecular.

b) Fisisorción o adsorción física.

Este tipo de adsorción se caracteriza por ser reversible. Este tipo de adsorción es el menos potente de los tres, es resultado de fuerzas intermoleculares de atracción como las fuerzas de Van der Waals, entre las molecular del líquido y el material adsorbente. Debido a la baja energía del enlace que se forma en este tipo de adsorción, las moléculas adsorbidas pueden moverse libremente sobre la superficie del sólido, este fenómeno se ve favorecido a bajas temperaturas.

c) Quimisorción o adsorción química.

En la adsorción química se produce una interacción de tipo químico entre adsorbente y adsorbato que genera la formación de un nuevo compuesto en la superficie del sólido. Este tipo de interacción (química) genera enlaces entre adsorbente y adsorbato mucho más fuerte que interacciones electrostáticas o físicas, por ello también la quimisorción suele ser un proceso más lento, aunque irreversible.

- Factores influyentes en la adsorción (Ferrer & Seco, 2007):

a) Superficie específica

A medida que aumenta el área de superficie específica, la capacidad de adsorción del sistema también aumenta, ya que hay más centros activos disponibles para adsorber moléculas de adsorbato. Esto se debe a que la adsorción es un fenómeno de superficie.

b) Naturaleza del adsorbato

Factores como el tamaño molecular del soluto (adsorbato), la solubilidad en el disolvente, la estructura química o la naturaleza iónica, influyen en el grado de adsorción.

c) Naturaleza del adsorbente

Las propiedades químicas de la superficie del sólido adsorbente, pueden determinar el tipo de enlace que podría generarse entre adsorbente y adsorbato. Por otro lado, propiedades físicas como el tamaño de poro condicionan la velocidad y capacidad de adsorción.

d) Temperatura

La temperatura es un factor a considerar especialmente en aquellos casos en que la adsorción que se produzca sea fundamentalmente de tipo físico. En los enlaces de tipo físico, las moléculas pueden verse fácilmente alteradas por cambios en la temperatura y desorberse del material. De hecho, es común que los procesos de adsorción sean exotérmicos (Atkins & De Paula, 2007), en este tipo de procesos un aumento de la temperatura favorece la desorción.

e) pH

El pH condiciona la forma iónica en la que se encuentran muchas especies químicas en el entorno natural, y por ello es un factor a tener en cuenta en los procesos de adsorción.

f) Concentración inicial y dosis de adsorbente

La concentración de compuesto adsorbido aumentará cuanto mayor sea la concentración inicial del mismo compuesto, siempre y cuando haya suficientes centros activos disponibles para que se adhieran moléculas de adsorbato (Liu et al., 2011). También es lógico esperar que la velocidad de adsorción sea mayor si para la misma cantidad de adsorbato se aumenta la cantidad de adsorbente.

Además de los factores comentados en este apartado, el cambio de escala de laboratorio a piloto o a escala real también afecta a la adsorción. El método de contacto entre adsorbente y adsorbato y el modo de operación condicionarán la velocidad de adsorción y el rendimiento del sistema.

1.6 Modelación del proceso de adsorción

Aunque el proceso de adsorción puede ser descrito sin que exista equilibrio, por lo general, suele ser descrito matemáticamente mediante una isoterma. Una isoterma muestra cómo se relacionan las moléculas adsorbidas entre la fase líquida y la sólida cuando se alcanza el equilibrio de adsorción.

La Isoterma de Langmuir es una de las ecuaciones más recurridas para simular procesos de adsorción en modelación de calidad de aguas dada su sencillez numérica con respecto a otras ecuaciones. Por ello, generalmente se asume que se ha alcanzado un equilibrio entre las velocidades de adsorción y desorción:

$$R_a = R_d$$

La velocidad de adsorción, R_a (g/s), se define como la cantidad de masa adsorbida por unidad de tiempo (g/s) y toma la forma de la siguiente ecuación:

$$R_a = k_a c_d M_s (q_{\max} - c_p)$$

Donde k_a es la constante de adsorción de segundo orden ($m^3/g \cdot s$), c_d es la concentración del contaminante en la fase líquida (g/m^3), M_s es la masa de material adsorbente (kg), q_{\max} es la concentración máxima de adsorción en la fase sólida (g/kg) y c_p es la concentración en la fase sólida (g/kg).

La velocidad de desorción, R_d (g/s), se define como la cantidad de masa desorbida por unidad de tiempo (g/s) y toma la forma de la siguiente ecuación:

$$R_d = k_d M_s c_p$$

Donde k_d (s^{-1}) es la constante cinética de desorción de primer orden.

Igualando la velocidad de adsorción y de desorción, se obtiene la siguiente ecuación (isoterma de Langmuir):

$$c_p = \frac{q_{\max} \cdot c_d}{k_a/k_d + c_d}$$

La isoterma de Freundlich es otro modelo de adsorción en equilibrio comúnmente empleado entre investigadores. Esta isoterma asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea y que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas. La isoterma de Freundlich viene dada por la siguiente ecuación:

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

Donde n y K_F ($g \cdot kg^{-1} (l \cdot g^{-1})^{1/n}$) son constantes que reflejan la intensidad y la capacidad de adsorción, respectivamente.

Además de las isotermas de Langmuir y Freundlich, también existe la isoterma BET.

Si se representa la isoterma de Langmuir se obtiene una curva donde se aprecian dos regiones asintóticas (Figura 4).

Para concentraciones bajas de contaminante, se puede observar que la cantidad adsorbida de contaminante aumenta de manera lineal (Ver Figura 4), esto permite linealizar la curva para ese tramo, lo que supone que un aumento en la concentración de la fase líquida resulta en un aumento proporcional en la concentración en la fase sólida, es decir, una cinética de primer orden.

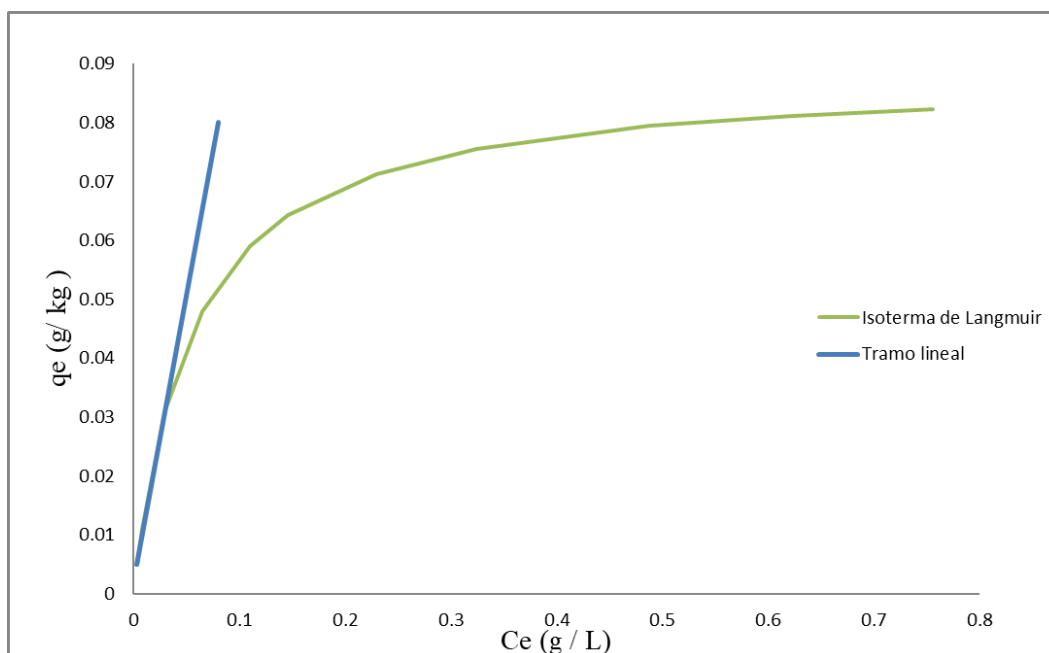


Figura 4. Isoterma de Langmuir.

En esa situación, se asume que hay una cantidad significativa de centros activos libres en la monocapa propuesta por el modelo de Langmuir, lo que permite estimar que la concentración del contaminante en el sólido es insignificante en comparación con la capacidad máxima de adsorción del sólido.

$$R_a = k'_a c_d M_s$$

Donde k'_a es el producto de la constante de adsorción por la capacidad máxima de adsorción. De este modo se asume que la concentración de contaminante en el sólido no afecta a la velocidad de adsorción.

Si igualamos de nuevo la velocidad de adsorción (R_a) y la velocidad de desorción (R_d), se obtiene la siguiente relación:

$$c_p = K_p \cdot c_d$$

Donde K_x es el coeficiente de partición (m^3/g). Este término corresponde con la pendiente del tramo lineal de la curva y relaciona la fracción disuelta del contaminante con la fracción adsorbida.

Para el caso de un reactor tanque continuo de mezcla completa, se podría plantear un balance de materia diferenciando la concentración en la fase líquida y sólida, como se propone a continuación:

$$V \frac{dc_d}{dt} = Qc_{d,in} - Qc_d + k_d c_p M_s - k'_a c_d M_s$$

$$V \frac{dc_p}{dt} = Qc_{p,in} - Qc_p - k_d c_p M_s + k'_a c_d M_s$$

Donde V es el volumen del reactor (m^3), $c_{d,in}$ es la concentración disuelta en el influente, c_d es la concentración disuelta en el efluente, $c_{p,in}$ es la concentración particulada en el influente y c_p la concentración particulada en el efluente. Sumando ambas ecuaciones se obtiene la siguiente:

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

Donde:

$$c = c_d + c_p$$

$$c_{in} = c_{d,in} + c_{p,in}$$

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

$$F_d = \frac{c_d}{c} = \frac{1}{1 + K_p m}$$

$$F_p = \frac{c_p}{c} = \frac{K_p m}{1 + K_p m}$$

$$1 = F_d + F_p$$

Donde m (kg/m^3) representa la relación entre la masa de material adsorbente y el volumen del reactor.

1.7 Curva de ruptura

Para estudiar el proceso de adsorción en tratamiento de aguas residuales, es común emplear la curva de ruptura. La curva de ruptura representa la evolución teórica de la relación entre la concentración del efluente y del influente en función del tiempo o del volumen tratado en una columna de adsorción.

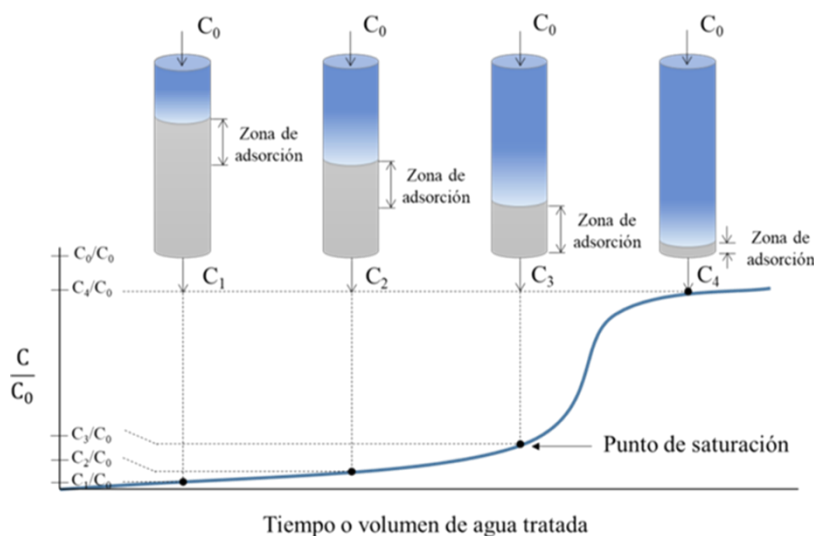


Figura 5. Curva de ruptura (Weber, 2003)

En la parte superior de la imagen se observa cómo avanza el frente de adsorción con el volumen tratado en una columna de lecho fijo. En este tipo de sistemas donde el agua entra por la superficie, el soluto se adsorbe más rápido en las zonas superiores del lecho donde todavía no se han adsorbido moléculas de adsorbato y existen muchos centros activos libres.

En la entrada de la columna, la concentración de soluto en el agua es máxima y queda adsorbido prácticamente por completo, las moléculas que no son adsorbidas son retenidas en zonas inferiores, generándose así un perfil descendente de concentración adsorbida en profundidad. A medida que pase el tiempo, la concentración en todo el perfil irá aumentando de forma proporcional, de forma que las capas superiores se irán saturando y el frente de adsorción irá descendiendo (Weber, 2003).

Llegará un momento que una parte considerable del lecho esté saturada, siendo mayor la cantidad de centros activos ocupados por moléculas de adsorbato que libres, y descendiendo así el rendimiento de eliminación de la columna.

Una vez se alcanza el punto de saturación, el tiempo de vida útil de la columna está próximo a su agotamiento y el rendimiento de la columna desciende bruscamente. Se considera que cuando la concentración de salida es la mitad de la concentración de entrada, el lecho debe ser regenerado o intercambiado (Ferrer & Seco, 2007).

1.7 Flujo de fluidos en medios porosos

El agua en el suelo presenta un estado de energía (Ψ) debido a su potencial osmótico (Ψ_o), su potencial gravitacional (Ψ_g) y su potencial tensiométrico (Ψ_t).

El potencial gravitacional se define como el trabajo que es necesario aplicar para transportar una unidad de masa de agua de un nivel de referencia a otro 'x', contrarrestando la acción del campo gravitatorio. El potencial osmótico resulta de la diferente concentración de solutos entre dos puntos del suelo, en los suelos sin membranas el potencial osmótico no influye en el movimiento del agua y por tanto no se tiene en cuenta. El potencial tensiométrico tiene dos componentes, una debido a la presión hidrostática (Ψ_h) y otra debida al potencial matricial (Ψ_m) (Ingelmo & Cuadrado, 1986).

$$\Psi = \Psi_o + \Psi_t + \Psi_g$$

$$\Psi_t = \Psi_m + \Psi_h$$

Definiendo la saturación de un terreno como la porción de volumen de poros ocupado por agua entre el volumen total de poros, el flujo a través de medios porosos se puede diferenciar en flujo en zona saturada, cuando todos los poros del medio están ocupados por agua, y flujo en zona no saturada; los poros del medio están parcialmente llenos de agua.

En zona no saturada, el término de la presión hidrostática (Ψ_h) es nulo y el potencial matricial es el componente principal del potencial tensiométrico y en la zona saturada ocurre lo contrario; no existe potencial matricial pero sí hidrostático.

1.7.1 Flujo en la zona saturada

Ley de Darcy

En 1856 Henry Darcy (1803-1858) llevó a cabo uno de los experimentos más determinantes en el mundo de la hidrogeología que permitió formular una ecuación para conocer mejor el flujo de agua a través de un lecho poroso. Darcy demostró que el volumen de agua que fluye a través de un medio arenoso saturado de agua por unidad de tiempo, dependía de cuatro factores:

- 1) Área que atraviesa.
- 2) Espesor del lecho que atraviesa.
- 3) Profundidad del agua.
- 4) Conductividad hidráulica.

Mediante una serie de simplificaciones, Darcy demostró que la velocidad con la que un fluido se mueve a través de un medio poroso obedece a la siguiente expresión matemática:

$$q = K \cdot i$$

Donde 'q' es la densidad de flujo, que se define como el volumen de agua que pasa a través de un plano perpendicular a la dirección del flujo, por unidad de tiempo e 'i' es el gradiente hidráulico (expresado normalmente como $\Delta H/\Delta L$).

K es la conductividad hidráulica. La conductividad hidráulica depende de las propiedades del fluido y del medio. La conductividad hidráulica (k_{pg}/η) puede ser separada en dos términos: fluidicidad ($\eta/\rho g$), donde ρ y η son la densidad y la viscosidad del fluido, respectivamente, y permeabilidad intrínseca del medio (k), la cual depende de la estructura porosa y geometría (Tindall et al., 1999).

El agua de un medio poroso no fluye en línea recta, sino que viaja a través de poros de distinto tamaño existentes en el medio, resultando en un camino mucho más largo que una línea recta. El efecto de este camino de flujo serpenteado en la permeabilidad del medio es tomado en cuenta a través de la tortuosidad. Cuando el medio permanece saturado, todos los poros están llenos de agua y los canales por los que fluye son de un tamaño constante, sin embargo, si el medio comienza a hacerse no saturado, el agua contenida en los poros disminuye, aumentando la tortuosidad del camino y disminuyendo la conductividad hidráulica (Tindall et al., 1999).

Esta dependencia de la conductividad hidráulica con el contenido de agua se discute de forma más detallada en el apartado 1.7.2.

1.7.2 Flujo en la zona no saturada

Cuando dos fluidos diferentes e inmiscibles entran en contacto, se generan unas fuerzas resultantes en la interfaz de ambos fluidos. En el caso de la interfaz aire-agua que se genera en las zonas no saturadas, las moléculas de agua que se encuentran en la interfaz, se encuentran más fuertemente atraídas por las moléculas de agua que por las moléculas de aire, generando así en la interfaz una fuerza resultante normal hacia el agua, este fenómeno es conocido como tensión superficial. Este fenómeno junto con las fuerzas de adhesión entre las moléculas de agua y las partículas de la matriz sólida y las fuerzas de cohesión entre moléculas de agua genera lo que se conoce como capilaridad, que genera una fuerza resultante que “tira” del fluido (Lidón, 2022).

En la zona no saturada se considera que todo el aire que rellena los poros está interconectado y que, por tanto, se encuentra a presión atmosférica. Tomando como referencia la presión atmosférica, el agua se encuentra sometida a una presión negativa denominada succión, esta succión es la diferencia entre la presión del aire y del agua en la interfaz, y refleja la tendencia del medio a succionar o retener el agua. La succión de la matriz porosa es el principal componente del potencial matricial.

Al igual que en la zona saturada el flujo de agua es debido a un potencial gravitatorio y de presión, el flujo en la zona no saturada es función del potencial matricial y del potencial gravitatorio. En estos casos, por tanto, el cabezal hidráulico (H) en un punto (1) se expresa como $-h_1 + z_1$, donde $-h$ es el potencial matricial y z es el potencial gravitacional, de igual forma, si se tiene otro punto (2) en el medio insaturado, en el que el cabezal hidráulico se expresa como $-h_2 + z_2$, la sustracción de ambos cabezales dará el cambio en el cabezal hidráulico: $\Delta H = H_1 - H_2 = -(h_1 - h_2) + (z_1 - z_2)$ (Tindall et al., 1999).

El potencial matricial solo toma valores negativos dentro de un amplio rango de variación (desde -1 milibar a -15000 milibares). En un suelo no saturado, cuanto mayor sea el contenido de agua, menor es el potencial matricial (es decir, más positivo) y, por tanto, menor es la succión.

En los medios porosos, los poros de mayor tamaño son los primeros en vaciarse, esto genera un rápido decaimiento en el contenido de agua del medio y por tanto, un rápido descenso en la conductividad hidráulica no saturada. Esto es debido a que el fluido es restringido a fluir por canales más pequeños debido al descenso en contenido de agua. Los caminos no solo se hacen más estrechos, sino que el camino del flujo se hace más tortuoso y el agua puede llegar a fluir por film de hidratación (Tindall et al., 1999).

La variación de la conductividad hidráulica con el contenido de agua hace que las ecuaciones que rigen el flujo en la zona no saturada sean no lineales, lo cual genera una complejidad añadida a su resolución.

Ecuación de Richards

La ley de Darcy no permite describir de forma adecuada el flujo a través de la zona no saturada debido al rápido decaimiento que se observa tanto en el contenido volumétrico de agua como en la conductividad hidráulica y en el área transversal disponible para el flujo de agua en la zona no saturada, por ello, se ha extendido la ley de Darcy asumiendo que el valor de K es función del potencial matricial (Ψ_m) y/o del contenido volumétrico de agua (θ). Cuál de estas dos opciones emplear sigue siendo algo controversial a día de hoy, sin embargo, la forma que emplea K en función del contenido de agua es la más extendida debido a la dificultad de obtener un valor específico de θ para un valor concreto de Ψ_m , además, dejando K como función de θ se evitan más problemas de histéresis, ya que $K(\theta)$ presenta menos histéresis que $K(\Psi_m)$ (Tindall et al., 1999).

Por consiguiente, en forma de tensor, la extensión de la ley de Darcy puede expresarse de la siguiente forma:

$$q = -K(\theta)\nabla H$$

A través de una serie de simplificaciones se llega a la ley de Richards (1931) que describe el flujo de agua en un medio poroso variablemente saturado en una única dimensión (z):

$$q = -K(\theta) - K(\theta)\left(-\frac{\partial \Psi_m}{\partial \theta}\right)\frac{\partial \theta}{\partial z}$$

Dado que no existe ninguna relación universal que describa como varía la conductividad capilar en función de la succión del suelo o del contenido de agua, algunos autores han propuesto relaciones empíricas, las más recurridas en la bibliografía son las desarrolladas por Van Genuchten (1980) y Brooks & Corey (1966).

$$K(\theta) = K_s \left(\frac{\theta - \theta_r}{\Phi - \theta_r}\right)^n \quad (\text{Brooks \& Corey, 1966})$$

$$K(\theta) = K_s \sqrt{\frac{\theta - \theta_r}{\Phi - \theta_r}} \left[1 - \left(\frac{\theta - \theta_r}{\Phi - \theta_r}\right)^{\frac{1}{m}}\right]^2 \quad (\text{Van Genuchten, 1980})$$

Donde $m = 1 - 1/n$; $K(\theta)$ es la conductividad hidráulica no saturada; K_s es la conductividad hidráulica saturada para el mismo medio; n es una constante empírica; Φ es la porosidad del medio y θ_r es el contenido volumétrico de agua residual.

Curva característica de retención

Para sustraer materia adherida a un material es necesario aplicar una energía igual o ligeramente superior a la energía con la que está retenida. La curva característica de humedad permite relacionar la presión que es necesaria aplicar sobre un terreno saturado de agua para que el agua deje de estar retenida en la matriz sólida. Esta curva permite estimar parámetros esenciales del flujo en zona no saturada (Ingelmo & Cuadrado, 1986).

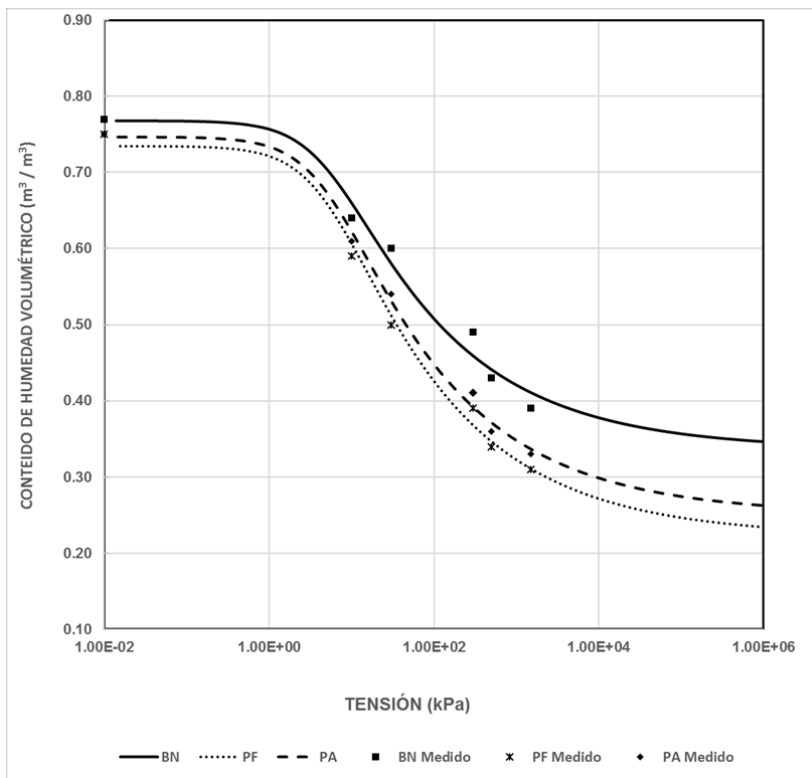


Figura 6. Curva característica de retención (Vásquez & Tobón, 2016).

Si se tiene una muestra de terreno que se encuentra saturada de agua y se somete a diferentes valores de presión (ascendentes), el agua no comenzará a ser liberada y fluir hasta que no se alcance un determinado valor, este punto se conoce como el valor “Límite de entrada de aire”. A partir de este momento la matriz sólida comienza a perder el agua retenida de forma proporcional a la presión ejercida sobre la muestra de terreno.

Dependiendo de muchos factores como la composición, la estructura o la textura, cada suelo presenta una curva característica de humedad distinta que lo distingue de cualquier otro y que se obtiene experimentalmente a partir de una muestra saturada que se somete a valores de presión crecientes (Ingelmo & Cuadrado, 1986).

La relevancia de la curva característica en el estudio del movimiento del agua en el suelo es solo de carácter orientativo. No hay que olvidar que la disposición de los poros y la distribución de los canales internos en el suelo real es un factor muy determinante que a escala de laboratorio no es posible determinar con exactitud (Ingelmo & Cuadrado, 1986).

1.8 Humedales de tratamiento.

Los humedales artificiales o de tratamiento son tecnologías de tratamiento de aguas diseñadas para pequeñas y medianas poblaciones, normalmente con menos de 2000

habitantes equivalentes. La tecnología de los humedales de tratamiento se caracteriza por ser zonas construidas por el hombre que imitan los humedales naturales. Los humedales artificiales o de tratamiento son terrenos con vegetación emergente que quedan inundados por agua parcialmente tratada para depurar. Cuentan con una contrastada eficiencia y además de presentar beneficios ambientales, implican un coste energético muy bajo o incluso nulo, así como mantenimiento sencillo, asumible por la propia población local, de modo que se crea empleo de carácter estable. La presencia de un medio fácilmente inundable hace posible el crecimiento de bacterias que llevan a cabo procesos de degradación biológica de contaminantes como la materia orgánica, nitratos, amonio, fósforo, etc. Los humedales de tratamiento son además una herramienta de renaturalización del medio ambiente que depura de forma natural el recurso hídrico antes de ser devuelto al medio natural y que favorece también el asentamiento de otros ecosistemas.

La vegetación que se emplea en humedales debe ser capaz de sobrevivir en entornos inundados. Entre las plantas que se suelen utilizar destacan las plantas emergentes como el carrizo, *Phragmites*, los juncos, *Scirpus* y la espadaña, *Typha*. El género *Phragmites* es una de las plantas más comúnmente utilizadas en humedales artificiales en todo el mundo. Esta planta tiene una gran capacidad para colonizar y puede crecer hasta los 3 metros de altura. Los tallos son huecos, lo que facilita el transporte de oxígeno desde la parte alta del tallo hasta las raíces, favoreciendo así los procesos nitrificación y descomposición de materia orgánica.

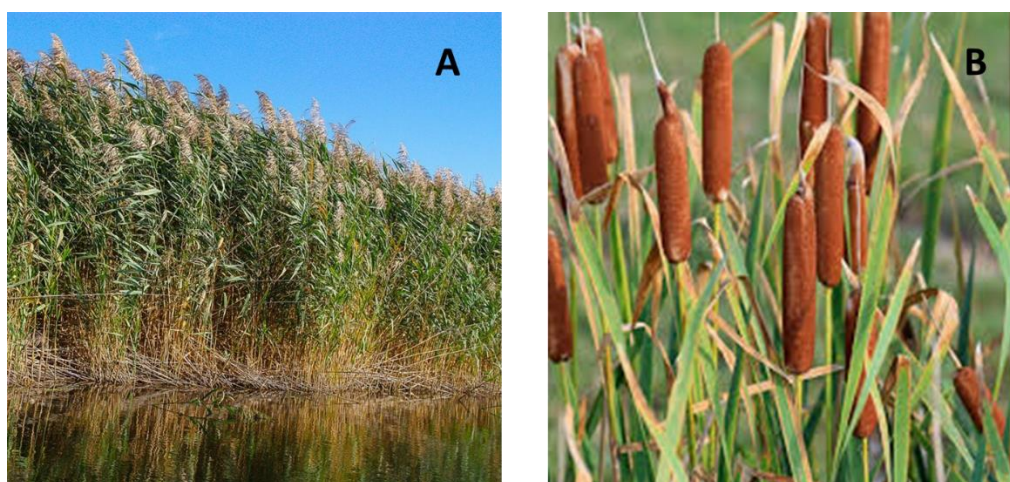


Figura 7. A: Carrizo común (*Phragmites australis*). B: Espadaña (*Typha*).

Los humedales artificiales pueden clasificarse en dos grandes grupos atendiendo a la forma en la que el agua fluye a través de ellos: humedales de flujo superficial y humedales de flujo subsuperficial (Nivala et al., 2017).

1.8.1 Humedales de flujo superficial

Los humedales de flujo superficial son aquellos en los que el agua se encuentra expuesta a la atmósfera y circula lentamente a través de la vegetación. En este tipo de humedales se planta en el fondo vegetación sobre un sustrato de unos 20-30 cm de espesor para permitir el enraizamiento. La columna de agua que se forma sobre el sustrato suele ser de

unos 20-40 cm de altura y más del 50% de la superficie del humedal suele estar cubierta con vegetación emergente espontánea y plantada (Vymazal, 2010).

En este tipo de humedales, la vegetación que cae al suelo no es recogida ya que dota del carbono orgánico necesario para la desnitrificación. Los humedales de flujo superficial cuentan con una alta eficiencia en la eliminación de sólidos suspendidos, debido a procesos de sedimentación y filtración a través de la densa vegetación, y de materia orgánica debido a la degradación por parte de los microorganismos (Vymazal et al., 2006; Kadlec & Wallace, 2008). El nitrógeno es eliminado a través de la nitrificación y posterior desnitrificación, y la volatilización del amoníaco a valores de pH más altos causados por la fotosíntesis.

1.8.2 Humedales de flujo subsuperficial

Los humedales de flujo subsuperficial se diferencian claramente de los primeros ya que en los de flujo subsuperficial el agua no es visible, en estos sistemas el agua circula a través de un medio poroso, normalmente constituido por gravas, arenas, u otros materiales, como si de un flujo subterráneo se tratase. En este tipo de sistemas, los macrófitos desempeñan diversas funciones: proporcionan un medio (raíces) sobre el que pueda desarrollarse biofilm para degradación de materia orgánica y/o nitrificar/desnitrificar, dan estructura al medio filtrante, aportan oxígeno a través de las raíces, absorben nutrientes.

Estos humedales pueden clasificarse a su vez en humedales subsuperficiales de flujo horizontal o de flujo vertical.

- Humedales de flujo horizontal

En los humedales de flujo horizontal el agua entra por un extremo y circula a través del medio poroso y las raíces de la vegetación hasta el otro extremo, donde se recoge el efluente. Se encuentran permanentemente inundados por lo que el flujo del agua es en medio saturado. Generalmente se diseñan con una profundidad de entre 0.6 y 0.8 m para permitir el crecimiento de las raíces de la vegetación. La eficiencia de eliminación de nitrógeno en este tipo de sistemas es baja debido a las bajas condiciones de oxigenación. La eliminación de amoníaco en este tipo de sistemas es compleja debido a la escasez de oxígeno en el medio poroso. Los sólidos son eliminados principalmente por sedimentación y filtración y los compuestos orgánicos son eliminados por la degradación microbiana (Vymazal, 2007).

- Humedales de flujo vertical

En humedales de flujo vertical el agua fluye en sentido vertical ascendente o descendente, es decir, desde la superficie hasta el fondo del humedal o viceversa, y no se encuentran permanentemente inundados. En este tipo de sistemas es muy común operar por cargas, es decir, se llena el humedal y se vacía, o mediante dosificaciones intermitentes, alternando momentos de funcionamiento en medio no saturado con periodos de descanso. De esta manera la continua reaireación del humedal permite combinar procesos de nitrificación y desnitrificación. La eliminación de contaminantes es similar a la que se produce en los humedales de flujo horizontal, con la diferenciación de que en estos sí se elimina amoníaco.

En revisiones bibliográficas se ha concluido que los humedales de flujo subsuperficial horizontal son eficientes en lo que respecta a eliminación de DBO_5 , DQO y sólidos totales, pero presentan ciertas deficiencias en la eliminación de nutrientes. Por otro lado, los humedales subsuperficiales de flujo vertical, que funcionan por cargas intermitentes, presentan como ventaja la reaireación continua que les dota de capacidad para eliminar nitrógeno amoniacal (Arteaga-Cortez et al., 2019).

A pesar de las numerosas y crecientes aplicaciones de los humedales a nivel mundial: tratamiento de aguas residuales domésticas (Corbella & Puigagut, 2018), aguas residuales industriales (Saeed & Khan, 2019), aguas residuales porcinas (Borin et al., 2013) e incluso lixiviados de vertederos (Yalcuk & Ugurlu, 2009), los mecanismos de descontaminación que tienen lugar aún son difíciles de simular ya que la degradación de los contaminantes se atribuye a diversos procesos que se entremezclan y que ocurren de manera simultánea (procesos biológicos, físicos, químicos y de asimilación por la vegetación).

2. ANTECEDENTES DE LA MODELACIÓN MATEMÁTICA DE HUMEDALES DE TRATAMIENTO.

2.1 Modelación de humedales de tratamiento

En lo que respecta al estudio del modelado matemático de humedales, existen modelos conocidos como “cajas negras” basados en datos de entrada y salida que permiten conocer la concentración del efluente. Los modelos “cajas negras” incluyen modelos de regresión, modelos de primer orden y modelos de Monod.

Este tipo de modelos describen la degradación de contaminantes con velocidades de descomposición de primer orden, son útiles para la predicción de resultados, pero no aportan información relevante sobre el comportamiento del humedal y no permite estudiar los procesos que tienen lugar en su interior (Pálfy et al., 2017; Stein et al., 2006).

Para poder estudiar y comprender en detalle los procesos que ocurren en el interior de los humedales nacen los modelos matemáticos basados en procesos, o mecanicistas, donde, mediante el uso de ecuaciones, se tienen en cuenta las interacciones entre el soporte y el fluido, el fluido y la vegetación, el fluido y los microorganismos y otros muchos procesos de carácter biológico, físico o químico.

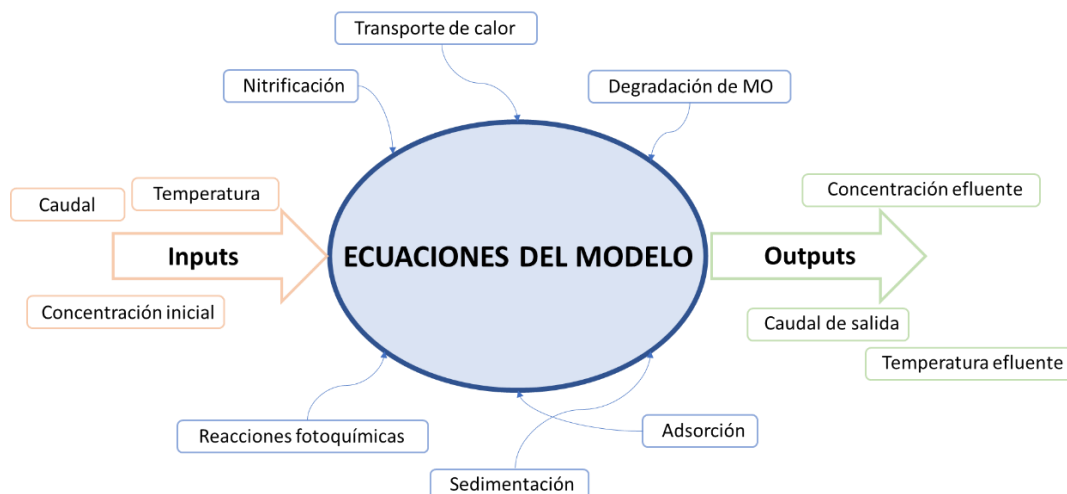


Figura 8. Esquema del fundamento de los modelos mecanicistas o basados en procesos (Elaboración propia).

Algunos autores han desarrollado modelos matemáticos basados en procesos para simular procesos de colmatación, remoción de pesticidas, degradación biológica de materia orgánica, amonio y nitratos o crecimiento del biofilm (Samsó et al., 2015; Samsó & García, 2014).

A continuación, se presentan y detallan los procesos más considerados en los modelos mecanicistas de humedales.

- **Volatilización:** es un proceso de transferencia de materia en la interfase aire-agua. La velocidad de volatilización depende fundamentalmente del peso molecular del compuesto. Este proceso es más relevante en ríos y corrientes que en lagos y embalses.
- **Reacciones fotoquímicas:** como su propio nombre indica este proceso se trata de reacciones generadas por la radiación solar. Cuando cierta radiación alcanza una molécula, esta molécula absorberá la energía incidente y la emitirá en forma de radiación fluorescente o alterará su configuración electrónica y producirá un compuesto distinto.
- **Biodegradación:** proceso por el que se descomponen los compuestos orgánicos mediante su consumo por bacterias, algas u hongos. Este proceso puede verse alterado por la temperatura. La biodegradación es el principal mecanismo por el que se elimina materia orgánica en agua.
- **Nitrificación:** proceso a través del cual el amonio se convierte en nitrato con el nitrito como componente intermedio en la secuencia de la reacción. La nitrificación requiere condiciones aerobias y se ve afectada por la temperatura, pH, la humedad, fuente de carbono, alcalinidad, la población bacteriana y las concentraciones oxígeno disuelto y amonio (Vymazal et al., 1998).
- **Desnitrificación:** es el proceso por el cual el nitrato se reduce a nitrógeno gas. La desnitrificación requiere condiciones anóxicas.
- **Adsorción:** como se ha comentado previamente, la adsorción es un proceso de transferencia de materia y un fenómeno de superficie. El coeficiente de partición octanol/agua es un parámetro básico en la evaluación de este mecanismo y proporciona información sobre la solubilidad de un compuesto químico en el

agua. Cuanto menos soluble sea el compuesto, mayor tendencia tendrá a ser adsorbido en una superficie.

La adsorción y precipitación es eficaz en sistemas donde el agua residual entra en contacto con un material filtrante. La adsorción implica la transferencia del compuesto disuelto en el agua hacia la superficie de un sólido (partícula o superficie), siempre que la concentración de fósforo en el agua sea superior a la concentración de equilibrio, si la concentración en el agua es menor, el fósforo se desorbe y se libera nuevamente al agua. La eliminación más efectiva de fósforo en humedales artificiales de flujo subsuperficial se consigue por adsorción (Richardson, 1985).

2.2 Modelación basada en procesos de humedales de flujo subsuperficial.

En cuanto a modelación de humedales de flujo subsuperficial, la bibliografía existente puede ser desglosada en los submodelos que integran los modelos mecanicistas de humedales: submodelo de flujo, submodelo de transporte, submodelo de plantas, submodelo de colmatación y submodelo de transformaciones bioquímicas.

- Submodelo hidráulico

La hidrodinámica es la base del estudio de la migración y eliminación de solutos en medios porosos (Yuan et al., 2020). El submodelo hidráulico permite describir variables necesarias para ejecutar los otros submodelos. La velocidad del fluido o la formación de caminos preferenciales influirá en los procesos que pueden tener lugar dentro de los humedales.

En la bibliografía existente sobre modelación de humedales subsuperficiales se evidencia que los datos experimentales se ajustan mucho mejor a los datos simulados cuando se consigue un buen comportamiento hidráulico del humedal (Fournel et al., 2013; Langergraber, 2017a). Giraldi et al. (2010) también concluyeron que una buena calibración del modelo hidrodinámico era esencial para conseguir un funcionamiento estable del modelo.

De forma general, los humedales de flujo subsuperficial horizontal emplean la ley de Darcy para simular el flujo de agua (Llorens et al., 2011, 2013; Ojeda et al., 2008), esto es debido a que en este tipo de humedales hay una corriente continua de agua horizontal que mantiene saturado el sustrato de agua, a diferencia de los humedales de flujo subsuperficial vertical que operan por cargas. En este último tipo de humedales es más común emplear la Ecuación de Richards, que permite simular el flujo en sistemas variablemente saturados (Fournel et al., 2013; Toscano et al., 2009).

- Submodelo bioquímico

Al igual que en los tratamientos de aguas basados en fangos activados, los microorganismos tienen un papel esencial en la eliminación de contaminantes en humedales artificiales. La eliminación de contaminantes como la materia orgánica y el nitrógeno (amonio, nitrato y nitrito) se simula principalmente en los submodelos bioquímicos.

Langergraber et al., (2007) calcularon la DQO de la biomasa de suelo en peso seco de cada capa de humedales artificiales midiendo el contenido en carbono y nitrógeno a distintas profundidades del humedal. Los resultados mostraron que la mayor parte del microbioma se encontraba en los 10 primeros centímetros de la capa principal. Desde el primer centímetro hasta el décimo, los valores registrados fueron de 5100 a 640 mg DQO/g de suelo seco. En este estudio también se concluyó que en condiciones estables de funcionamiento del humedal, predominaban las bacterias anaerobias.

De acuerdo con otro estudio (Llorens et al., 2011), los procesos anaerobios contribuyen a una reducción de la DQO del 72-79% en humedales artificiales, lo que indica que las bacterias metanogénicas y sulfatoreductoras juegan un papel crucial en la eliminación de contaminantes en humedales.

Estos estudios corroboraron que los submodelos bioquímicos son los que presentan mayor contribución en humedales artificiales subsuperficiales en lo que a eliminación de contaminantes se refiere.

- **Submodelo de plantas**

En cuanto a los submodelos de plantas, Jin & Ji (2015) emplearon un modelo ambiental para estudiar la influencia de las plantas en el funcionamiento hidráulico del humedal y determinaron que las plantas afectaban a la velocidad del flujo, procesos de sedimentación, resuspensión y patrones de flujo.

Autores como Agudelo et al. (2010) y Tang et al. (2019) desarrollaron modelos físicos experimentales para evaluar la eficiencia de eliminación y concluyeron que las principales vías de eliminación de pesticidas eran la adsorción sobre el sustrato y la biodegradación. La absorción de pesticidas por absorción de las plantas fue inferior al 1% en todos los sistemas.

En cuanto al aporte de oxígeno al sustrato a través de las raíces de las plantas, algunos autores determinaron mediante modelos matemáticos que, al considerar también la respiración a través de las raíces, el oxígeno que queda restante para degradación de materia orgánica y nitrificación no es significativo (Yuan et al., 2020). En comparación con la biodegradación, la asimilación de nutrientes por las plantas es limitada.

Por lo general, las plantas empleadas en los humedales tienen poca relevancia en lo que respecta a la eliminación de contaminantes, de hecho, cuando se opera con altas cargas, la absorción de nutrientes por parte de las plantas puede ser insignificante comparada con la degradación microbiana (Giraldi et al., 2010; Samsó & Garcia, 2013).

Por todo ello, la vegetación no suele ser tenida en cuenta o suelen considerarse como un término fuente sumidero en los modelos actuales. Sin embargo, las plantas tienen muchas funcionalidades claves para el correcto funcionamiento del humedal como son la reducción de la velocidad de flujo, actuar de soporte para crecimiento de bacterias y microorganismos, deposición de sedimentos, etc. Además de promover el asentamiento de diversas especies.

- Submodelo de colmatación

Los submodelos de colmatación han sido otra rama recientemente estudiada en lo que a modelación matemática de humedales se refiere. Aunque no se trate de un contaminante, la colmatación influye de manera directa en la porosidad del medio, alterando así la permeabilidad capilar, uno de los parámetros hidráulicos que define el flujo en zona no saturada y generando canales preferenciales dentro del medio además de una menor área efectiva.

Rajabzadeh et al. (2015) utilizaron la ecuación de Carman-Kozeny para simular la conductividad hidráulica no saturada que varía en el espacio durante el proceso de obstrucción de los poros. Los efectos biológicos como el crecimiento de biofilm o el sobrecrecimiento de microorganismos no fueron tomados en cuenta, por lo que el valor medido de conductividad hidráulica fue superior al simulado.

Sani et al. (2013) desarrollaron un modelo basado en procesos con el objetivo de estudiar el impacto de distintas variables (tiempo de contacto, tamaño de los agregados del sustrato, carga de materia orgánica...) sobre la eliminación de contaminantes (DQO, NH_4^+ , NO_3^- ...) y la colmatación de humedales debido a la existencia de partículas inertes suspendidas y, en especial, al sobrecrecimiento de biomasa. Se construyeron 8 humedales de flujo vertical a escala piloto de geometría tipo columna, con una altura de 120 cm y un diámetro de 19.5 cm. Los humedales operaron durante 1 año y los autores concluyeron que, aunque no se apreció colmatación significativa en ninguno de los filtros, un menor tamaño de los agregados disminuía la acumulación de sólidos suspendidos en el interior del humedal.

Soleimani et al. (2009) también desarrollaron un modelo de dos dimensiones con el objetivo de simular la colmatación biológica por sobrecrecimiento bacteriano. Los resultados mostraron que la colmatación se veía ralentizada con altas porosidades y conductividades hidráulicas saturadas. En el modelo de permeabilidad relativa propuesto por Van Genuchten (1980), para valores altos del parámetro n , la colmatación también se veía atrasada.

Debido al complejo mecanismo de colmatación de los humedales de tratamiento, este proceso estaba quedando atrás en lo que a modelación basada en procesos se refiere. Además, los submodelos de colmatación desarrollados en los últimos años han sido modelos independientes (Ye et al., 2018), muy pocos modelos globales han incorporado submodelos de colmatación y cuando lo han hecho ha sido como un módulo que no estaba asociado a otros submodelos (Giraldi et al., 2010).

- Submodelos de transporte reactivo

En lo referente a los submodelos de transporte reactivo en humedales de flujo subsuperficial, las investigaciones realizadas se centran en explicar en detalle el transporte convectivo-dispersivo en la fase líquida y la difusión en la fase gaseosa, dejando poca cabida a los procesos de adsorción-desorción y simulándolos como un añadido con poca relevancia en el modelo completo o incluso sin tenerlos en cuenta, siendo muy escasa la bibliografía sobre procesos de adsorción en humedales.

Modelos multifase basados en un módulo de flujo, capaz de cuantificar la velocidad del agua y del aire, y un módulo de transporte, han sido desarrollados con el objetivo de evaluar la eficiencia de renovación del oxígeno en humedales artificiales, así como la influencia de determinados parámetros de diseño en la misma y su relevancia en la actividad de bacterias heterótrofas, autótrofas y en el consumo de materia orgánica (Forquet et al., 2009; Petitjean et al., 2012; Decezaró et al., 2019).

Llorens et al. (2011), describieron la dinámica del transporte reactivo de contaminantes mediante la ley de Fick y calcularon los flujos dispersivos y difusivos. Sin embargo, los procesos de adsorción y desorción no fueron considerados en este modelo.

Los procesos de volatilización no son muy comunes entre los modelos de humedales subsuperficiales debido a la baja volatilidad que presentan la mayoría de contaminantes. Algunos autores han simulado procesos de volatilización de amonio (Ouyang et al., 2011; Wang et al., 2009).

Submodelo de transporte reactivo: modelación de adsorción.

En la revisión bibliográfica realizada son pocos los artículos que se han encontrado sobre modelos de adsorción en humedales de flujo subsuperficial, entre los encontrados se puede observar que emplean ecuaciones de Monod para simular la adsorción de arsénico (Llorens et al., 2013) o bien cinéticas en equilibrio como la isoterma de Langmuir o de Freundlich para simular la adsorción de metales pesados (Mohammed & Babatunde, 2017) o la adsorción de amonio (Mburu et al., 2012) o cinéticas de primer orden (Ouyang et al., 2011).

Si bien el fósforo, más concretamente en su forma inorgánica PO_4^{3-} , constituye (junto los nitratos) uno de los principales nutrientes causantes de la eutrofización en ecosistemas acuáticos, se puede observar que los estudios relativos a la eliminación de PO_4^{3-} en humedales subsuperficiales son bien escasos, ya que en estos sistemas de tratamiento, el proceso más relevante en la eliminación de fosfatos es la adsorción (Richardson, 1985), pero como ya se ha comentado previamente en este texto; los estudios acerca de modelación de procesos de adsorción en humedales subsuperficiales a escala real son realmente escasos.

Li & Yuan, (2023) realizaron una exhaustiva revisión bibliográfica sobre los modelos de humedales subsuperficiales basados en procesos existentes hasta el momento. En la Figura 9 se observa como de los 32 artículos revisados, solo 15 (el 47%), evaluaron la adsorción de contaminantes, y solo en 4 de ellos, se simuló la adsorción de fosfatos, en los otros 11 se estudió la adsorción de metales pesados (Pb, Cd, Cr, As) y amonio. De los 4 artículos mencionados, en 1 de ellos no se ha encontrado nada sobre la simulación de procesos de adsorción y en dos de ellos (Kumar et al., 2011a, 2011b) se empleó la isoterma de Freundlich. Cabe señalar que estos modelos fueron desarrollados a escala de laboratorio, en columnas de lecho fijo.

No.	Software/model	Solutes		No.	Software/model	Solutes	
		Transport	sorption			Transport	sorption
Scientific models							
• Process-dedicated models							
1	Wynn and Liehr [18]	MBE		22	FITOVERT [37]	ADE	
2	Liu et al. [23]	MBE		23	CWM1-RETRASO [17,41]	ADE	
3	Mayo and Bigambo [24]	MBE		24	HYDRUS-2D-CW2D/CWM1 [43]	ADE	Linear/ Langmuir/ Freundlich isotherms (NH ₄ - N)
4	McGechan et al. [25,26]	ADE		25	AQUASIM-CWM1 [44,45]	/	Linear/ Langmuir/ Freundlich isotherms (COD, NH ₄ - N)
5	RCB [29]	ADE			Diphasic Model		
6	Wang et al. [30]	MBE		26	[46]	ADE	
7	Sklarz et al. [36]	MBE		27	BIO-PORE [47]	ADE	
8	Ouyang et al. [38]	MBE	First-order equation (NH ₄ - N, NO ₃ - N)	28	VF-Sep [53]	ADE	Linear isotherms (NH ₄ - N)
9	Wang et al. [22]	ADE		29	Zhao et al. [54]	MBE	
10	Kumar et al.	MBE	Freundlich isotherms (P)	30	OGS#IPHREEQC- CWM1 [4,57]	ADE	Freundlich isotherms (NH ₄ - N)
11	Wang-Scholz [21]	ADE	Monod equation (SS)	31	OGS#IPHREEQC- CWM1 [59]	ADE	Langmuir isotherms (NH ₄ - N)
12	RCB-ARSENIC [19]	ADE	Monod equation (Arsenic)	Design-supported models			
13	Kumar et al. [49]	MBE	First-order equation (NH ₄ - N)	33	SubWet [42] & SubWet 2.0 [48]	MBE	First-order equation (P)
14	CFD [50]	ADE		34	RSF-Sim [51]	MBE	Two-stage linear isotherms (NH ₄ - N)
15	Bustillo-Lecompte et al. [52]	ADE		35	Orage [55,56]	MBE	Two-stage linear isotherms (NH ₄ - N)
16	Mohammed and Babatunde [20]	MBE	Linear isotherms (BOD ₅ , TN)				
• Matrix model							
20	Rousseau et al. [27]	MBE	Freundlich isotherms (Pb, Cr, Cd)				
21	PHWAT [32-35]	ADE	Freundlich isotherms (NH ₄ - N)				

Figura 9. Modelos de transporte reactivo revisados por Li & Yang (2023).

La importancia del proceso de adsorción como principal sumidero de fósforo y la limitada capacidad de adsorción de los sustratos empleados tradicionalmente, junto a su falta de disponibilidad a un precio razonable, ha llevado a algunos autores a estudiar la efectividad de nuevos sustratos para humedales, basados en el aprovechamiento de residuos, para que sean más económicos, como son: conchas de ostras (Park & Polprasert, 2008), virutas de neumático (Chyan et al., 2013) o residuos de construcción (Yang et al., 2011).

El aprovechamiento de fangos de potabilizadora deshidratados como sustrato de humedales ha generado especial interés entre la comunidad científica y el sector industrial en los últimos años. El uso de sales de aluminio como coagulante es algo muy recurrido en potabilizadoras y depuradoras, las cuales generan así unos lodos con un elevado porcentaje de aluminio en su composición. Se sabe que este mismo aluminio desempeña un papel clave en la adsorción química de PO₄³⁻ por matrices sólidas a través del intercambio de ligandos por reacciones de iones fosfato con los óxidos de aluminio, formando así complejos de esfera interna (Ippolito et al., 2003; Yang et al., 2006).

Los valores de capacidad de retención de fósforo en fangos deshidratados han sido determinados experimentalmente en ensayos de columna y demuestran que los fangos deshidratados, además de contribuir a una economía circular, podrían ser un buen adsorbente de fosfatos en humedales, algunos de estos valores son: 12 g de P/kg de fango

deshidratado (Park & Polprasert, 2008), 31.9 g de P/kg de fango deshidratado (Babatunde et al., 2009), 35.8 g de PO_4^{3-} /kg de fango deshidratado (Zhao et al., 2009), 9.3-19.2 g de PO_4^{3-} /kg de fango deshidratado (Hernández-Crespo et al., 2022), todos estos valores se encuentran en el rango de otros tantos sustratos empleados en humedales (tanto subproductos industriales como elaborados por el hombre) cuyos valores de retención oscilan entre 0.31 y 44 g de P/ kg (Westholm, 2006).

Delgado-González et al. (2021), llevaron a cabo un estudio más detallado acerca de la adsorción de fosfatos en 3 humedales a escala real en los que se empleó apatita granular como sustrato.

Estos investigadores estudiaron la sorción de fosfatos evaluando las curvas de penetración (BTC) mediante modelos de sorción de lecho fijo. Las curvas BTC representan la evolución de la concentración del contaminante en el efluente frente al tiempo transcurrido. Los modelos de lecho fijo se basan en isotermas de equilibrio, dispersión axial, resistencia a la difusión y velocidades de reacción.

En este estudio se emplearon dos modelos de lecho fijo para analizar los datos experimentales: el modelo Bohart-Adams (BAM) y el modelo dosis-respuesta modificado (MDRM). Para estudiar la idoneidad del modelo se emplearon 3 parámetros: la suma del error cuadrático (SSE), el coeficiente de determinación (R^2) y el coeficiente chi-cuadrado (χ^2).

El modelo BAM supone una relación proporcional entre la velocidad de adsorción y tanto la capacidad remanente del adsorbente como la concentración de soluto.

El modelo MDRM es un modelo empírico que reduce el error entre los datos experimentales y la predicción del modelo de Thomas, especialmente para tiempos de operación muy cortos o muy largos. El MDRM combina el modelo cinético de Langmuir con una reacción reversible de segundo orden y un régimen hidráulico de flujo tapón (sin dispersión axial).

Los resultados concluyeron que los fosfatos eran eliminados principalmente por procesos de adsorción y mostraron que la capacidad de retención de fósforo de los humedales (considerando las zonas muertas) podía oscilar entre los 4.6 y los 10.7 g de PO_4^{3-} /kg de apatita granular, lo que se traduciría en una vida efectiva del humedal de unos cinco o seis años.

Los ensayos llevados a cabo por Delgado-González et al. han sido los únicos encontrados en la bibliografía que han estudiado procesos de adsorción de fosfatos en humedales a escala real mediante el empleo de modelos matemáticos. Queda así evidenciada la existencia de un vacío de conocimiento en lo que a modelación de procesos de adsorción en humedales a escala real se refiere, y sobre el que este estudio pretende aportar información.

2.2.1 Balance entre complejidad del modelo y predicción de resultados.

Conforme se han ido conociendo con mayor grado de detalle los procesos de eliminación de contaminantes en humedales, se ha concluido que un solo submodelo no permite lograr la precisión requerida en la predicción de resultados. Sin embargo, a medida que aumenta el número de submodelos implementados, la resolución de las ecuaciones que componen

el modelo, así como la determinación de parámetros, adquiere mayor complejidad. Por consiguiente, encontrar un equilibrio entre la complejidad del modelo y la predicción de resultados se convierte en un aspecto crucial más a considerar en la modelación de humedales.

Por un lado, el modelo debe tener tantos procesos de reacción como sean posibles para describir la realidad de la forma más detallada posible, por otro, el tiempo de computación del modelo aumenta con el número de procesos de reacción añadidos. Además, cuánto más realista sea la velocidad de los procesos, más complejo será el cálculo.

Este tipo de modelos suelen ser complicados de resolver, generando en muchas ocasiones problemas de convergencia, o largos tiempos de cálculo. Por lo tanto, los modelos de alta calidad que muestran un equilibrio razonable sólo deben incluir el proceso más importante del sistema, deben elegir la expresión de velocidad adecuada, deben simplificar el cálculo al máximo posible, pero estas simplificaciones no deben provocar la desviación de la predicción de los resultados reales (Yuan et al., 2020).

2.3 Programas informáticos empleados en la modelación basada en procesos de humedales subsuperficiales.

En los últimos años, algunos autores han desarrollado complementos en distintos softwares para poder modelar la dinámica de humedales de tratamiento.

El modelo CW2D (Langergraber & Šimůnek, 2005) fue implementado en HYDRUS. HYDRUS es un software que permite simular el movimiento de agua en medios porosos saturados y no saturados, transporte de calor y solutos, y la influencia de las plantas resolviendo ecuaciones diferenciales parciales en dos y tres dimensiones.

HYDRUS-CW2D está orientado principalmente al modelado de humedales subsuperficiales de flujo vertical y permite simular procesos bioquímicos aerobios y anóxicos.

El modelo CW1M (Langergraber et al., 2009) también fue implementado años más tarde en HYDRUS con la innovación de incorporar procesos anaerobios. HYDRUS-CW1 permite modelar por tanto procesos aerobios, anóxicos y anaerobios en humedales de flujo horizontal y vertical. Sin embargo, ninguno de los dos modelos implementados en HYDRUS simula procesos de colmatación. El módulo de humedales de HYDRUS, simula el flujo mediante la ecuación de Richards, lo que permite simular tanto humedales verticales como horizontales. La ventaja que supone HYDRUS es que permite simular el biofilm fijado, lo cual es muy importante para evaluar la eficiencia de humedales de tratamiento.

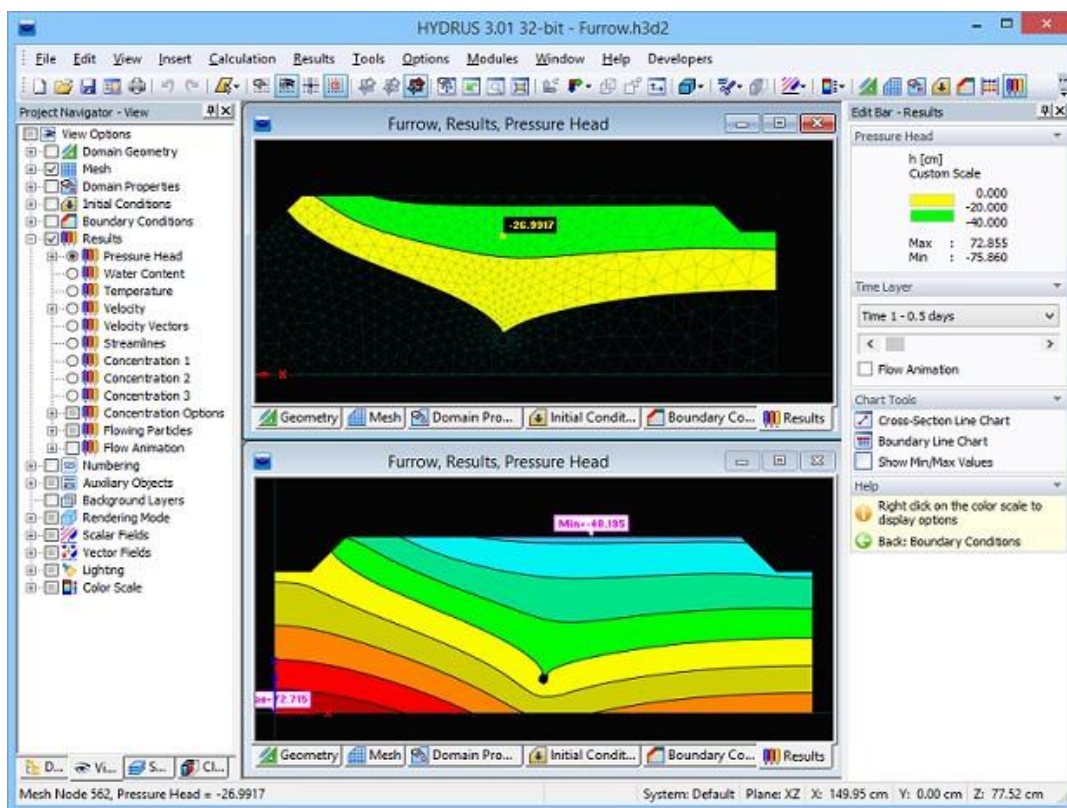


Figura 10. Interfaz gráfica de HYDRUS (Šejna et al., 2024).

Giraldi et al., (2010) desarrollaron el software FITOVERT, diseñado exclusivamente para simular humedales subsuperficiales de flujo vertical en 1D, también permite simular transformaciones bioquímicas. La innovación que supuso con respecto al resto de softwares de modelación de humedales fue la implementación de la reducción de la porosidad del sustrato debido al crecimiento biológico y a la acumulación de compuestos particulados.

La forma mixta de la ecuación de Richards y la ecuación de transporte para los componentes disueltos y las ecuaciones de conservación de masa para los componentes particulados se discretizaron en el espacio utilizando el método de elementos finitos (FE) de Galerkin y el esquema de elementos finitos de Petrov-Galerkin en FITOVERT (Yuan et al., 2020).

El software STELLA, aunque no fue diseñado para modelación de humedales también ha sido empleado en algunos estudios para elaborar modelos sencillos en 1D (Ouyang et al., 2011). STELLA es una herramienta de modelación de dinámica de sistemas que ayuda a elaborar esquemas conceptuales y los convierte en modelos numéricos. Aunque puede ser de gran utilidad, carece de potencia y de un lenguaje de programación flexible (Naimi & Voinov, 2012).

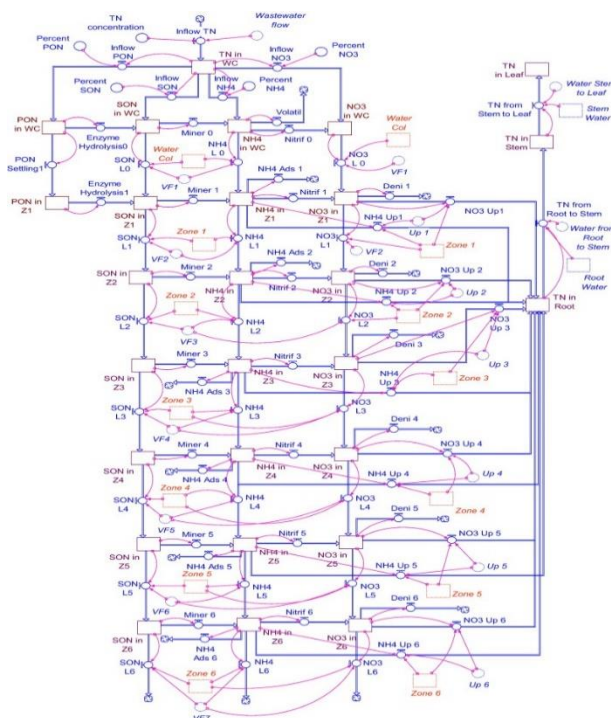


Figura 11. Modelo de dinámica de nitrógeno desarrollado con el software STELLA (Ouyang et al., 2011).

2.4 COMSOL Multiphysics

COMSOL Multiphysics es un software comercial que ingenieros y científicos emplean para llevar a cabo simulaciones de diseños, dispositivos y procesos en un amplio rango de áreas dentro de la ingeniería, la investigación o la fabricación industrial. COMSOL es una plataforma de simulación que emplea el método de los elementos finitos para resolver las ecuaciones y ofrece capacidades tanto de modelado multifísico como monofísico. El ‘Model Builder’ de COMSOL abarca todas las etapas del proceso de modelado, desde la creación de geometrías y propiedades de materiales hasta la descripción de fenómenos físicos específicos, así como la ejecución de cálculos y la interpretación de resultados (Chemical Reaction Engineering Module User’s Guide, 1998).

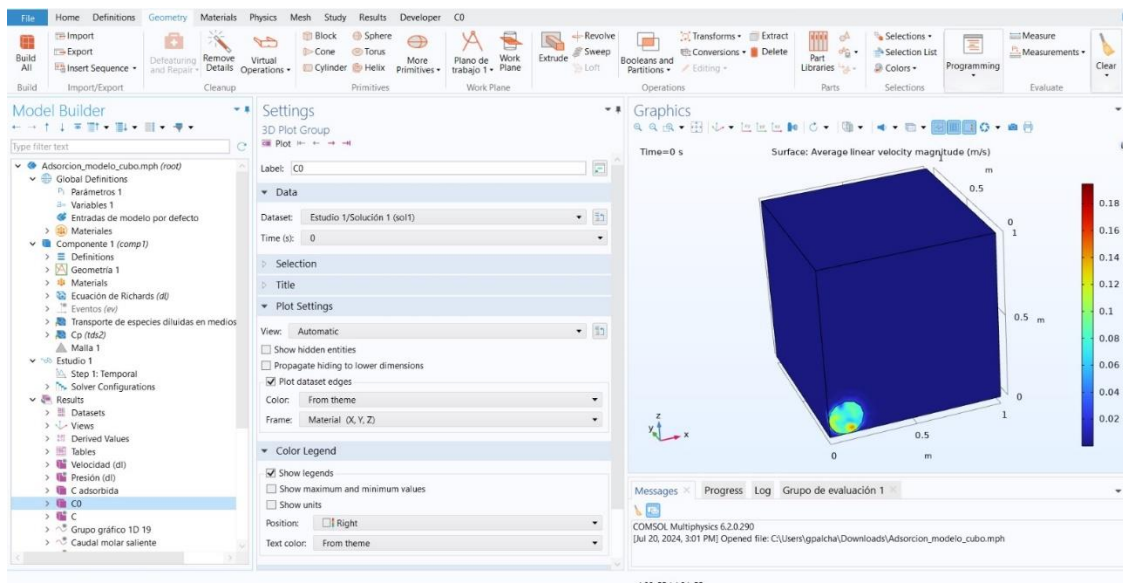


Figura 12. Interfaz gráfica de COMSOL Multiphysics.

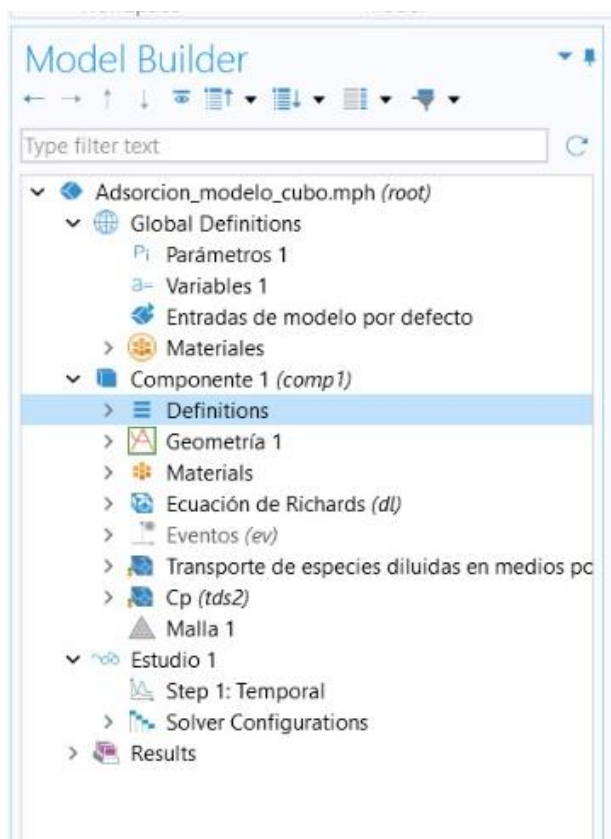


Figura 13. Interfaz gráfica del 'Model Builder' en COMSOL Multiphysics.

Una vez que se ha desarrollado el modelo, es posible utilizar el 'Application Builder' para convertirlo en una aplicación de simulación con una interfaz personalizada que puede ser utilizada por colaboradores y clientes sin experiencia en software de simulación.

Algunas de las distintas aplicaciones que se le han dado al software COMSOL Multiphysics son: evaluación de propiedades acústicas de materiales (Selvaraj & Subramanian, 2023), modelación del efecto de la temperatura en tanques de combustible

(Sezgin et al., 2016), ingeniería biomédica (Adam & Hashim, 2014), modelación de procesos de pirolisis (Wijayanti et al., 2021) y simulación de procesos en una celda electroquímica (Iliev et al., 2023).

2.4.1 COMSOL Multiphysics y humedales de tratamiento.

En la revisión bibliográfica realizada solo se han encontrado tres estudios de modelación de humedales en los que se haya empleado el software COMSOL Multiphysics.

El modelo BIO_PORE (Samsó & Garcia, 2013), desarrollado en COMSOL Multiphysics, además de simular transformaciones biológicas, simula el crecimiento de la biopelícula bacteriana de manera que impide el crecimiento ilimitado de bacterias en zonas con alta saturación de sustrato, y también simula la absorción de nutrientes y liberación de oxígeno a través de las plantas. En BIO_PORE se añadieron dos funciones limitantes del crecimiento para evitar el crecimiento poco realista de bacterias en zonas con altas concentraciones de sustrato que era simulado por el modelo CWM1, lo que se suponía una de sus ventajas.

Rajabzadeh et al., (2015) desarrollaron un modelo de dinámica de fluidos computacional (CFD) en COMSOL Multiphysics que tiene en cuenta la dinámica temporal y espacial de un humedal de tratamiento de flujo vertical subsuperficial a escala laboratorio, donde se combinan procesos bioquímicos, desarrollo y desprendimiento de biopelícula, transporte de fluidos y transporte de solutos.

Rahi et al. (2020) empleó COMSOL Multiphysics para simular el funcionamiento de dos humedales subsuperficiales de flujo vertical que trataban aguas residuales municipales. Implementaron en COMSOL el Modelo de Fangos Activados 2 (ASM2) para predecir las concentraciones de DQO y amonio.

3. OBJETIVOS

El objetivo principal de este estudio ha sido desarrollar una herramienta de gestión y diseño de humedales de tratamiento destinados a la adsorción de fósforo basada en modelos matemáticos de dinámica de fluidos y cinéticas de reacción.

Para conseguir el objetivo principal de este estudio, se ha desglosado este en una serie de objetivos parciales o específicos:

- Caracterizar del sustrato del humedal, en este caso fango deshidratado de potabilizadora, mediante trabajo en campo y ensayos de laboratorio.
- Desarrollar el modelo: construcción de la geometría, selección de materiales, selección de la malla, simulaciones de flujo, acople del transporte de especies y reacciones químicas.
- Calibrar del régimen hidrodinámico del humedal de flujo subsuperficial vertical.
- Calibrar del proceso de adsorción de fosfatos que tiene lugar en el humedal.
- Simulación bajo escenario de condiciones medias de funcionamiento.

El modelo desarrollado pretende evidenciar que un residuo, como el fango deshidratado de potabilizadora, empleado como sustrato de un sistema basado en la naturaleza, como son los humedales de tratamiento, a escala real, es una tecnología de tratamiento con una

larga vida útil que permite reducir de forma considerable la contaminación por fosfatos en las aguas residuales. Este estudio pretende abordar parte del problema ambiental que supone la eutrofización mediante el estudio de los procesos de adsorción que afectan a los fosfatos.

Con los resultados de este estudio se potenciará el desarrollo sostenible de diversas formas. La generación de un humedal de tratamiento no solo supone una nula invasión ambiental, si no que genera un hábitat natural que permite el asentamiento de diversas especies, favoreciendo la biodiversidad autóctona. Además, el uso de un subproducto industrial como sustrato de un humedal alarga la vida útil del recurso y fomenta la economía circular.

De este modo, con la realización de este estudio se potencia el cumplimiento de 6 ODS:

- ODS 6: Agua y saneamiento.
 - Los humedales de tratamiento son infraestructuras de saneamiento respetuosas con el medio ambiente. Los modelos matemáticos de humedales de tratamiento permiten mejorar la gestión y el diseño de estas infraestructuras.
- ODS 9: Industria, innovación e infraestructura.
 - Los humedales de tratamiento en los que se ha empleado un subproducto industrial como sustrato, fomentan una industrialización sostenible y más respetuosa con el medio ambiente.
- ODS 11: Ciudades y comunidades sostenibles.
 - Los humedales de tratamiento suponen infraestructuras de saneamiento sostenible para poblaciones de hasta 2000 h.e. Además, la reutilización de un recurso como los fangos de ETAP reduce la generación de residuos.
- ODS 14: Vida submarina.
 - Los humedales de tratamiento que emplean fango de ETAP como sustrato pueden ser eficaces en la reducción del fósforo que llega a los ecosistemas acuáticos, evitando así problemas de eutrofización.
- ODS 15: Vida terrestre.
 - Los humedales de tratamiento permiten el asentamiento de diversas especies terrestres.

4. ÁREA DE ESTUDIO.

La estación depuradora de aguas residuales de la urbanización Los Monasterios, ubicada en Puzol (Valencia), trata parte del efluente de aguas residuales generadas en la urbanización, con el fin de reutilizarlas para sus actividades de riego de jardines y utilización en las fuentes.

La EDAR cuenta con las siguientes etapas (Ver Figura 14): pretratamiento, homogeneización, tratamiento secundario, tratamiento terciario, almacenamiento para reutilización y renaturalización.

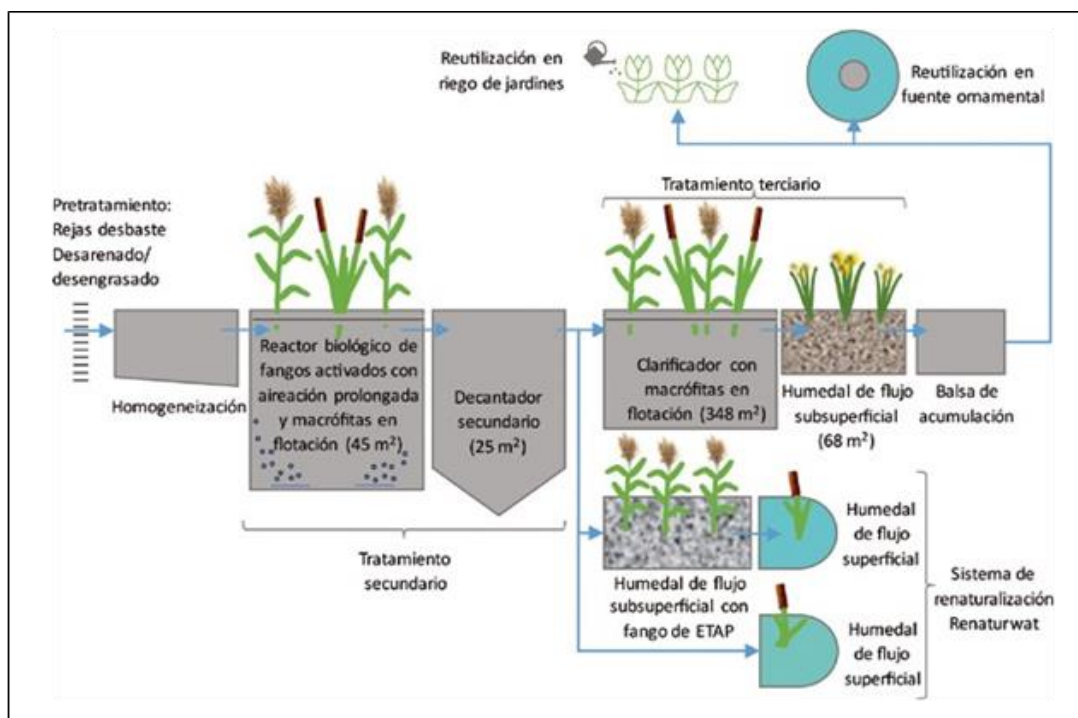


Figura 14. Esquema del sistema de tratamiento de la EDAR Los Monasterios (Hernández-Crespo et al., 2023).

En el pretratamiento, las rejas de desbaste permiten eliminar sólidos de gran tamaño que puedan acarrear problemas en el funcionamiento de las posteriores etapas. El tanque de homogeneización tiene la finalidad de laminar las puntas de caudal de agua residual y homogeneizar así también la calidad del influente para la siguiente etapa. El tratamiento secundario se lleva a cabo a través de un reactor biológico de fangos activados con aireación prolongada. El tratamiento terciario está destinado a la mejora de la calidad microbiológica del agua y consta de dos etapas: un humedal de clarificación con macrofitas en flotación y un humedal de flujo subsuperficial horizontal. En el tratamiento terciario se reduce la bacteria *Escherichia coli* hasta los niveles permitidos para la reutilización del agua depurada.

En el año 2022 se decidió emplear esta depuradora como un *living lab* en el que implementar un sistema de renaturalización demostrativo, gracias al apoyo financiero del programa Life de la Unión Europea, en el marco del proyecto Life Renaturewat.

Este sistema de renaturalización se alimenta con el efluente del tratamiento secundario y consta de un humedal de flujo subsuperficial vertical (61 m^2) conectado en serie a un humedal superficial (15 m^2). El humedal de flujo subsuperficial (Ver Figura 15) tiene la particularidad de ser intensificado, es decir, el material filtrante o sustrato no es el típicamente empleado (gravas o arenas), sino que se trata de fango deshidratado de potabilizadora, un material que ya ha demostrado tener altas capacidades de retención de fósforo. La finalidad de este sistema de renaturalización es demostrar que una solución basada en la naturaleza, como son los humedales de tratamiento, en la que se ha empleado fango deshidratado de potabilizadora, es una tecnología de tratamiento de aguas eficiente en la eliminación de fósforo, uno de los principales nutrientes causantes de la eutrofización de masas de agua.

Este humedal de flujo subsuperficial vertical es el que se ha modelado en este estudio.



Figura 15. Humedal a modelar en este estudio.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

Para el desarrollo de este estudio ha sido necesario llevar a cabo las siguientes tareas:

- Revisión bibliográfica de métodos a utilizar.
- Trabajo experimental en laboratorio.
- Trabajo de campo.
- Trabajo de modelación en el software COMSOL Multiphysics.

En los siguientes epígrafes se describen los métodos utilizados en cada una de las tareas desarrolladas.

5.1 Trabajo experimental

Al tratarse de un humedal de flujo subsuperficial vertical fue necesario hacer ciertas determinaciones experimentales con el fin de caracterizar el sustrato y conocer algunos parámetros necesarios para el desarrollo del modelo.

5.1.1 Curva característica de retención

La curva característica de retención (Figura 6) permite conocer los parámetros de Van Genuchten, necesarios para la modelación de flujo en zona no saturada. Para obtener la curva característica de retención del fango deshidratado que se emplea en el humedal, se emplean dos equipos: una cámara de presión (Figura 17), permite determinar la parte de la curva correspondiente a las presiones altas (10-300 kPa), y una mesa de arena (Figura 16), que permite determinar la parte de la curva correspondiente a las presiones más bajas (0-10 kPa) (ISO, 2014). Estos equipos fueron utilizados gracias a una colaboración con el Departamento de Química de la Universidad Politécnica de Valencia.

La determinación experimental de la curva característica en estos dispositivos se puede dividir en dos partes: saturación de las muestras y ensayos de succión. Las muestras se llevan a saturación por ascensión capilar y una vez saturadas son sometidas a distintos valores de presión crecientes. Para un valor de presión determinado, las muestras comienzan a perder agua hasta que se alcanza el equilibrio entre la presión ejercida por el equipo y la succión del suelo, una vez alcanzado este equilibrio se pesan las muestras. Para esta determinación experimental, se han sometido las muestras a 2, 4, 6, 33, 60 y 250 kPa.

La mesa de arena (Ver Figura 16) es un dispositivo formado por una caja de arena (1), una botella de alimentación (2) y un marcador de succión (3).



Figura 16. Montaje experimental de la mesa de arena (Laboratorio de Edafología, Departamento de Química).

La saturación de las muestras se lleva a cabo de la siguiente manera. En este dispositivo se colocan las muestras de suelo inalterado del humedal, tomadas in situ, sobre la caja de arena. El agua fluirá desde la botella de alimentación a la caja de arena y seguirá un flujo ascendente saturando primero la caja de arena por completo y después acumulándose sobre la superficie dejando 2 cm de columna de agua, permitiendo así la saturación de las muestras por ascensión capilar. Las muestras se dejan saturando durante 48 horas.

Los ensayos de succión se realizan como se describe a continuación. Con el marcador de succión, por el principio de vasos comunicantes, se establece la presión que se quiere ejercer sobre las muestras, es de suma importancia cerciorarse de que no existan burbujas

de aire en el conducto que conecta la caja de arena con el marcador de succión ya que la presión no se transmitirá correctamente a la caja de arena y el agua no fluirá. Una vez aplicada la presión, cuando la caja de arena deja de perder agua se considera que se ha alcanzado el equilibrio y se pesan las muestras. En este equipo, las muestras fueron sometidas a 2, 4 y 6 kPa. La duración de los ensayos de succión varía en función de la presión a la que se sometan las muestras, cuanto mayor sea la presión, mayor será el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, el tiempo de equilibrio en estos ensayos era entre 1 y 2 días.

Es importante que los ensayos en la mesa de arena se realicen en un cuarto oscuro, en el que no haya cambios bruscos de temperatura para evitar que se puedan producir pérdidas de agua de las muestras por evaporación.

La cámara de presión (Ver Figura 17) se trata de una olla de presión provista de un orificio para la salida de agua a la acción del aire. La cámara de presión contiene un plato cerámico sobre el que se colocan los cilindros con las muestras de suelo inalterado. El conducto negro introduce el aire a presión dentro de la olla y el conducto de color rojo permite la salida del agua.



Figura 17. Dispositivo experimental de la cámara de presión (Laboratorio de Edafología, Departamento de Química).

Se saturaron de nuevo las muestras y se colocaron sobre un plato cerámico que se coloca dentro de la olla. Con el manómetro se selecciona la presión que se quiere ejercer sobre las muestras, en este caso, las muestras se sometieron a 33, 60 y 250 kPa.



Figura 18. Muestras dentro de la olla de presión y plato cerámico sobre el que se colocan las muestras.

Debido a la importancia que supone en este tipo de ensayos conservar la estructura porosa interna del suelo, se tomaron 8 muestras de sustrato inalterado directamente del humedal con 8 cilindros de aluminio huecos de 5 cm de diámetro y 5 cm de alto. Para proceder con los ensayos en el laboratorio y no perder parte del sustrato al manipular las muestras, se colocó un trozo papel vegetal que cubría el fondo del cilindro y una malla que se sujetó al cilindro mediante una goma elástica (Ver Figura 19).



Figura 19. Muestras preparadas para los ensayos de succión en la caja de arena.

Para obtener la masa del fango húmedo neta, se le restó a la masa de las muestras (cilindro, fango húmedo, papel, malla y goma), la masa del cilindro, la goma elástica, la malla y el papel.

Tabla 2. Masa de los cilindros y mallas empleados para cada muestra.

Muestra	Cilindro (g)	Malla (g)
24	95.73	0.50
11	96.03	0.46
12	95.16	0.44
4	97.51	0.47
23	95.08	0.49
5	94.10	0.47
1	90.58	0.52
10	96.38	0.41

Una vez acabaron los ensayos en la mesa de arena y en la olla de presión, se secaron las muestras durante 24 horas a 105°C para obtener la masa del fango seco (M_s).

Obtenida la masa del fango seco se puede sacar la humedad gravimétrica (θ_g) a cada valor de presión a partir de la masa húmeda del fango (M_h) y la masa seca obtenida a 105°C (M_s):

$$\theta_g = \frac{M_h - M_s}{M_h}$$

Por último, con los resultados de humedad gravimétrica y densidad aparente se puede obtener la humedad volumétrica (θ_v) a partir de la siguiente relación:

$$\theta_v = \frac{\theta_g}{\rho_a}$$

De este modo, se obtiene para cada muestra una serie de parejas de valores de humedad volumétrica frente a valores de presión de succión. Estos datos se llevaron al software de libre acceso RETC de Hydrus con el fin de ajustar estos datos experimentales a la ecuación de Van Genuchten, que permitió conocer los parámetros de Van Genuchten necesarios para la modelación de flujo subterráneo en zona no saturada.

Los resultados de estos ensayos también permiten conocer la distribución del tamaño de poro. Sabiendo que la retención de agua en un poro de radio r con menisco esférico viene dado por la siguiente ecuación, puede obtenerse la distribución de tamaño de los poros (Lidón, 2022):

$$\psi = \frac{2\sigma}{r}$$

Donde ψ es la succión aplicada en los ensayos de la mesa de arena y la cámara de presión (N/m^2), σ es la tensión superficial del agua a la temperatura observada (N/m) y r es el radio del poro (m).

Al sustituir los valores de presión a los que se someten las muestras, se obtienen los respectivos valores de radio de los poros que son vaciados para esos valores de presión. Como también se conoce el volumen de los poros mediante el agua vaciada para cada valor de presión, se puede obtener la distribución de tamaños.

5.1.2 Densidad real

La densidad real es la relación entre la masa de sólido y el volumen de sólido. Para determinar la densidad del fango se emplea el método del picnómetro, un método de referencia para determinar la densidad real en suelos (ISO, 2015). El método del picnómetro se fundamenta en la diferencia de pesadas.

Para llevar a cabo la determinación experimental se ha empleado agua desgasificada, dos picnómetros de 50 ml, tamiz de 1 mm, martillo, balanza de 4 decimales de precisión y una estufa.

El procedimiento experimental fue el siguiente:

1. Se tritura el fango deshidratado, previamente secado a 105°C durante 24 horas, hasta conseguir que pase por el tamiz de 1 mm.
2. Se pesa el picnómetro vacío y se anota su masa (M_p).
3. Se pesan 10 gramos de fango triturado, se añade al picnómetro, se pesa el picnómetro con el fango seco y se anota su masa (M_{pf}).
4. Se añade agua desgasificada al picnómetro con el fango seco hasta la mitad del volumen del picnómetro.
5. Se deja reposar 30 minutos, agitando suavemente cada 10 minutos.
6. Se llena el picnómetro por completo con agua desgasificada, con cuidado de no dejar burbujas de aire, se seca bien el picnómetro, se pesa y se anota su masa (M_{pfa}).
7. Se vacía y se limpia el picnómetro, se llena únicamente con agua desgasificada tratando de no dejar burbujas de aire en el interior, se pesa y se anota su masa (M_{pa}).

Aplicando la siguiente ecuación se obtiene la densidad real del fango deshidratado empleado en el humedal:

$$\rho_r = \frac{\rho_w \cdot (M_{pf} - M_p)}{(M_{pf} - M_p) - (M_{pfa} - M_{pa})}$$

Dónde:

- D_w : densidad del agua desgasificada a la temperatura observada (g/m^3).
- M_p : masa del picnómetro vacío (g).
- M_{pf} : masa del picnómetro más el fango (g).
- M_{pfa} : masa del picnómetro con el fango y el agua (g).
- M_{pa} : masa del picnómetro más el agua (g).
- D_r : densidad real del fango deshidratado empleado como sustrato en el humedal (g).

5.1.3 Densidad aparente

La densidad aparente, también conocida en inglés como Dry Bulk Density, se conoce como la relación entre la masa de suelo y el volumen de suelo, esto incluye el volumen ocupado por el sólido más el volumen de aire que hay rellenando los huecos.

Para determinar una densidad aparente del material lo más realista posible es esencial mantener la estructura porosa que hay en el humedal, esto fue posible gracias a las 8 muestras de sustrato inalterado que se tomaron. Una vez finalizaron los ensayos en la

mesa de arena y en la olla de presión, se dejaron secar las muestras inalteradas en la estufa a 105°C. Tras 24 horas se sacan las muestras, se pesan y se anota su masa (M_m) (ISO, 2014).

Con la masa del fango y el volumen de los cilindros (V_c) se obtuvo la densidad aparente (ρ_a) de cada muestra. Con los resultados de densidad aparente y densidad real (ρ_r) determinados experimentalmente, también se determinó la porosidad total (ε) con la siguiente expresión:

$$\varepsilon = 1 - \rho_a / \rho_r$$

5.1.4 Conductividad hidráulica saturada

El método de carga constante fue el empleado en este estudio para determinar la conductividad hidráulica saturada utilizada en el modelo (Gabriels et al., 2006).

Se rellenó una columna de 9,5 centímetros de diámetro y 100 cm de altura con el fango deshidratado que se utilizó para la construcción del humedal. Se rellenó la columna con el material hasta alcanzar una altura de 16.3 cm, se sumergió la base de la columna 2 cm sobre un vaso de precipitados lleno de agua y se colocó por la parte superior de la columna una manguera que permitía la entrada de agua en la columna.

En este ensayo se hicieron mediciones con dos alturas de columna de agua; a 50.5 y a 39.5 centímetros. Una vez que se estabilizó el flujo, se midió el volumen de agua recogido durante 15 segundos.

Para obtener los valores de conductividad hidráulica (m/s) se empleó la siguiente ecuación:

$$K = \frac{V \cdot L}{A \cdot \Delta H \cdot \Delta t}$$

Dónde V es el volumen de agua recogido (m^3); L es la altura del sustrato en la columna (m); A es la superficie circular de la columna (m^2); ΔH es la diferencia de cotas (m) y Δt es el intervalo de tiempo de la medición (s).



Figura 20. Montaje experimental para la determinación de la conductividad hidráulica saturada.

5.2 Trabajo de campo

Con el objetivo de conocer mejor el funcionamiento y las dimensiones del humedal, y calibrar el modelo fue necesario hacer mediciones en campo.

5.2.1 Alturas en tubos de registro y arquetas

Para el calibrado del modelo hidrodinámico se midieron datos de altura libre en función del tiempo en los tubos de registro durante el vaciado del humedal y altura libre en las arquetas donde se recoge el agua evacuada durante el vaciado del humedal, estos datos se obtuvieron de forma simultánea, es decir, se empleó un único vaciado para medir sendos grupos de datos.

Con la finalidad de medir la altura libre en los tubos de registro se necesitaron 2 metros extensibles y se emplearon grabadoras de voz para recoger los datos debido a la rapidez con la que desciende la lámina de agua; durante los primeros 8 segundos de medición se observa un descenso de 5/6 centímetros, algo que sería muy complejo de registrar anotándolo a mano.

Para medir la altura libre en las arquetas donde se recoge el agua evacuada, se emplearon dos dispositivos de forma tubular que llevaban adherida una cinta métrica.

5.2.2 Extracción de sustrato inalterado.

Con el fin de obtener la curva característica de retención y, por tanto, los parámetros de Van Genuchten mediante ensayos en laboratorio, se tomaron 8 muestras de sustrato inalterado directamente del humedal con muestreadores cilíndricos (ISO, 2006). Extraer

muestra inalterada del suelo permite conservar intacta la estructura interna, un factor especialmente importante en este tipo de determinaciones, ya que, la forma en la que se encuentran interconectados los poros, así como el radio de los canalículos y cómo están dispuestos los mismos es determinante en el flujo en la zona no saturada.



Figura 21. Muestras de sustrato inalterado tomadas in situ del humedal.

5.2.3 Distribución de caudales

Parte del trabajo de campo realizado también ha consistido en la determinación de la distribución de caudal en las entradas. Para realizar estos ensayos se midió hasta 5 veces el volumen recogido durante 10 segundos de forma simultánea en 3 de las 6 entradas, posteriormente se repitió el mismo ensayo en las 3 entradas restantes. Estos ensayos se repitieron en dos días distintos.

5.3 Metodología de la modelación matemática

Para construir el modelo a escala real del humedal en tres dimensiones se ha empleado el software COMSOL Multiphysics. Para poder comprender el proceso del modelado matemático del humedal es necesario conocer que se trata de un humedal de flujo subsuperficial vertical que se llena por la superficie y se vacía por el fondo a través de una tubería perforada, y que funciona por cargas, es decir, se llena y se vacía.

Los pasos para construir el modelo de forma generalizada han sido los siguientes:

- 1- Construcción de la geometría.
- 2- Selección de materiales.
- 3- Física del flujo.
- 4- Selección de la malla
- 5- Calibrado del flujo.
- 6- Física de adsorción.
- 7- Calibración de la adsorción.

5.3.1 Construcción de la geometría.

En la sección ‘Geometría’ de COMSOL existen una variedad de herramientas que permiten diseñar todo tipo de objetos: crear figuras en 3D, dibujar sobre planos 2D y extruir el dibujo a 3D, recortar, mover, duplicar, intersectar, etc.

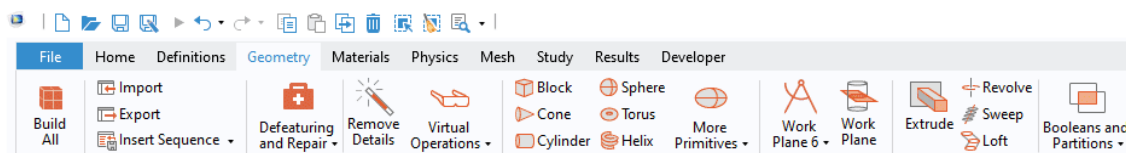


Figura 22. Barra de herramientas de la sección ‘Geometría’ de COMSOL.

Construir la geometría del humedal en estudio fue el primer paso en la modelación matemática. Empleando las dimensiones medidas en campo, algunos datos de los planos y las herramientas de COMSOL se generó la geometría del humedal en 3D.

5.3.2 Selección de los materiales

COMSOL dispone de una biblioteca de materiales de los cuales ya conoce el valor y las funciones de todas sus propiedades: densidad, viscosidad, conductividad eléctrica, calor específico, etc.

Al tratarse de un humedal que se llena por la superficie y que funciona por cargas, se trata de un medio poroso variablemente saturado, lo que conlleva que haya tres fases involucradas: fase sólida (fango deshidratado de potabilizadora), fase líquida (agua pretratada) y fase gaseosa (aire).

En este modelo se ha empleado la opción ‘Material poroso’, que permite definir para el mismo objeto hasta 3 materiales distintos: gas, sólido y líquido. Se seleccionó aire como material gaseoso y agua como material líquido. Dada la novedad del fango deshidratado de potabilizadora como sustrato de humedales, no se encontraba disponible entre los materiales existentes en la biblioteca y hubo que crear un material nuevo al que se especificó únicamente la densidad aparente y la porosidad total, datos obtenidos experimentalmente.

5.3.3 Simulaciones de flujo

Una vez que se construyó en 3D la geometría del humedal y se seleccionaron los materiales, se escogió la física que rige el flujo. Para simular el flujo subterráneo en zona variablemente saturada, COMSOL dispone de varias físicas para simular el flujo a través de medios porosos: ‘Ecuaciones de Brinkman’, ‘Ley de Darcy’, ‘Flujo en fracturas’, ‘Ley de Darcy en capas’, ‘Flujo en medio poroso y medio libre (Brinkman)’, ‘Flujo en medio poroso y medio libre (Darcy)’, ‘Ecuación de Richards’ o ‘Flujo multifásico en medios porosos’.

De entre las físicas disponibles para simular el flujo en zona no saturada, se escogió la física ‘Ecuación de Richards’ por ser la más extendida en cuanto a uso en la bibliografía de modelación de humedales de flujo subsuperficial vertical (Langergraber, 2017; Toscano et al., 2009; Fournel et al., 2013; Morvannou et al., 2013). Al seleccionar esta física es necesario indicarle en qué parte de la geometría se quiere aplicar el cálculo de la

ecuación de Richards. Al seleccionar la física ‘Ecuación de Richards’ también se despliegan en la interfaz ‘Model Builder’ algunos nodos que requieren la introducción de ciertos parámetros.

A continuación, se presenta la forma de la ecuación de Richards que emplea COMSOL:

$$\rho \left(\frac{C_m}{\rho g} + S_e S_p \right) \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \rho \left(- \frac{K_r K_s}{\mu} (\nabla p + \rho g \nabla D) \right) = Q_m$$

Donde p es la presión y la variable dependiente; S_e es la saturación efectiva; S_p es el coeficiente de almacenamiento; μ es la viscosidad dinámica del fluido; ρ es la densidad del fluido; g es la aceleración de la gravedad; K_r es la permeabilidad relativa; K_s es la conductividad hidráulica saturada; D representa la elevación; C_m es la capacidad de humedad específica y Q_m es la fuente o sumidero de fluido.

Dentro del nodo ‘Medio poroso insaturado’ hubo que especificar propiedades de los materiales como densidad, porosidad o conductividad hidráulica saturada. Dentro de este nodo también es necesario especificar el modelo de retención a emplear, en este caso, el modelo de Van Genuchten, los parámetros ‘ θ_r ’, ‘ α ’, ‘ n ’, ‘ l ’ también son especificados en este nodo.

Van Genuchten define la saturación del medio cuando el fluido se encuentra a la presión atmosférica, es decir, $H_p = p/\rho g = 0$, en ese estado los parámetros alcanzan un valor constante. Sin embargo, cuando el medio no está saturado ($H_p < 0$), la saturación efectiva varía. La ecuación que describe la saturación efectiva toma la siguiente forma:

$$S_e = \begin{cases} \frac{1}{(1 + |\alpha H_p|^n)^m} & H_p < 0 \\ 1 & H_p \geq 0 \end{cases}$$

La permeabilidad relativa se define en este modelo como:

$$K_r = S_e^l \left[1 - \left(1 - S_e^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2$$

Donde $K_r=1$ cuando se trabaja en zona saturada ($S_e=1$). La capacidad de humedad específica se define como:

$$C_m = \frac{\alpha m}{1 - m} (\theta_s - \theta_r) S_e^{\frac{1}{m}} (1 - S_e^{\frac{1}{m}})^m$$

Dónde α , l , n y m son parámetros que definen un tipo de medio poroso concreto:

- α : inversa del valor de entrada de aire.
- n : índice de distribución de tamaño de los poros.
- l : parámetro relacionado con la conectividad de los poros.
- $m = 1 - 1/n$

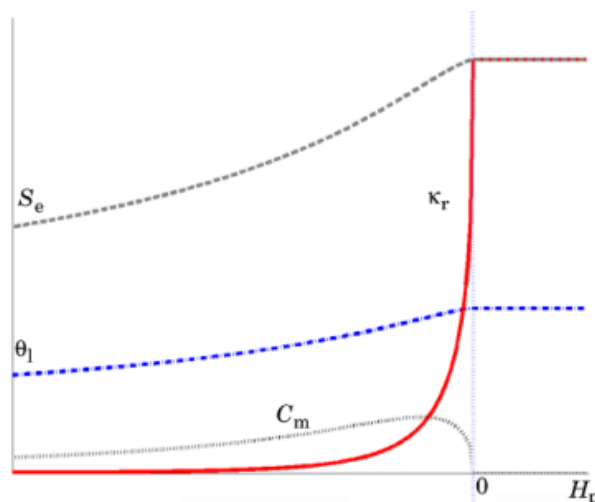


Figura 23. Propiedades del modelo de retención (Porous Media Flow Module User's Guide, 1998)

Como se puede observar en la Figura 23, a diferencia de la ecuación de la ley de Darcy, la ecuación de Richards presenta cierta no linealidad debido a la variación que experimentan los parámetros hidráulicos con el contenido de humedad hasta alcanzar un valor constante (zona saturada).

Por otro lado, en el nodo 'Valores iniciales' se especifica la condición inicial del estudio a desarrollar, puede indicarse el cabezal hidráulico (m), el potencial matricial (H_p) o la presión total (Pa). Dentro del nodo 'Sin flujo' se definen las condiciones de contorno de nuestro modelo: las superficies del modelo a través de las cuales no fluye el agua.

En el nodo 'Entrada' se especifica qué superficie actúa como entrada de flujo y se especifica el caudal másico de entrada (kg/s) o la velocidad de flujo de entrada (m/s). En este modelo se indicó la velocidad del flujo y se multiplicó por una variable binaria (1/0) llamada 'Ent', que permitió simular el régimen de funcionamiento del humedal (por cargas), esta variable se define en párrafos posteriores.

Debido a la complejidad de cálculo que supondría implementar como salida de agua una tubería de descarga con pequeñas perforaciones como la existente en el humedal, se generó una tubería normal que se indicó que funcionara como una capa semipermeable insertando un nodo llamado 'Capa permeable'. Este nodo requería la introducción de la conductancia de la capa semipermeable y la presión a la que se encontraba el fluido al otro lado de la capa. La conductancia permitiría simular la facilidad/dificultad con la que pasa el agua a través de esa tubería perforada. Con el fin de obtener un valor de conductancia de la capa semipermeable lo más representativo de la realidad posible se calibró.

Este valor de la conductancia se multiplicó por una variable binaria (1/0) llamada 'Sal', que al igual que en el nodo de entrada permitió simular el régimen de funcionamiento del humedal.

También se insertó otra física 'Free and Porous Media Flow (Darcy)' que permitió el acople entre el flujo en medio poroso del humedal y el flujo en medio libre del interior de la tubería. La física que se insertó para simular el flujo dentro de la tubería fue 'Régimen laminar'.

Una vez se consiguió programar la física que describiría el flujo del humedal, se seleccionó la malla.

5.3.4 Selección de la malla

COMOL construye las mallas en función de la física a resolver. En función de los tamaños de los elementos generados, se encuentran las distintas mallas: Extremadamente Gruesa, Extra Gruesa, Más Gruesa, Gruesa, Normal, Fina, Más Fina, Extra Fina y Extremadamente Fina. Los elementos seleccionados son de forma tetraédrica.

Con el fin de seleccionar un mallado del modelo que proporcionara buenas predicciones y tiempos de cálculo aceptables, se hizo un test de independencia de la malla, donde se estudiaron variables como la calidad media del elemento de la malla, el histograma de calidad, el número de elementos, el error relativo y el error medio de los datos simulados respecto de los observados.

5.3.5 Calibración del modelo de flujo

Para calibrar el modelo de flujo fue necesario calibrar primero la conductancia de la capa semipermeable. Se emplearon los siguientes datos medidos en campo:

- Alturas de la lámina de agua en los tubos de registro durante un vaciado completo del humedal.
- Alturas de la lámina de agua en la arqueta y pozo de bombeo donde se recoge el agua vaciada del humedal durante un vaciado completo.

Para poder simular la salida de agua del humedal es necesario indicarle al modelo cuál es la presión al otro lado de la capa semipermeable, es decir, la presión en el punto de descarga. El agua descargada se vierte sobre una arqueta pequeña, esto provoca que sobre el punto de descarga se forme una columna de agua que impide que la salida de la tubería se produzca a presión atmosférica. Por ello, como valor de presión en la salida, para calibrar la conductancia de la capa semipermeable, se utilizaron los datos observados de columna de agua generada a lo largo del vaciado en la arqueta.

Una vez calibrada la conductancia de la capa semipermeable, se calibró el modelo hidrodinámico usando un valor medio de presión a la salida.

Para comprobar la bondad del ajuste de los datos observados a los simulados, se estudiaron 3 variables: error relativo (%) y error medio (cm) en la altura de los tubos de registro y error relativo (%) en el agua total vaciada.

5.3.6 Física de adsorción

Para simular la adsorción de fosfatos en el humedal se empleó la física disponible dentro de COMSOL denominada ‘Transporte de especies diluidas en medios porosos’. Al introducir esta física se despliegan diversos nodos en el ‘Model Builder’ que requieren el valor de determinados parámetros.

A través del nodo ‘Medio poroso insaturado’ se acopla esta física con la de ‘Ecuación de Richards’. Variables requeridas en este nodo como la fracción de volumen líquido y la velocidad del fluido se referencian a la física ‘Ecuación de Richards’.

En el nodo 'Flujo de entrada' se introduce la concentración del influente en g/m^3 .

El nodo 'Flujo saliente' solo necesita que se le indique cuál es el contorno de la geometría por el que se produce la salida de las especies químicas.

Esta física dispone de un nodo llamado 'Adsorción' que permite emplear isothermas de equilibrio como la isoterma de Langmuir, la isoterma de Freundlich, la isoterma de Toth o la isoterma BET. Sin embargo, en este estudio se usó una cinética de no equilibrio. Para ello, se implementó un nodo denominado 'Reacciones', este nodo introduce un término de reacción (R) en la ecuación de transporte de especies diluidas en el agua en medios porosos variablemente saturados, dicha ecuación toma la siguiente forma:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_1 c_i) + u \cdot \nabla c_i = \nabla[(D_{D,i} + D_{e,i})\nabla c_i] + R_i + S_i$$

Dónde c_i es la concentración de la especie 'i' en el agua (g/m^3 de agua), θ_1 es el contenido de volumen líquido (m^3 de agua/ m^3 de medio poroso), u es el campo velocidad (m/s), D_D es el tensor dispersión (m^2/s) y D_e es la difusión efectiva (m^2/s), R_i es el término de reacción y S_i es el término fuente sumidero, tanto R_i como S_i deben tener unidades de g/m^3 de medio poroso.

Se definieron dos ecuaciones de transporte de especies diluidas en el agua en medios porosos variablemente saturados, una para la concentración de fósforo en el agua y otra para la concentración de fósforo en el sólido. Para la ecuación de transporte en el sólido se consideró que el fluido estaba inmóvil ($u=0$ m/s), tampoco se consideraron términos de dispersión ($D_D=0$ m^2/s) ni difusión ($D_e=0$ m^2/s), θ_1 representaba el contenido en volumen sólido (m^3 de sólidos/ m^3 de medio poroso). En el agua no se consideran términos de dispersión, únicamente de difusión.

Las ecuaciones introducidas para el término R para el agua (R_1) y para el sólido (R_2) fueron las siguientes:

$$R_1 = -k_a c_1 (q_{\max} \rho_a - c_{2,t} \theta_s) + k_d c_2 \Phi_s$$

$$R_2 = k_a c_1 (q_{\max} \rho_a - c_{2,t} \theta_s) - k_d c_2 \Phi_s$$

Donde R_1 es la variación temporal de la concentración de fósforo en el agua debida a los procesos de adsorción y desorción, R_2 es la variación temporal de la concentración de fósforo en el sólido debida a los procesos de adsorción y desorción, k_a es la constante de adsorción ($m^3/g \cdot s$), q_{\max} es la capacidad máxima de adsorción (g PO_4^{3-}/kg de fango), ρ_a es la densidad aparente del fango (kg de fango/ m^3 de medio poroso), Φ_s es la fracción de volumen sólido ($1-\epsilon$) (m^3 sólidos/ m^3 de medio poroso), k_d es la constante de desorción (s^{-1}), c_1 es la concentración de fósforo en el agua (g/m^3) y c_2 es la concentración de fósforo en el sólido (g/m^3).

5.3.7 Calibración de la adsorción

Para calibrar la calidad se emplearon datos observados de caudal y concentración de fósforo total a la entrada y a la salida del humedal. Estos datos han sido tomados cada 14 días desde que el humedal se puso en funcionamiento. Los datos del primer mes de

operación del humedal no han sido considerados ya que durante ese periodo se hicieron varios cambios en el régimen de funcionamiento del humedal para estudiar su eficiencia.

Se ha calibrado el periodo de tiempo desde el día 14 de noviembre de 2022 hasta el 15 de marzo de 2024, es decir un total de 518 días y 34 datos.

Como indicadores de la bondad del ajuste entre los datos observados y simulados se han empleado el error relativo en porcentaje, el error medio en g/m^3 y la eficiencia simulada y observada (%).

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Resultados experimentales

6.1.1 Curva característica de retención

En la tabla 3 se muestran los resultados experimentales que se obtuvieron en el laboratorio de Edafología de la Escuela de Ingeniería Agronómica y del Medio Natural. Cabe señalar que las muestras 4 y 5 solo se emplearon en la mesa de arena ya que no todas las muestras cabían en el plato que se utiliza en la olla de presión, por lo que no se pudo obtener la curva característica de retención completa para estas dos muestras y por tanto, no se pudieron obtener sus parámetros de Van Genuchten.

Tabla 3. Pesadas de las muestras a cada valor de presión una vez alcanzado el equilibrio mecánico.

Muestra:	Masa de las muestras (g):						
	0 kPa	-2 kPa	-4 kPa	-6 kPa	-33 kPa	-60 kPa	-250 kPa
24	248.1	238.9	234.2	231.8	231.0	230.0	226.0
11	236.3	227.6	222.7	221.0	220.8	219.4	216.3
12	237.1	230.0	224.1	221.9	221.9	220.3	217.4
4	254.3	248.8	243.8	241.3	-	-	-
23	227.1	221.2	215.3	213.2	213.0	212.2	210.1
5	210.0	206.6	202.6	201.2	-	-	-
1	246.7	240.9	235.4	233.6	232.7	231.8	229.1
10	241.0	235.3	228.7	226.4	225.1	223.8	219.9
papel:	0.75	0.63	0.58	0.53	0.19	-	-

Una vez que acabaron los ensayos y se obtuvieron todos los datos, se le restó a la masa de las muestras (fango, agua, cilindro, malla, papel y goma), la masa de la goma, el cilindro, el papel y la malla correspondiente de cada cilindro, de esta forma se obtuvo exclusivamente la masa del fango más el agua.

Tabla 4. Pesadas del fango húmedo a cada valor de presión una vez alcanzado el equilibrio mecánico.

Muestra:	Masa del fango húmedo (g):						
	0 kPa	-2 kPa	-4 kPa	-6 kPa	-33 kPa	-60 kPa	-250 kPa
24	150.7	141.6	136.9	134.7	134.2	133.2	129.2
11	138.7	130.0	125.2	123.6	123.7	122.3	119.2
12	140.3	133.3	127.5	125.4	125.7	124.1	121.1
4	155.2	149.8	144.9	142.4	-	-	-
23	130.4	124.6	118.7	116.7	116.9	116.0	113.9
5	114.3	111.0	107.0	105.7	-	-	-
1	154.5	148.7	143.3	141.6	141.0	140.1	137.4
10	143.0	137.5	131.0	128.7	127.7	126.4	122.5

Finalmente, se secaron las muestras durante 24 horas a 105°C, se muestran los resultados obtenidos de la masa de fango seco en la siguiente tabla:

Tabla 5. Pesada del fango una vez secado a 105°C durante 24 horas.

Muestra:	Fango seco (g)
24	89.4
11	87.6
12	91.5
4	111.2
23	79.7
5	78.2
1	101.3
10	91.4

En la tabla 6 se presentan los valores de humedad gravimétrica (θ_g) obtenidos experimentalmente.

Tabla 6. Humedad gravimétrica de cada una de las muestras para cada valor de presión una vez alcanzado el tiempo de equilibrio.

Muestra	Humedad gravimétrica (θ_g)						
	0 kPa	-2 kPa	-4 kPa	-6 kPa	-33 kPa	-60 kPa	-250 kPa
24	0.41	0.37	0.35	0.34	0.33	0.33	0.31
11	0.37	0.33	0.30	0.29	0.29	0.28	0.27
12	0.35	0.31	0.28	0.27	0.27	0.26	0.24
23	0.39	0.36	0.33	0.32	0.32	0.31	0.30
1	0.34	0.32	0.29	0.28	0.28	0.28	0.26
10	0.36	0.34	0.30	0.29	0.28	0.28	0.25

A partir de la humedad gravimétrica y la densidad aparente, se obtiene la humedad volumétrica. Representando la humedad volumétrica frente a la presión de equilibrio, se obtienen las curvas características de retención.

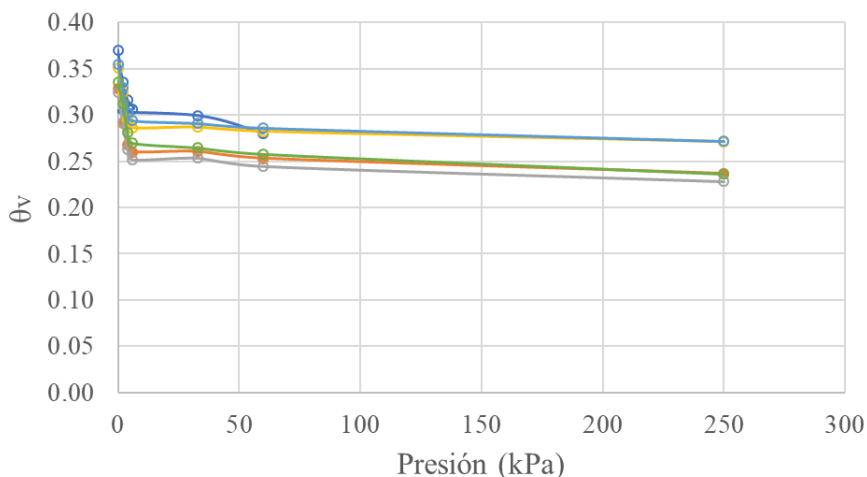


Figura 24. Curvas características de retención.

Si se observa la Figura 24, se puede apreciar que las 6 muestras analizadas tienen un comportamiento totalmente similar; se observa que existe un tramo a bajas presiones donde el fango drena gran parte del agua de agua frente a pequeños incrementos de la presión (0-2, 2-4). Sin embargo, entre los 6 y los 60 kPa, las muestras apenas pierden agua. En el tramo final de la curva, a presiones muy altas, se consigue de nuevo drenar una parte considerable del agua. Este fenómeno es debido a la distribución de tamaño de los poros existentes en el humedal, y se detalla en párrafos posteriores.

Los ajustes de los datos experimentales a la ecuación de Van Genuchten se realizaron mediante el software de acceso libre RETC de HYDRUS. Se obtuvieron en total 6 ajustes distintos, 1 para cada una de las 6 muestras. De este modo se obtuvieron los grupos de parámetros recogidos en la Tabla 7.

Tabla 7. Conjunto de parámetros obtenidos para cada muestra. θ_r : humedad volumétrica residual; θ_s : humedad volumétrica saturada; n: índice de distribución de tamaños; α : inversa del valor de entrada de aire.

Parámetros de Van Genuchten y bondad del ajuste					
Muestra	θ_r	θ_s	n	α (1/m)	R^2
24	0.27	0.37	1.28	31.40	0.96
11	0.24	0.33	1.73	11.00	0.95
12	0.24	0.32	2.51	5.50	0.95
23	0.28	0.35	3.03	4.80	0.97
1	0.28	0.36	2.44	5.30	0.96
10	0.25	0.34	2.11	6.30	0.95

Con relación a los parámetros de Van Genuchten que se han obtenido experimentalmente, llama la atención la alta capacidad de retención que presenta el material. Se puede observar que, entendiendo la humedad volumétrica residual como el agua intragranular que permanece inamovible en el suelo, presenta una humedad volumétrica residual en torno a 0.25, muy por encima de valores obtenidos para otros sustratos de humedales: 0.03-0.1 (Toscano et al., 2009; Wang et al., 2011; Fournel et al., 2013).

Aunque el valor de humedad volumétrica saturada (θ_s) obtenido suele considerarse en muchos modelos matemáticos como el valor de la porosidad total, en este estudio estos valores no han sido considerados. Esto se debe a la diferencia que existe entre la

saturación que se alcanza en el sustrato del humedal, y con la que se trabajó en laboratorio. En el humedal, al estar cercado por muros de hormigón, cuando el agua alcanza el fondo del humedal se acumula y va ascendiendo hacia la superficie del terreno, rellenando todos los poros de agua y alcanzando así una alta saturación. Sin embargo, en el laboratorio, las muestras se tomaron con unos cilindros huecos, sobre los que se coloca una malla en el fondo y a través de la cual el agua puede “escapar” y no acumularse al igual que en el humedal, alcanzando una baja saturación de las muestras. Por tanto, fue imposible reproducir el mismo nivel de saturación en las muestras tomadas que el que existe en el humedal. La porosidad total del humedal era mayor que la humedad volumétrica saturada estimada con este método.

En lo referente al índice de distribución de tamaño de los poros (n), se observa que los valores obtenidos están entre 1.28 y 3.03, la mayoría de los valores están dentro del intervalo de los valores encontrados en bibliografía para otros sustratos de humedales (Ver Tabla 8).

En cuanto a los valores obtenidos para la inversa del valor de entrada de aire (α), se puede observar que las muestras 24 y 11, presentaron valores considerablemente más altos que las muestras 1, 10, 23 y 12.

Si se comparan los valores experimentales de los parámetros obtenidos con los encontrados en la bibliografía, se observa que todos los parámetros se encuentran dentro de los valores típicos o cercanos a ellos, excepto el valor de α de las muestras 24 y 11. Aunque los valores de θ_r fueran superiores a los valores típicos encontrados, se consideraron aceptables ya que la distribución de tamaños permitía explicar esta alta capacidad de retención.

Tabla 8. Valores típicos de los parámetros de Van Genuchten empleados en humedales verticales.

	n	α (m^{-1})	θ_r
(Toscano et al., 2009)	3-4	2.78	0.045-0.05
(Wang et al., 2011)	3-4.6	4.7-6.7	0.03-0.1
(Fournel et al., 2013)	1.56-3.3	3.6	0.075

El modelo fue desarrollado con los parámetros de la muestra 12 ya que además de encontrarse entre los valores típicos de la bibliografía, se consiguió un buen calibrado del modelo hidrodinámico.

Sabiendo que la retención de agua en un poro de radio r con menisco esférico viene dado por la siguiente ecuación, puede obtenerse la distribución de tamaño de los poros:

$$\psi = \frac{2\sigma}{r}$$

Donde ψ es la succión (N/m^2), σ es la tensión superficial del agua a la temperatura observada (N/m) y r es el radio del poro.

Al sustituir los valores de presión a los que se someten las muestras, se obtienen los respectivos valores de radio de los poros que son vaciados para esos valores de presión. Como también se conoce el volumen de los poros mediante el agua vaciada para cada valor de presión, se puede obtener la distribución de tamaños.

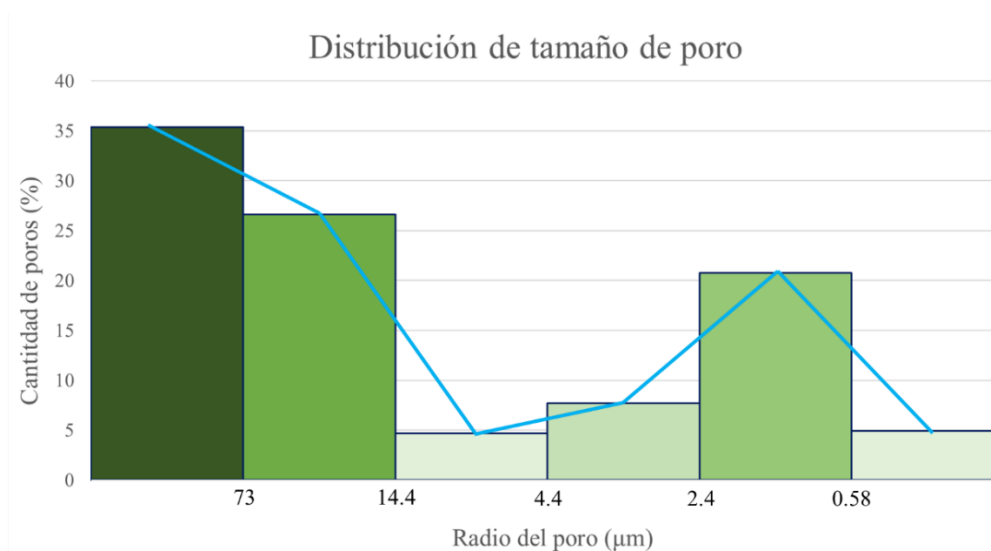


Figura 25. Distribución de tamaños de poro del fango deshidratado.

En la Figura 25 se ha representado la cantidad de poros en porcentaje volumétrico en el eje 'Y' y el tamaño de poro en micras en el eje 'X'. El gráfico de distribución de tamaños evidencia que el medio poroso con el que se está trabajando en el humedal está conformado mayormente por macroporos; del gráfico se deduce que en torno al 63% de los poros tiene un radio mayor a 25 micras. Los microporos ($r < 25$ micras) suponen el 37% del total. En la Figura 25 también llama la atención que hay pocos poros, en torno al 12%, con un tamaño intermedio (14-3 micras) pero hay una cantidad considerable, 25% del total de poros, con tamaños muy pequeños, menores de 2.4 micras.

Como se puede observar, los resultados obtenidos en la curva de retención y en la distribución de tamaño de poro concuerdan con lo que se expresa en la ecuación que relaciona el potencial de succión con el tamaño de poro. En la curva de retención se observa que, a presiones bajas, se liberó la mayor parte del contenido de agua porque la mayor parte del material (63%), tenía un gran tamaño de poro y por tanto una fuerza de retención muy baja.

Sin embargo, se observa que en la curva de retención llegó un momento en el que al aumentar la presión ejercida sobre las muestras, el material apenas liberaba agua, y salía de la olla de presión prácticamente igual que había entrado, esto hacía suponer que había parte del material que estaba reteniendo el agua con mucha fuerza, y así lo evidencian los resultados. Las muestras tenían, aproximadamente, un 25% de material con un radio de poro menor de 2.4 micras que estaba ejerciendo una alta retención del agua.

6.1.2 Densidad real

En las tablas 9 y 10 se muestran los resultados obtenidos de los ensayos de densidad real realizados, donde M_p es la masa del picnómetro vacío (g), M_{pf} es masa del picnómetro más el fango (g), M_{pfa} es la masa del picnómetro con el fango y el agua (g) y M_{pa} es masa del picnómetro más el agua (g).

Tabla 9. Resultados obtenidos de las distintas determinaciones de densidad real.

	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4
M_{pf} (g)	41.7777	40.4600	41.1395	41.821
M_p (g)	31.7774	31.029	31.0332	31.7801
M_{pfa} (g)	87.6558	86.4689	86.7566	87.2936
M_{pa} (g)	81.9487	81.1060	81.2441	81.8712
Densidad real (g/cm^3)	2.3247	2.3136	2.1956	2.1697

Tabla 10. Resultados obtenidos de las distintas determinaciones de densidad real.

	Ensayo 5	Ensayo 6	Ensayo 7	Ensayo 8
M_{pf} (g)	41.8476	41.0582	41.891	41.0847
M_p (g)	31.7874	31.0301	31.7806	31.0331
M_{pfa} (g)	87.0487	86.4526	87.4314	86.6267
M_{pa} (g)	81.7958	81.1793	81.8402	81.211
Densidad real (g/cm^3)	2.0885	2.1048	2.2305	2.1617

Si se obtiene la desviación típica (σ), y la media (μ) de todos los valores de densidad real obtenidos, se observa que todos los valores obtenidos se encuentran en el intervalo ($\mu + 2 \cdot \sigma$; $\mu - 2 \cdot \sigma$).

Tabla 11. Intervalo de confianza para la densidad real (kg/m^3).

Límite sup.	$\mu+2\sigma$	2.3731
Media:	2.1986	
Desv.t:	0.0872	
Límite inf.	$\mu-2\sigma$	2.0242

Por lo que se consideró la media 2.2 kg/m^3 como un valor fiable de densidad real del fango deshidratado. Este valor de densidad es ligeramente inferior al valor de los suelos minerales, 2.65 kg/m^3 (Antúnez et al., 2015).

6.1.3 Densidad aparente y porosidad total.

Una vez finalizaron los ensayos de la curva característica de retención, se obtuvo la densidad aparente (ρ_a) y la porosidad total (ϵ) de todas las muestras y se observó que el valor medio también se encontraba en el intervalo de confianza ($\mu + 2 \cdot \sigma$; $\mu - 2 \cdot \sigma$).

Tabla 12. Resultados obtenidos para cada muestra de densidad aparente y porosidad total.

Muestra*	Densidad aparente (kg/m ³)	Porosidad total (ϵ)
24	910.9	0.59
11	892.0	0.60
12	932.2	0.58
4	1132.4	0.49
23	901.9	0.59
1	1031.4	0.53
10	931.0	0.58
Media	961.7	0.56

*No se muestran los datos de la muestra 5 ya que se perdió parte del sustrato durante la determinación.

Tabla 13. Intervalo de confianza para la densidad aparente (kg/m³).

Límite sup.	$\mu+2\sigma$	1138.4
Media:	961.7	
Desv.t:	88.4	
Límite inf.	$\mu-2\sigma$	785.0

Todos los valores de densidad aparente obtenidos son comparables con los de otros sustratos empleados en humedales para eliminar fósforo que varían entre 600 y 1800 kg/m³ (Del Bubba et al., 2003; Babatunde et al., 2009; Navarro et al., 2014; Hernández et al., 2022).

Tabla 14. Intervalo de confianza para la porosidad total.

Límite sup.	$\mu+2\sigma$	0.64
Media:	0.56	
Desv.t:	0.04	
Límite inf.	$\mu-2\sigma$	0.48

La porosidad total media obtenida, aunque es ciertamente alta, otros autores también han trabajado en humedales con porosidades en torno a 0.5 (Delgado-González et al., 2021; Navarro et al., 2014).

6.1.4 Conductividad hidráulica saturada

En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos en laboratorio para la determinación de la conductividad hidráulica saturada cuando la lámina de agua era de 50.5 cm de altura:

Tabla 15. Resultados de las mediciones de conductividad hidráulica con $h=50.5$ cm.

Número del ensayo	Volumen (mL)	Tiempo (s)	Ks (m/s)
1	580	15	$2.00 \cdot 10^{-3}$
2	610	15	$2.10 \cdot 10^{-3}$
3	605	15	$2.08 \cdot 10^{-3}$
4	605	15	$2.08 \cdot 10^{-3}$
5	615	15	$2.12 \cdot 10^{-3}$
6	595	15	$2.05 \cdot 10^{-3}$
7	620	15	$2.14 \cdot 10^{-3}$
8	580	15	$2.00 \cdot 10^{-3}$
9	590	15	$2.03 \cdot 10^{-3}$

Se obtuvo un valor medio de conductividad hidráulica saturada de $2.07 \cdot 10^{-3}$ m/s. Siendo la desviación igual a $5.02 \cdot 10^{-5}$ m/s se observa que todos los valores están en el intervalo $(\mu + 2\sigma; \mu - 2\sigma)$.

Tabla 16. Intervalo de confianza para la conductividad hidráulica (m/s) obtenida a $h=50.5$ cm.

Límite sup.	$\mu + 2\sigma$	$2.17 \cdot 10^{-3}$
Media:	$2.07 \cdot 10^{-3}$	
Desv.t:	$5.02 \cdot 10^{-5}$	
Límite inf.	$\mu - 2\sigma$	$1.97E \cdot 10^{-3}$

En la tabla 17 se muestran los valores obtenidos en laboratorio para la determinación de la conductividad hidráulica saturada cuando la lámina de agua está a 39.5 cm de altura.

Tabla 17. Resultados de las mediciones de conductividad hidráulica con $h=39.5$ cm.

Número del ensayo	Volumen (mL)	Tiempo (s)	Ks (m/s)
1	450	15	$2.00 \cdot 10^{-3}$
2	440	15	$1.96 \cdot 10^{-3}$
3	430	15	$1.92 \cdot 10^{-3}$
4	445	15	$1.98 \cdot 10^{-3}$
5	450	15	$2.00 \cdot 10^{-3}$
6	420	15	$1.87 \cdot 10^{-3}$
7	410	15	$1.83 \cdot 10^{-3}$
8	440	15	$1.96 \cdot 10^{-3}$
9	410	15	$1.83 \cdot 10^{-3}$
10	425	15	$1.89 \cdot 10^{-3}$

Este tipo de ensayos es común hacerlos por duplicado con diferentes columnas de agua para comprobar que a distintos gradientes de presión, el resultado es el mismo o similar.

Se obtuvo un valor medio de conductividad hidráulica saturada de $1.91 \cdot 10^{-3}$ m/s. Siendo la desviación igual a $7.42 \cdot 10^{-5}$ m/s se observa que todos los valores están en el intervalo ($\mu + 2\sigma$; $\mu - 2\sigma$).

Tabla 18.. Intervalo de confianza para la conductividad hidráulica (m/s) obtenida a $h=39.5$ cm.

Límite sup.	$\mu + 2\sigma$	$2.06 \cdot 10^{-3}$
Media:	$1.91 \cdot 10^{-3}$	
Desv.t:	$7.42 \cdot 10^{-5}$	
Límite inf.	$\mu - 2\sigma$	$1.77 \cdot 10^{-3}$

Haciendo la media de ambas determinaciones se obtiene un valor medio de $2.00 \cdot 10^{-3}$ m/s.

El valor medio de conductividad hidráulica saturada para el fango de ETAP es muy similar a la determinada por Naranjo (2017), $1.83 \cdot 10^{-3}$ m/s también para fango deshidratado de ETAP. y se encuentra en el rango empleado por otros autores para otros sustratos en humedales: $3.25 \cdot 10^{-4}$ m/s (Langergraber, 2017); $2.65 \cdot 10^{-3}$ m/s (Morvannou et al., 2013); $1 \cdot 10^{-3}$ - $5.6 \cdot 10^{-4}$ m/s (Wang et al., 2011). La conductividad hidráulica obtenida es superior a los valores típicos para arenas medias y gruesas que se encuentran en el rango entre $6.94 \cdot 10^{-5}$ - $4.17 \cdot 10^{-4}$ m/s (Kadlec y Wallace, 2008), lo que indica que el fango de ETAP es un buen material para el flujo de agua.

6.1 Contextualización del funcionamiento del humedal

6.2.1 Dimensiones y descripción de la geometría real del humedal

En las salidas realizadas a campo se midieron las dimensiones del humedal vertical de la EDAR 'Los Monasterios', obteniendo una longitud de 17 metros, un ancho de 3.6 metros y una profundidad de 1.10 metros. El humedal cuenta con 4 capas de distintos sustratos, empezando por la superficie las capas están dispuestas de la siguiente forma:

- 5 centímetros de arena.
- 5 centímetros de gravas.
- 80 centímetros de fango de potabilizadora deshidratado.
- 20 centímetros de gravas.

Para el llenado del humedal, se dispone de seis boquillas a 20 cm de la superficie del humedal (Figura 26). Para evitar que el caudal de agua pudiera erosionar el material y generar caminos preferenciales, se puso bajo cada boquilla una placa de mármol de 0.16 m^2 ($0.4 \text{ m} \times 0.4 \text{ m}$).



Figura 26. Humedal de flujo subsuperficial modelado en este TFM al inicio del proyecto.

El humedal tiene insertados tres tubos huecos dispuestos de forma vertical de 30 cm de diámetro y 145 cm de alto. Estos tubos se encuentran perforados por su parte más baja y permiten así que el agua pase a través de ellos y se llenen. Estos tubos permiten conocer cuál es el nivel de la lámina de agua en el interior del humedal.

En el fondo del humedal, insertada en la capa de gravas, se encuentra una tubería perforada de 12.5 centímetros de diámetro externo que conecta con una válvula de solenoide. Al abrirse la válvula se evacua el agua tratada a través de la tubería perforada (Figura 27).

En esta misma capa de gravas, se encuentra otra tubería insertada de las mismas características que la tubería de descarga, sin embargo, esta tubería no se emplea para descargar el agua del humedal, sino que tiene una función de seguridad. Esta tubería, al salir del humedal se coloca en forma vertical mediante un codo de 90° y alcanza la misma altura que la superficie del humedal, de este modo, cuando el humedal se encuentra saturado al 100%, esta tubería permite que no se inunde en caso de que siguiera entrando caudal.



Figura 27. Tuberías de entrada (superficie) y tuberías de descarga (fondo) del humedal.

6.2.2 Datos sobre el funcionamiento hidrodinámico del humedal

El humedal subsuperficial de la EDAR ‘Los Monasterios’ sigue el siguiente régimen de funcionamiento:

- Llenado, entra agua parcialmente tratada al humedal (2 horas).
- Paro de bombeo, deja de entrar agua (47 minutos).
- Vaciado, se abre la válvula de vaciado y se descarga parte del agua contenida (4 minutos).

Debido a la tipología de los controladores de las bombas, la programación no es totalmente exacta y siempre existe cierto desfase entre la activación de las bombas y la

apertura de la electroválvula, de manera que puede haber momentos en los que esté entrando y saliendo agua de forma simultánea.

En la Figura 28 se puede apreciar los ciclos de llenado y vaciado medidos el día 10 de octubre de 2023 en los dos tubos de registro existentes.

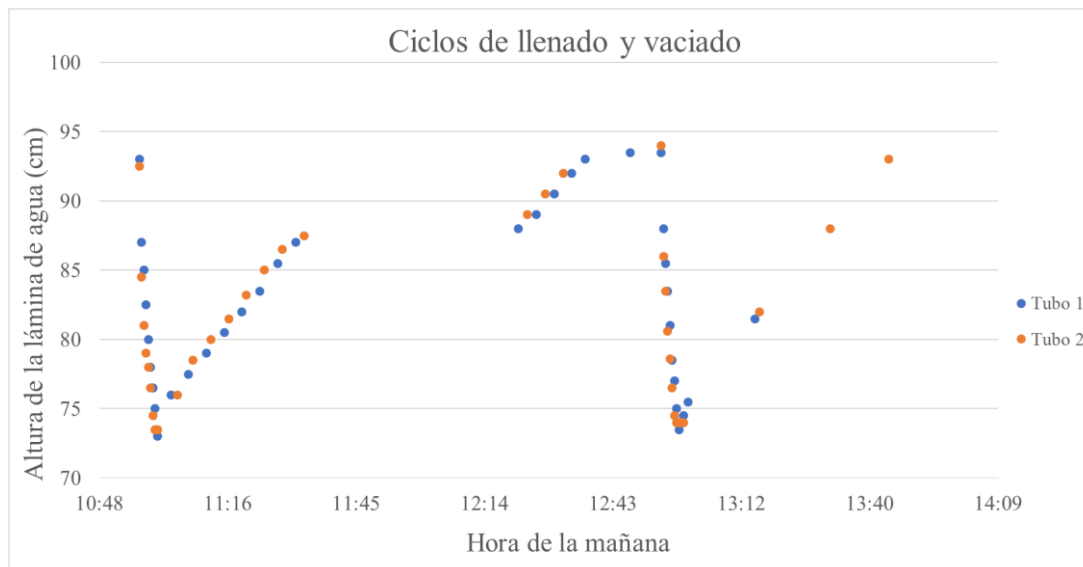


Figura 28. Ciclos de llenado y vaciado del humedal medidos el día 10/10/23.

El día que se hicieron las mediciones, al llegar al humedal, éste se encontraba en régimen de llenado. A las 10:57, momento en el que se produce el primer vaciado comienzan a tomarse medidas. Durante los 4 minutos que dura la apertura de la electroválvula, el humedal continuaba llenándose. Entre las 11:32 y las 12:22 se paró el bombeo y se aprovechó para realizar otras tareas, por lo que no se registraron datos.

Durante el vaciado se tomaron medidas cada 30 segundos aproximadamente. A las 11:01 finalizó el vaciado y el humedal continuó llenándose, a partir de este momento se siguieron tomando medidas de la altura de la lámina de agua, pero esta vez cada 4 minutos. Entre las 11:32 y las 12:22, paró el bombeo.

En la Figura 28 se observa que hay una diferencia notoria entre la pendiente de los puntos registrados durante el vaciado y el llenado, esto viene a decir que el vaciado es mucho más rápido que el llenado. En un principio, si se observan los datos en conjunto podría parecer que ambos procesos son bastante lineales, sin embargo, al fijarse en detalle en los puntos tomados, durante el vaciado se observa que la diferencia entre el primer punto (93 cm) y el inmediatamente posterior (87 cm) es mucho mayor a las sucesivas (Figura 30), siendo el paso de tiempo aproximadamente el mismo.

Una vez se analizaron los resultados de los ensayos de distribución de entradas, se observó que la distribución no era homogénea, y que de las 3 boquillas de entrada dispuestas a cada lado del humedal (Figura 29), el caudal de entrada era mayor por las boquillas del medio que por las otras dos. Las boquillas del final de la tubería son las que proporcionaban menor caudal.

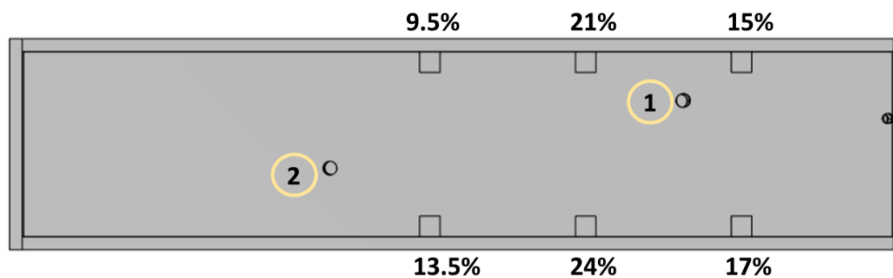


Figura 29. Vista en planta de la geometría del humedal: 1 y 2 hacen referencia a la posición de los dos tubos de registro.

En un principio se pensó que cabría esperar que, al estar las entradas más focalizadas en la parte derecha del humedal, el tubo de registro 1 tendería a llenarse antes. Sin embargo, en la Figura 28 se puede observar durante el llenado que ambos tubos de registro marcan el mismo nivel. La observación experimental permitió dar una explicación a este fenómeno de llenado. En las salidas a campo realizadas se ha observado que la capa superficial de arena estaba ciertamente apelmazada, y la rápida velocidad de colonización del carrizo había provocado que una cantidad ingente de raíces brotaran a la superficie, ralentizando la filtración del agua en el terreno y provocando su rápido encharcamiento de forma homogénea por la mayor parte de la superficie, lo que permitiría que el flujo, en lugar de entrar focalizado, entrara a través de toda la superficie.

En la Figura 28 también puede observarse que los puntos de ambos tubos se superponen tanto durante el vaciado como el llenado, lo que viene a suponer que, estando ambos tubos a la misma cota (sin pendiente entre uno y otro) se puede considerar que el medio poroso es homogéneo e isótropo.

Representar los datos de llenado y vaciado por separado permite estudiar con mayor grado de detalle ambos fenómenos.

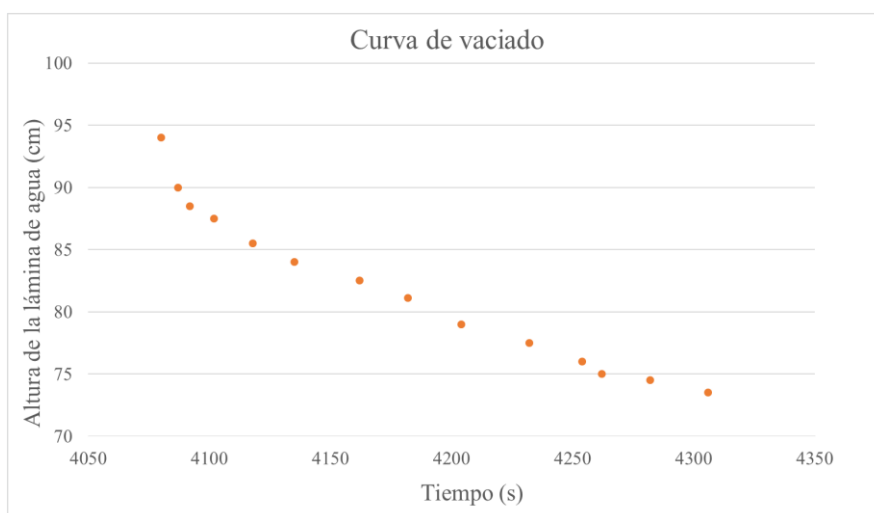


Figura 30. Curva de vaciado del tubo 2

En la Figura 30, que muestra los resultados del vaciado con mayor detalle, se puede observar que el vaciado no es del todo lineal si no que se aproxima más bien a una función exponencial. En los primeros 10/12 segundos desciende hasta 7/8 centímetros. Dos fenómenos físicos pueden dar explicación a este rápido descenso de la lámina de agua: el

primero es el efecto del tamaño de poro, ya que en los medios porosos, primero se vacían los poros de mayor tamaño (los cuales tienen mayor volumen de agua) y después los microporos. Por otro lado, está la parte de la hidrodinámica, al tener una cota inicial alta la lámina de agua, hace que la diferencia de cotas con respecto a la salida sea alta y por tanto, haya una mayor descarga del humedal.

Aproximando la curva a 3 tramos lineales de distinta pendiente se puede aproximar la curva a una función exponencial y estimar de forma aproximada el descenso de la lámina de agua en función del tiempo (Tabla 19).

Tabla 19. Estimación de velocidad de vaciado

Calado (cm)	Velocidad de drenaje (cm/s)
94-87	0.461
87-70	0.069
70-	0.05

Si se observan los datos medidos para un vaciado completo del humedal (Figura 32), se observa que la lámina de agua, partiendo de una cota de 82 cm, tardó 1480 segundos en vaciarse 62 cm. Empleando los datos de la Tabla 19, se podría estimar un tiempo de vaciado de 1185 segundos, con un error del 20%, es decir, el humedal tardó en vaciarse 5 minutos más de lo estimado, algo que cabía esperar ya que la velocidad del tramo inferior a 70 cm, iría descendiendo conforme la cota de la lámina de agua fuera descendiendo. Considerando estos tres tramos lineales, se estimaron los siguientes datos de tiempo de apertura de la válvula, frente a centímetros de descenso de la lámina de agua:

Tabla 20. Relación tiempo de vaciado frente a altura descendida por la lámina de agua.

Descenso (cm)	Tiempo (min)
15	2.6
30	6.7
45	12.3
60	17.9
75	23.4
90	29.0

Si se representan los datos tomados para un vaciado completo del humedal, se observa que efectivamente, el vaciado se ajusta bien a un modelo exponencial (Figura 29).

En cuanto a la curva del segundo llenado (Figura 31), los datos tomados mostraron que seguía un comportamiento completamente lineal, con coeficientes de regresión de 0.9896 para el tubo de registro 2 y 0.9929 para el tubo de registro 1. Además, las velocidades de llenado obtenidas en ambos tubos también son muy similares, 0.0067 cm/s para el tubo 1 y 0.0061 cm/s para el tubo 2.

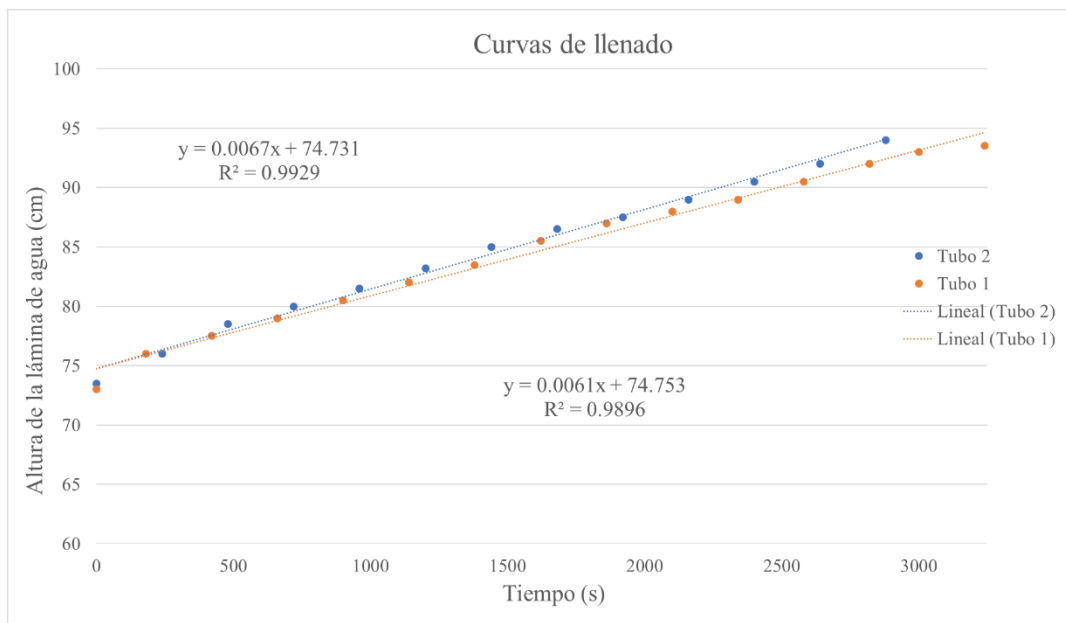


Figura 31. Segunda curva de llenado en ambos tubos de registro.

El 13 de junio de 2024 se realizó otro ensayo de un vaciado completo del humedal, en el que se midió la altura del nivel freático en función del tiempo (Figura 32) y el volumen de agua descargado.

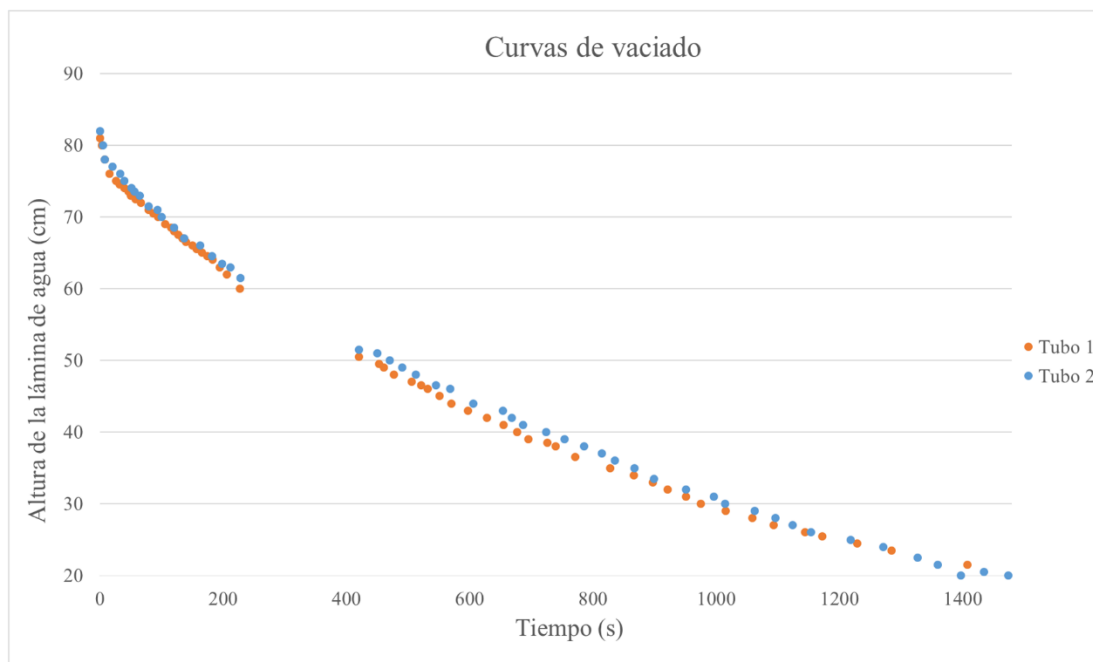


Figura 32. Curva del vaciado completo del humedal.

Debido a fallos técnicos durante las mediciones, no se anotaron los datos comprendidos en el rango entre los 250 y 400 segundos. Sin embargo, se puede apreciar con claridad que la curva tiene tendencia exponencial.

Del ensayo del vaciado completo que se realizó del humedal también pudo estimarse la porosidad efectiva del humedal. Del vaciado de la capa de fango, se obtuvo que se descargaron 8.688 m^3 de agua. Siendo el volumen de fango vaciado igual a 36.7 m^3 , se

puede estimar una porosidad efectiva de 0.24. Cabe señalar que durante los ensayos de vaciado, hubo parte del agua vaciada que no se pudo cuantificar, por ello podría esperarse que el valor de la porosidad efectiva pudiera ser superior al calculado, lo cual respaldaría los ensayos de laboratorio realizados, donde se obtuvo una humedad residual media de 0.26 y una porosidad total media de 0.56, dando lugar a una porosidad efectiva de 0.31. Naranjo (2017) obtuvo de forma experimental para su TFM valores de porosidad efectiva de 0.33 para una granulometría de fango de 0.83-2.38 mm.

Durante el ensayo de vaciado también se midió la columna de agua que se formaba en la arqueta donde se descarga el agua (Figura 33).

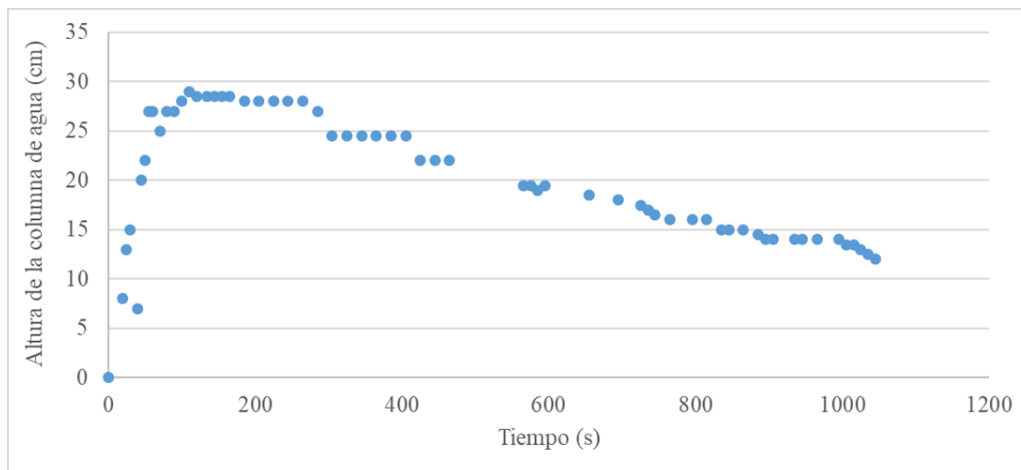


Figura 33. Columna de agua generada en la arqueta donde se vacía el agua del humedal durante el vaciado.

En la Figura 33, se puede observar que durante los 100 primeros segundos, la arqueta pasa de estar vacía a tener una columna de agua de 29 centímetros. Después el nivel comienza a descender lentamente. Esto impide que la descarga de agua del humedal se produzca a presión atmosférica y tenga una presión de salida variable.

Del ensayo de vaciado también se pudo obtener el hidrograma de salida en cada vaciado del humedal (Figura 34). Aunque se observa cierta dispersión en los puntos, la serie de puntos toma la tendencia observada en este tipo de humedales (Langergraber, 2017b; Toscano et al., 2009).

Para vaciar el humedal por completo fue necesario realizar el vaciado por partes; en la primera parte del vaciado, el caudal pico alcanzado es 33.9 l/s, mayor que en el segundo, 6.5 l/s, y este mayor que en el tercero, 3.5 l/s. Al vaciarse primero los poros de mayor tamaño, el caudal obtenido va disminuyendo.

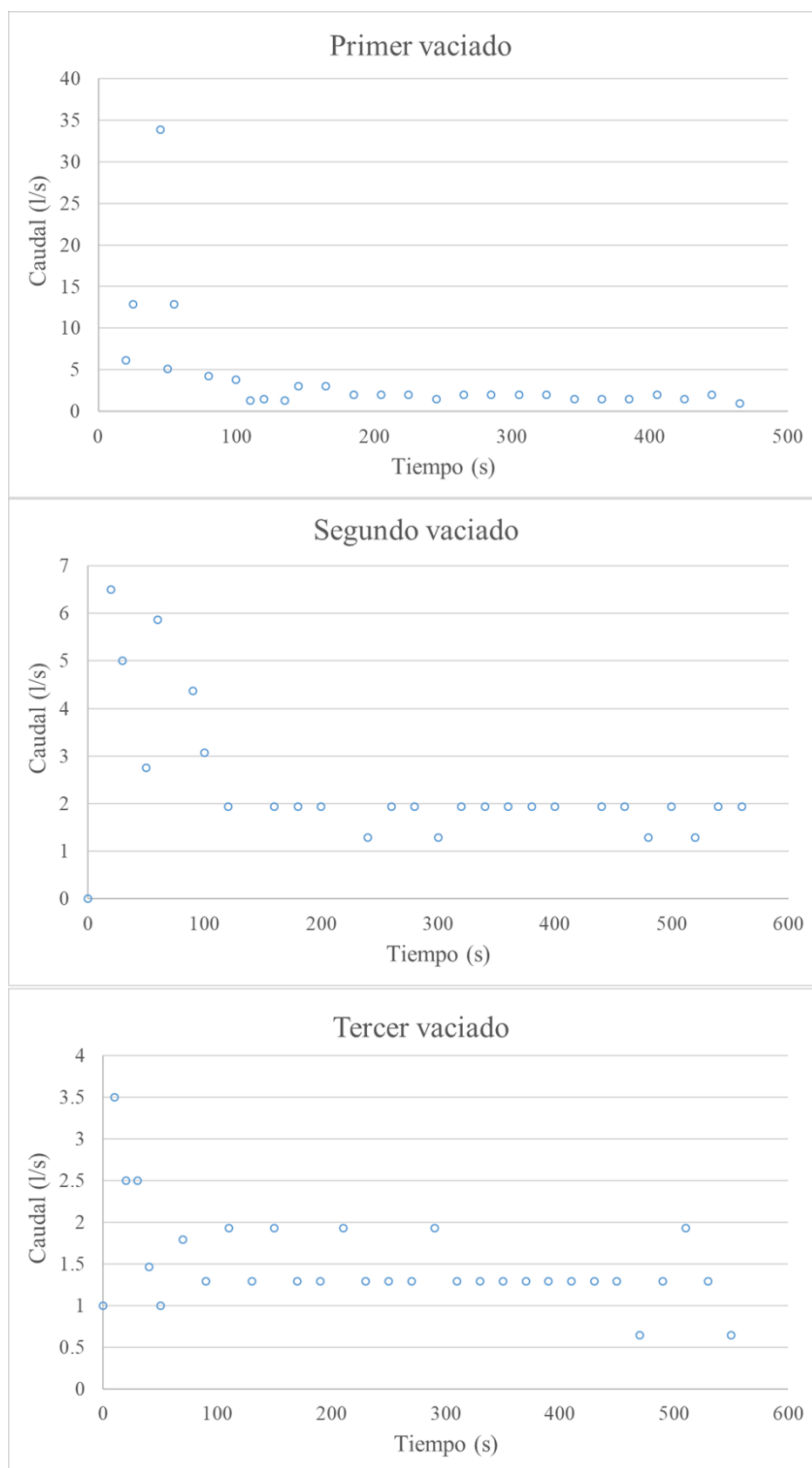


Figura 34. Hidrograma experimental de los distintos vaciados asociados a aperturas consecutivas de la electroválvula.

6.2.3 Datos sobre la calidad química del humedal

Los datos de calidad química del humedal no han sido tomados por el autor de este trabajo, sino que han sido proporcionados por socios del proyecto ‘Life Renaturwat’. El autor ha procedido a analizar los datos obtenidos para poder desarrollar el modelo de adsorción. Se registraron datos de caudal instantáneo (l/min), volumen acumulado (m³), fósforo total en el influente (g/m³), fósforo total en el efluente (g/m³), conductividad (μS/cm), temperatura (°C) y oxígeno disuelto (g/m³). Aunque para este modelo solo se

han empleado los datos de volumen acumulado y fósforo en el influente y efluente. Los datos eran tomados con una periodicidad de 15 días aproximadamente y los datos de los que se dispone son desde el día 14 de octubre de 2022 (fecha de la puesta en marcha del humedal a modelar) hasta el 15 de marzo de 2024, es decir, se dispone de 37 datos medidos a lo largo de 548 días (Figura 35).

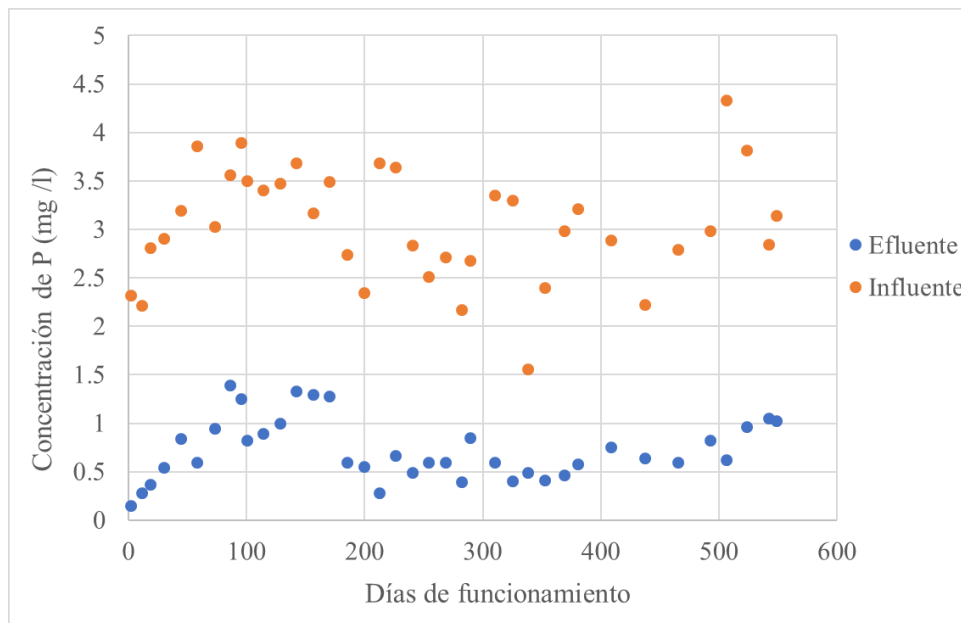


Figura 35. Datos históricos registrados de concentración de fósforo en el efluente y en el influente.

Desde que se puso en funcionamiento el humedal, se han depurado 24430 m³ de agua parcialmente tratada y se han tratado un total de 73241 gramos de fósforo, de los cuales se han adsorbido 55120 gramos, un 75%.

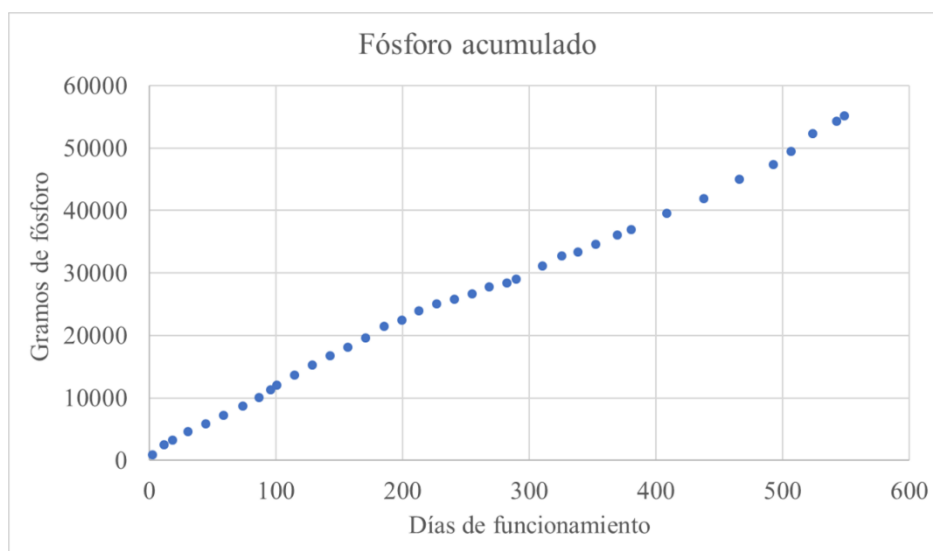


Figura 36. Fósforo acumulado en el humedal desde que se puso en marcha hasta el 15/04/2024.

Teniendo en cuenta la densidad aparente media (960 kg/m³) obtenida en la parte experimental (apartado 6.1.3), la fracción sólida (0.42), el volumen de la capa de fango del humedal, se estima que hay en torno a 19738 kg de fango. Considerando la q_{max} de 15

g de PO_4^{3-} /kg de fango obtenida en ensayos de laboratorio por Hernández et al. (2022), se estima que el humedal alcanzará su saturación cuando haya adsorbido 296064 gramos de fósforo. Como la eliminación de fósforo por filtración es muy pequeña debido a las bajas concentraciones de sólidos suspendidos y sabiendo que los fosfatos han supuesto, en promedio, el 94% del fósforo total, es razonable suponer que los 55120 gramos se han eliminado únicamente por adsorción. Haciendo esta suposición, se considera que el sustrato del humedal se encuentra a una saturación del 18.6%.

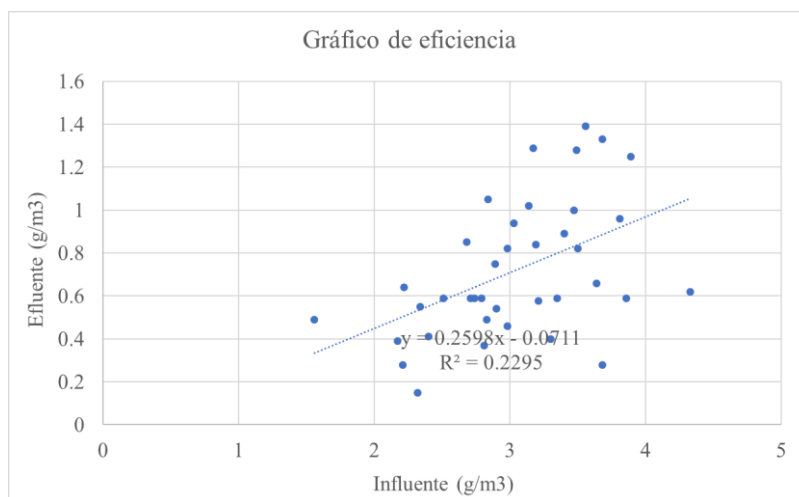


Figura 37. Relación de eficiencia del humedal.

Si se observa la Figura 37, se puede apreciar que no existe una relación lineal entre la concentración de entrada y de salida. Esto puede deberse a la alta variabilidad de funcionamiento del humedal y, en parte, a la baja periodicidad con la que se toman los datos. La adsorción, al ser un fenómeno de superficie, depende mucho del área de contacto entre el agua y el sólido. En este caso, el humedal, al tener un caudal variable y un régimen de funcionamiento ciertamente inexacto puede haber periodos donde el humedal se encuentre más vacío y el agua permanezca más tiempo de contacto con la parte del fondo de la capa de fango, la cual estará menos saturada que la parte superficial, el rendimiento de adsorción de fósforo será mayor, y en periodos donde el humedal esté más lleno, y el agua esté en contacto con toda la capa de fango, el rendimiento será menor. Por tanto, es muy importante mantener el nivel de agua coincidente con el espesor de fango.

A pesar de que no existe una clara relación lineal entre la concentración del influente y del efluente, sí se puede observar que a lo largo del tiempo el humedal sí ha presentado un rendimiento de eliminación constante (Ver Figura 38) del 77% con una desviación típica del 8.6%.

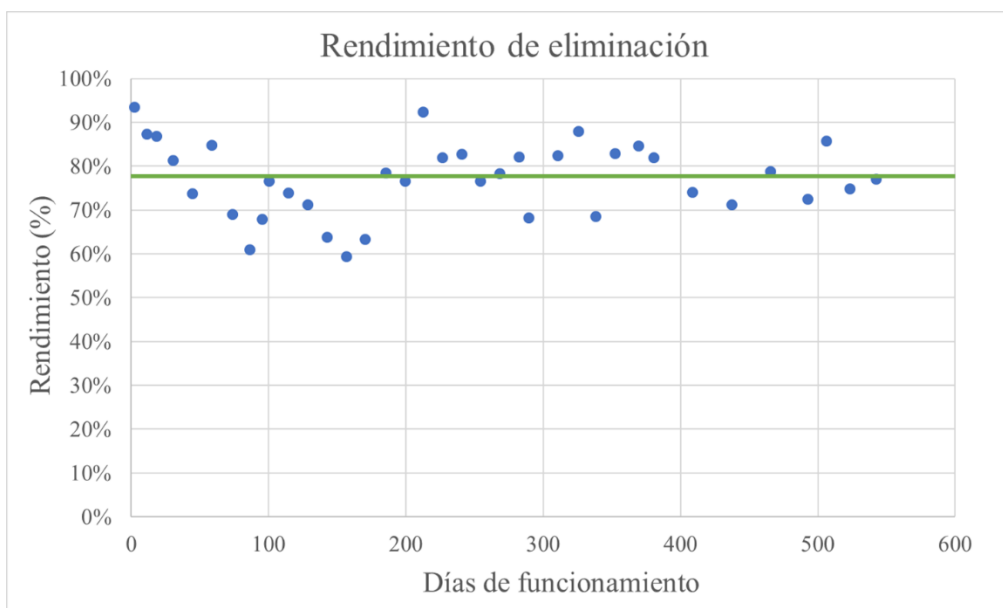


Figura 38. Rendimiento de eliminación del humedal.

En lo relativo a la curva de ruptura experimental y la saturación del humedal, se puede observar en la Figura 39 que en un año y medio de funcionamiento todavía no se ha alcanzado ningún punto que se encuentre por encima de $C_{ef}/C_{in}=0.5$, criterio establecido por Ferrer & Seco (2007) como punto a partir del cual el sustrato debe ser regenerado.

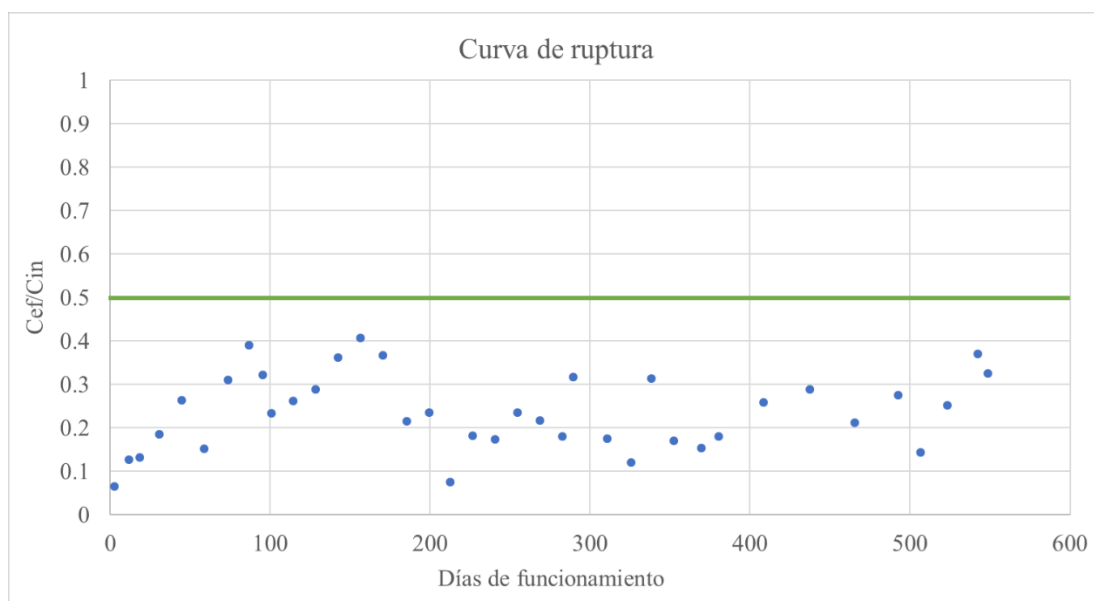


Figura 39. Curva de ruptura del humedal.

6.3 Resultados de modelación matemática:

6.3.1 Construcción de la geometría:

Haciendo uso de las herramientas de las que dispone COMSOL y los datos medidos en campo se construyó la geometría real del humedal (Figura 40).

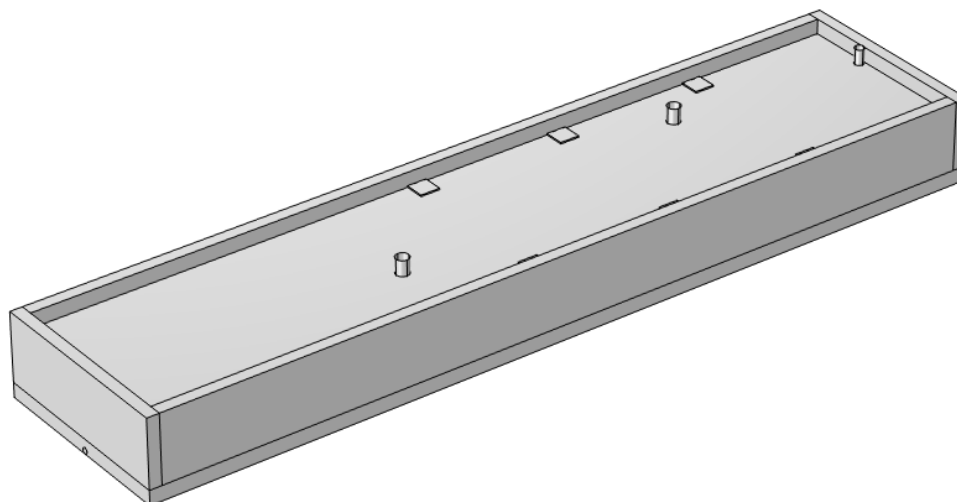


Figura 40. Geometría real del humedal construida en COMSOL Multyphysics.

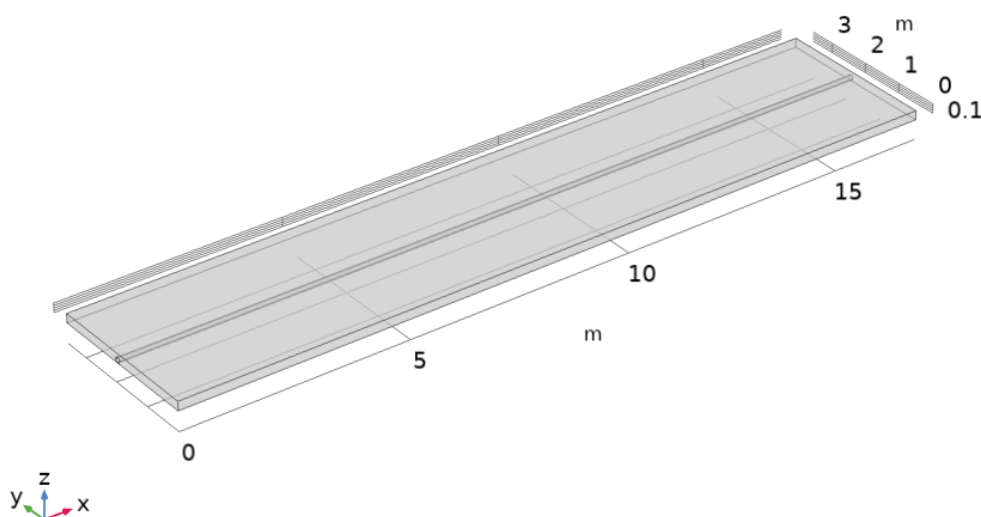


Figura 41. Capa de gravas y tubería de descarga situadas en el fondo del humedal.

En la Figura 41 se puede observar la tubería que descarga el agua del humedal. El carrizo plantado en el humedal no ha sido representado geoméricamente. En el interior del humedal se han generado las distintas capas de los distintos materiales que tiene el humedal.

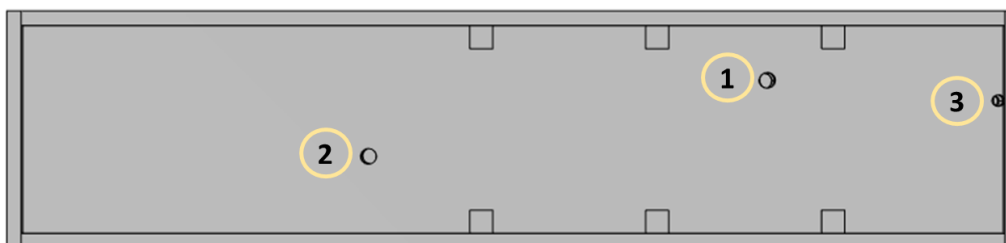


Figura 42. Vista en planta de la geometría real del humedal con tubos de registro enumerados.

En la Figura 42 se pueden apreciar cómo se han representado los 3 tubos de registro enumerados de los que dispone el humedal, las 6 placas de mármol cuadradas sobre las

que se vierte el caudal de entrada y los muros de hormigón que rodean el humedal. Cabe señalar que el tubo 3, algo más pequeño que los otros dos, no está operativo para hacer mediciones por no encontrarse en buen estado. Los tubos 1 y 2 son los tubos de registro en los que se han realizado todas las mediciones del nivel freático en el humedal.

En las salidas a campo realizadas se observó que el material de la superficie del humedal (arena) estaba ciertamente apelmazado y había muchas raíces de carrizo que se estaban aglomerando en la superficie, esto impedía una buena filtración del agua y favorecía el encharcamiento de casi toda la superficie con facilidad. Además, como se comenta en el apartado 5.2.2, se observó que durante los llenados del humedal, la altura de la lámina de agua ascendía a la par en ambos tubos de registro (1 y 2), lo que hizo suponer que el agua estaba entrando de forma uniforme por toda la superficie, y no de forma tan localizada como se pensó en un principio debido a la posición centrada de las entradas

Por ello, con el fin de facilitar el cálculo y reproducir un modelo lo más cercano a la realidad posible, se deshabilitaron los objetos cuadrados que representaban las placas de mármol y se indicó en el modelo que el agua entraba de forma uniforme por toda la superficie.

También, con la finalidad de eliminar elementos que pudieran dificultar la modelación y alargar el tiempo de cálculo, se eliminaron objetos de la geometría que no significaran una gran diferencia con respecto a la realidad en el modelo de flujo o en el modelo de calidad; se deshabilitaron los tubos de registro, la capa de arena y los muros de hormigón que cercaban el humedal.

De este modo, la geometría final del modelo quedó como se observa en la siguiente figura:

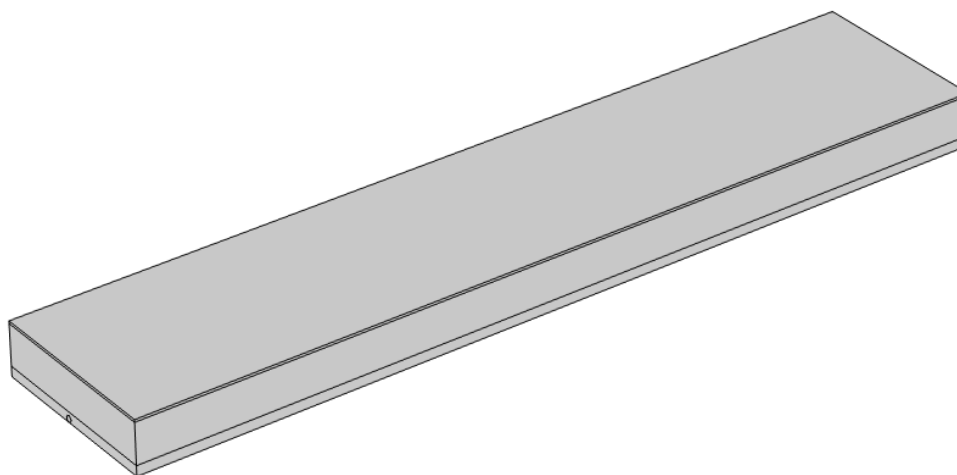


Figura 43. Geometría final del humedal a modelar en COMSOL Multyphysics.

6.3.2 Selección de la malla

Para realizar el test de independencia de la malla se simuló el ensayo experimental de vaciado completo del humedal con distintas mallas y se estudiaron distintas variables como la calidad media y mínima de la malla, el número de elementos generado, el tiempo de cálculo y el error de los datos simulados con respecto a los observados. El tiempo de cálculo de la simulación depende de las características del ordenador empleado para la simulación, en este caso, el ordenador con el que se han llevado a cabo todas las

simulaciones tiene un procesador Intel Core i9-14900KF y una RAM de 64 GB (4 módulos de memoria de 16 GB DDR5 5200 MHz).

Las mallas con las que se realizó el test de independencia de la malla fueron las siguientes: ‘Fina’, ‘Normal’, ‘Gruesa’, ‘Más Gruesa’, ‘Extra Gruesa’ y ‘Extremadamente Gruesa’. Mallas más finas no fueron estudiadas ya que el modelo no era capaz de converger hacia una solución.

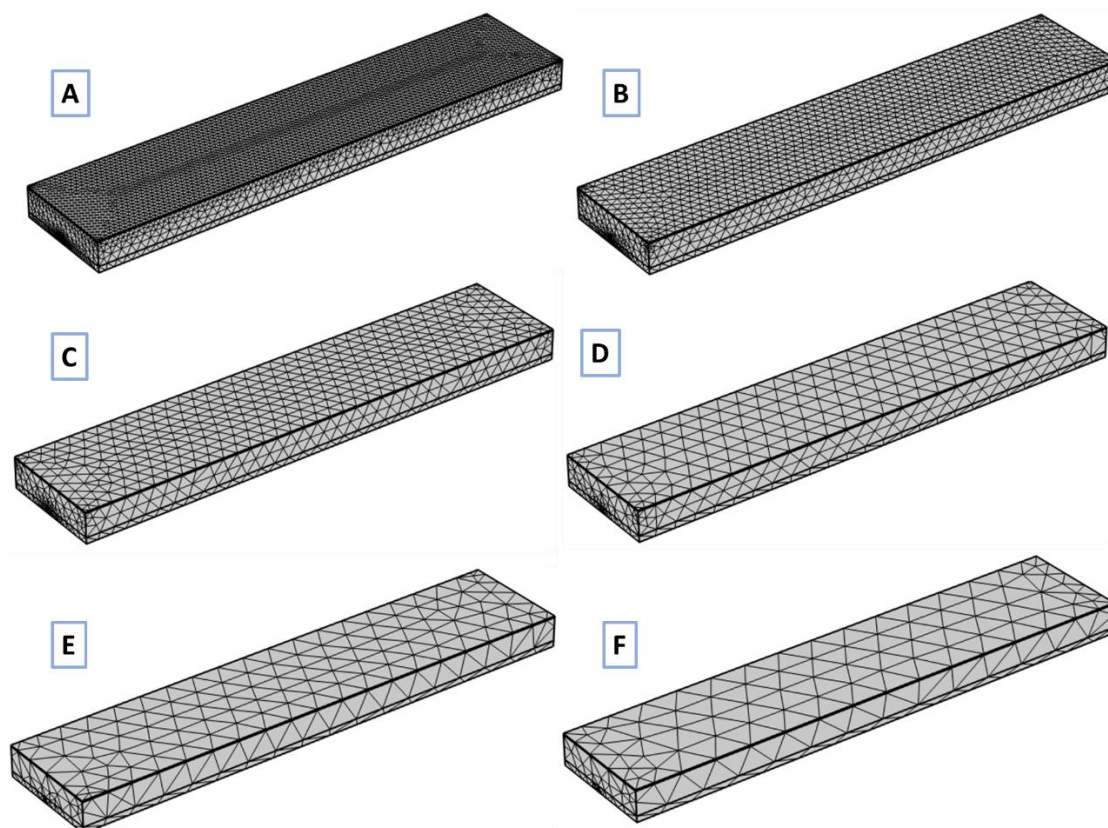


Figura 44. Distintos mallados del modelo estudiados. A: Fina; B: Normal; C: Gruesa; D: Más Gruesa; E: Extra Gruesa; F: Extremadamente Gruesa.

La calidad del elemento de la malla mide la regularidad de las formas de los elementos generados. Una baja calidad del elemento de malla puede acarrear problemas en el cálculo y errores de convergencia. El índice de calidad del elemento de malla empleado es una medida de la oblicuidad y se define como el mínimo de la siguiente cantidad:

$$1 - \max\left(\frac{\theta - \theta_e}{180 - \theta_e}, \frac{\theta_e - \theta}{\theta_e}\right)$$

Dónde θ es el ángulo sobre un vértice (2D) o arista (3D) en el elemento, θ_e es el ángulo del vértice o arista en un elemento ideal y el mínimo se toma sobre todos los vértices o aristas del elemento.

El índice de calidad del elemento de malla será tanto más cercano a 1 cuánto más regular sea la forma del elemento. En la Figura 45 se observa que las mallas ‘Fina’, ‘Normal’, ‘Gruesa’ y ‘Más Gruesa’ mantenían una calidad media por encima de 0.6, lo que supone un valor totalmente aceptable y la calidad mínima se mantuvo en torno a 0.15 para las 4

mallas. Para las mallas ‘Extra Gruesa’ y ‘Extremadamente Gruesa’, aunque la calidad mínima mejoró respecto las otras mallas, la calidad media empeoró de forma considerable.

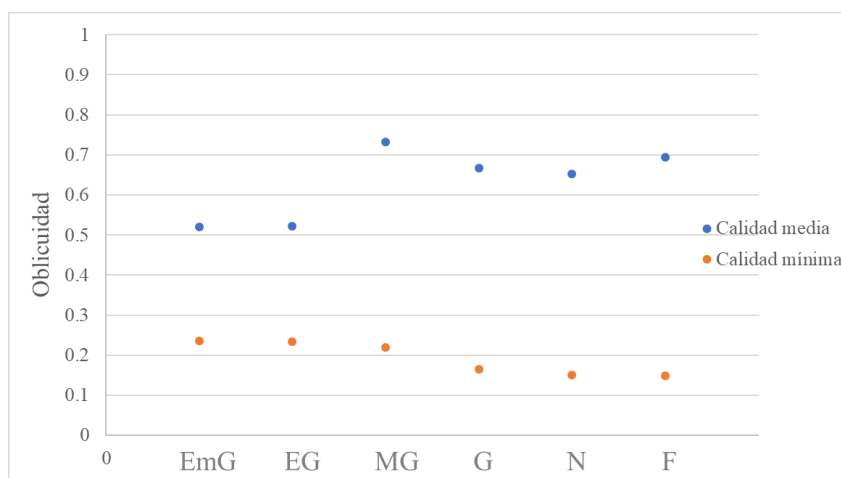


Figura 45. Calidad media y mínima del elemento de la malla.

En cuanto al número de elementos, se puede observar que conforme aumenta el tamaño de los elementos, el número de elementos disminuye, aunque paradójicamente la malla ‘Gruesa’ tiene más elementos que la malla ‘Normal’.

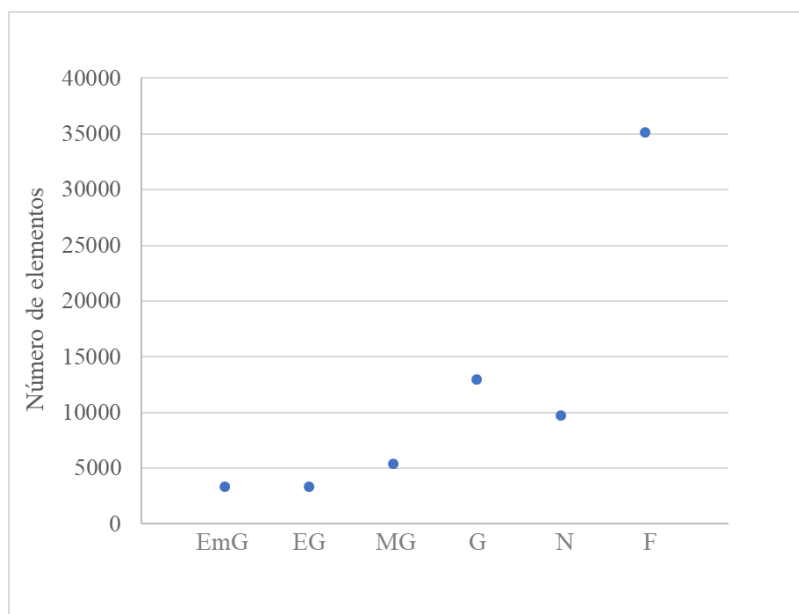


Figura 46. Número de elementos de cada malla.

Como era de esperar, se aprecia que el tiempo de cálculo de la hidrodinámica del vaciado aumenta al disminuir el tamaño de los elementos. La malla ‘Fina’ fue la que más tiempo tardó en converger (2 minutos y 4 segundos) y las mallas ‘Extra Gruesa’ y ‘Extremadamente Gruesa’, las más rápidas (12 segundos). La rapidez del cálculo de la simulación se debe a las características de un ordenador de última generación. El mismo caso de estudio (para la malla ‘Fina’) se simuló en un portátil con procesador Intel Core i7-8565U y una RAM de 16 GB y el tiempo de cálculo fue de 10 minutos.

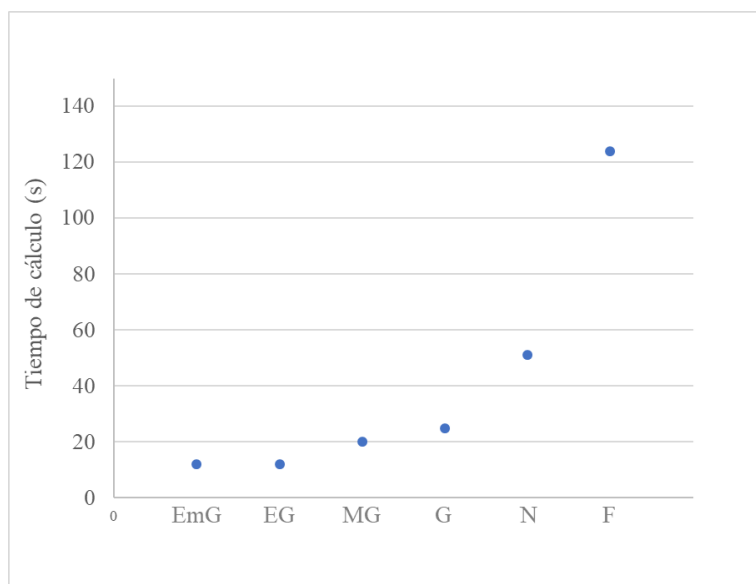


Figura 47. Tiempo de cálculo de cada malla.

Se puede observar que el error con respecto a los datos observados obtenido con las mallas ‘Extremadamente Gruesa’ y ‘Extra Gruesa’ es mayor que en las otras mallas. Las mallas ‘Fina’, ‘Normal’ y ‘Gruesa’, devolvieron el mismo error medio y relativo. La malla ‘Más Gruesa’ es con la que menor error se obtuvo. Por todo ello, las mallas Extremadamente Gruesa, Extra Gruesa y Más Gruesa, quedaron descartadas.

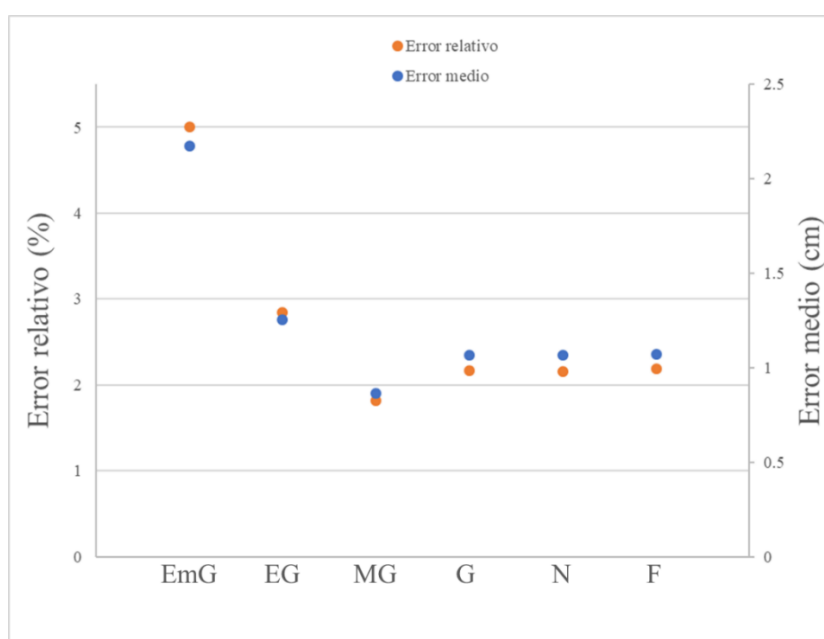


Figura 48. Error relativo y error medio de cada malla.

Si se analizan todos los datos en conjunto se observa que las mallas ‘Extra Gruesa’ y ‘Extremadamente Gruesa’ son las peores. Aunque estas mallas suponían una reducción en el tiempo de cálculo de la malla ‘Fina’ del 90%, presentaban una calidad media muy baja (0.5), además, al comparar el gráfico de datos observados frente a simulados de altura de la lámina de agua, se observa que el gráfico generado es muy irregular (Figura 49).

Aunque la malla ‘Más Gruesa’ pudiera parecer la mejor por tener el menor error y la mejor calidad media, se observa que el gráfico de altura de la lámina de agua (Figura 49) sigue siendo muy escalonado.

La malla ‘Normal’ y la malla ‘Gruesa’ tenían exactamente los mismos errores que la malla fina y además, la reducción en el tiempo de cálculo era considerable en ambas, 60 y 80%, respectivamente. Se tomó como criterio de mayor peso el tiempo de cálculo requerido, y finalmente se tomó la malla Gruesa como la mejor para hacer simulaciones con este modelo.

En los gráficos se observa que el gráfico de altura de la lámina de agua es más irregular conforme se aumenta el tamaño de la malla (Ver Figura 49).

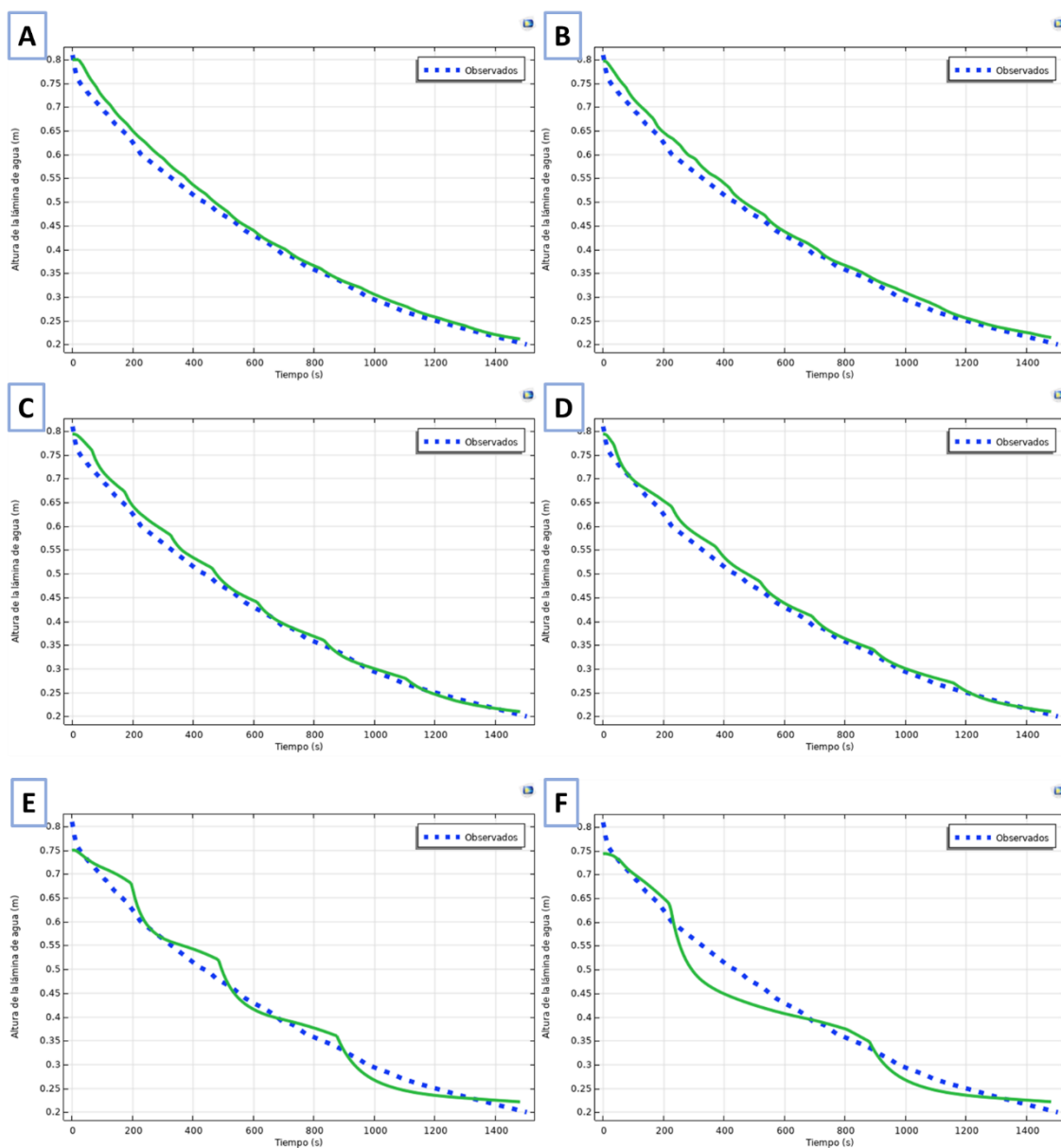


Figura 49. Descenso de la lámina de agua simulado con las distintas mallas. A: Fina; B: Normal; C: Gruesa; D: Más gruesa; E: Extra Gruesa; F: Extra Gruesa.

6.3.3 Calibración del modelo de flujo

Una vez se seleccionó la malla se procedió con el calibrado del modelo.

6.3.3.1 Calibración de la capa semipermeable

El vaciado del humedal se realiza mediante una tubería perforada situada en el fondo del humedal. Esta tubería perforada se simula en COMSOL añadiendo el nodo 'Capa permeable'. Este nodo describe el flujo de agua a través de una capa semipermeable que está conectada a una fuente de fluido externa que se encuentra a diferente presión. Esta condición viene representada por la siguiente ecuación:

$$n \cdot \rho K \nabla H = \rho R_b (H_b - H)$$

Donde ρ es la densidad del agua (kg/m^3), K es la conductividad hidráulica (m/s), R_b es la conductancia de la capa (s^{-1}) y H_b es la altura de presión del fluido externo. COMSOL calcula cuál es la presión del fluido en el humedal (H), a partir de la presión del fluido externo.

Se simula el ensayo experimental de vaciado del humedal utilizando los resultados experimentales obtenidos de los parámetros del modelo de Richards y de las características del fango. Se fija la presión en el interior de la tubería (H_b) a partir de los datos experimentales de la altura de la lámina de agua en la arqueta de salida en función del tiempo (Figura 33) y se calcula el valor de la conductancia de la tubería que minimiza el error medio de la simulación de las curvas de vaciado respecto de las alturas experimentales en los dos tubos de registro.

Finalmente, se obtuvo un valor de conductancia de la capa semipermeable igual a 0.012 s^{-1} . En el manual de COMSOL, se detalla que el valor de la conductancia de una capa semipermeable toma valores cercanos a la relación K/e , donde 'K' es el valor de la conductividad hidráulica y 'e' es el espesor de la capa. Tomando los datos de espesor de la tubería perforada, esta relación toma un valor igual a 0.09 s^{-1} , un valor cercano al calibrado, y del mismo orden de magnitud. Además, cabe recordar que en este modelo se está asimilando el comportamiento de una capa semipermeable al de una tubería perforada.

En la Figura 50 se puede observar el ajuste de los datos simulados a los datos observados para la curva de vaciado del humedal en ambos tubos de registro. Para el tubo 1 se consiguió un error medio de 1.1 cm y para el tubo 2 se alcanzó un error medio de 1.6 cm.

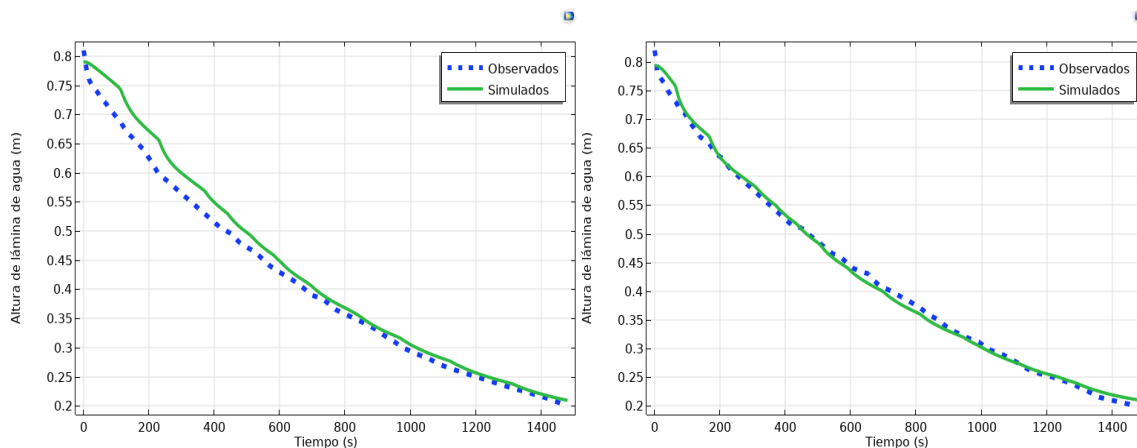


Figura 50. Ajuste de los datos simulados y observados mediante el calibrado de la conductancia de la capa semipermeable para los tubos de registro 1 y 2.

En la Figura 51 se puede apreciar el gráfico de evolución de la saturación efectiva del humedal, los datos de saturación efectiva permiten conocer el volumen de agua dentro del humedal.

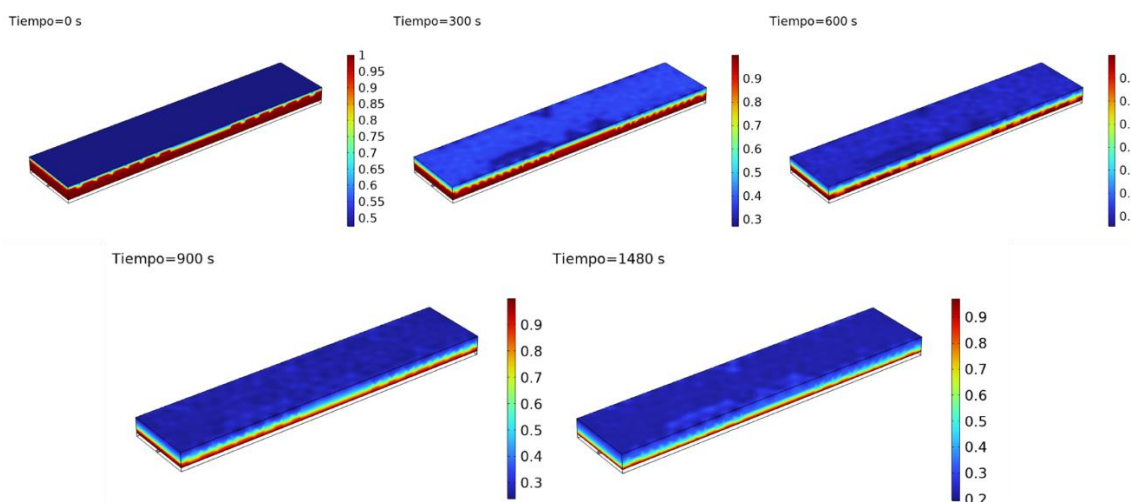


Figura 51. Evolución de la saturación efectiva durante el vaciado.

6.3.3.2 Calibración del modelo hidrodinámico:

Para utilizar el modelo hidrodinámico del humedal y simular el vaciado y llenado del humedal partiendo de cualquier situación inicial es necesario conocer la presión a la salida de la tubería (los datos experimentales de la presión de salida en función del tiempo no son válidos si cambia la altura de la lámina de agua en los tubos de registro).

Se consideraron dos opciones:

- Calcular con COMSOL la presión en la tubería simulando el nivel del agua en la arqueta de salida enlazando la arqueta con la tubería y utilizando una física de flujo laminar. Esto se descartó porque supondría aumentar innecesariamente la complejidad del modelo y aumentar considerablemente el tiempo de cálculo.
- Fijar un valor de presión constante a la salida.

Fijando un valor de presión a la salida, se obtuvo en ambos tubos de registro un error medio de 1.8 cm. El error relativo en el volumen de agua descargado es del 9.0%, siendo el volumen simulado igual 7.904 m^3 y el observado 8.688 m^3 .

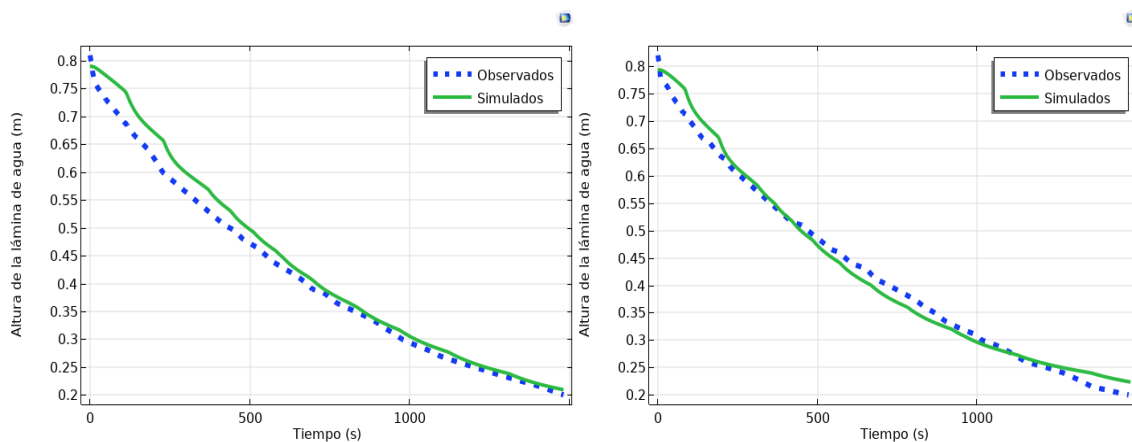


Figura 52. Ajuste de los datos observados y simulados empleando una presión constante en el punto de descarga de columna de agua

Empleando una presión fija a la salida, el modelo proporciona buenos resultados y es capaz de reproducir los datos experimentales con bastante grado de detalle, los errores obtenidos en ambos tubos de registro (1.8 cm) son ligeramente superiores a los obtenidos usando los datos experimentales del ensayo de vaciado del humedal (1.1 y 1.6 cm).

Si se observan las Figuras 50 y 52, se puede apreciar que durante los primeros 100 segundos, los datos observados reproducen un descenso muy rápido de la lámina de agua, que el modelo no es capaz de simular en ningún tubo, excepto para la calibración de la conductancia de la membrana para el tubo 2. La explicación de este fenómeno puede deberse al tamaño de poro de los poros del terreno. Como ya se ha discutido en el apartado 6.1.1, más de la mitad de los poros del terreno (63%) son macroporos ($r > 0.25 \mu\text{m}$); sabiendo que en un medio poroso primero se vacían los macroporos y después los microporos, los macroporos, al tener mayor volumen, contienen más agua y por esto, al vaciarse el humedal, primero se experimenta un descenso en la lámina de agua de 7 cm aproximadamente, porque se han vaciado los poros de mayor volumen, además del efecto de la mayor presión por haber una mayor columna de agua. Este descenso brusco en la lámina de agua también podría deberse a la variación de la presión a la salida, que no está siendo considerada en este modelo.

La explicación a que el software no sea capaz de simular este brusco descenso puede deberse a la falta de adecuación de la Ecuación de Richards a medios macroporosos, en los cuales es más adecuado emplear un modelo de porosidad dual (Simunek, 2012). Sin embargo, COMSOL Multiphysics no tiene integrada esta física y por tanto, no ha sido posible simular este efecto. No obstante, esta fase inicial del vaciado supone una parte muy pequeña del régimen de funcionamiento del humedal y no afecta apenas a la adsorción de fósforo.

6.3.4 Resultados de la calibración de la adsorción

Una vez se calibró el submodelo hidráulico se procedió con la calibración de la adsorción. Se calibró el periodo del 14 de noviembre de 2022 hasta el 15 de marzo de 2024, en la Figura 53 se observa el gráfico obtenido del periodo calibrado. El tiempo de cálculo para simular un periodo de 518 días es del orden de 5 minutos.

La adsorción de fósforo ha sido calibrada variando los valores de la constante de adsorción y desorción, empleando como criterio de la bondad del ajuste el error medio (g/m^3), el error relativo (%) y la eficiencia de eliminación observada y simulada (%), finalmente se obtuvo un valor de $1.1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{g}\cdot\text{s}$ para la constante de adsorción, la cual es un orden de magnitud más pequeña que la obtenida por Delgado-González et al. (2021) $1.3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{g}\cdot\text{s}$, el único estudio encontrado en la bibliografía que ha estudiado la adsorción de fosfatos en humedales a escala real hasta el momento. Es de esperar que la constante obtenida por Delgado-González fuera mayor debido a que también consideraron procesos de precipitación dentro de la adsorción. Además, cabe señalar que el sustrato de los humedales no es el mismo que el de este estudio. La constante de desorción obtenida fue de $8.8 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$. No se han encontrado valores bibliográficos para la constante de desorción con los que comparar ya que los estudios realizados hasta el momento han supuesto cinéticas de equilibrio. Sin embargo, los valores del parámetro b obtenidos de isotermas para fango deshidratado de potabilizadora por Hernández et al. (2022) y Babatunde et al. (2009) (0.024-0.044) son menores que la relación obtenida para las constantes en este estudio (1.25).

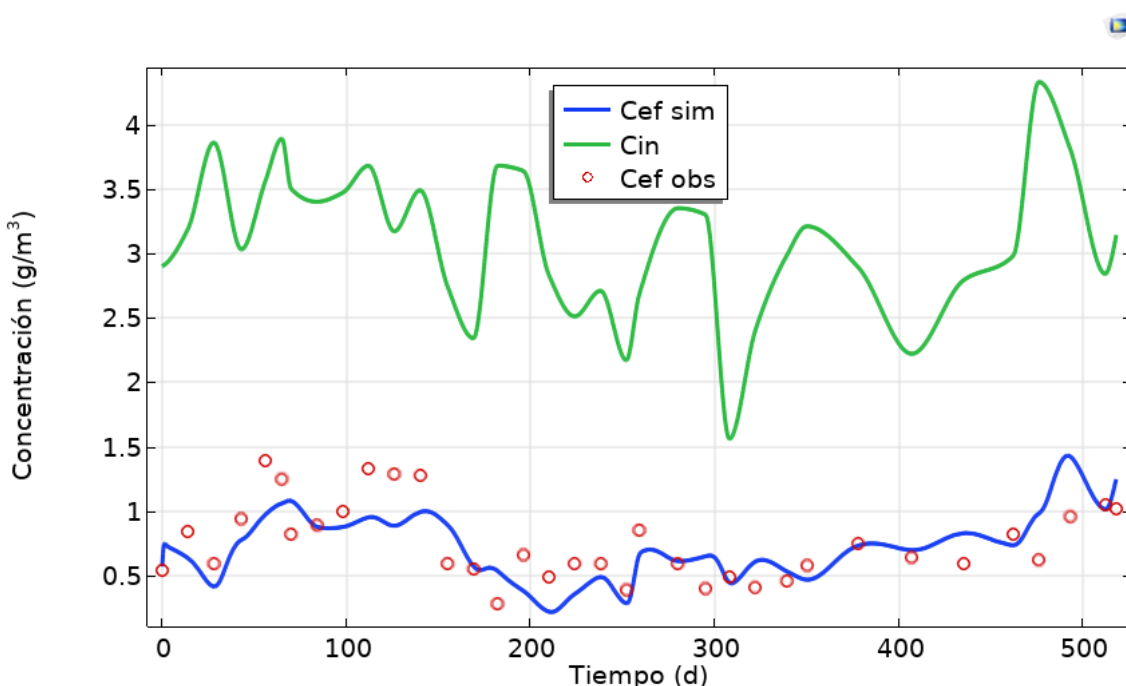


Figura 53. Periodo de calibración (14/10/2022-15/04/2024).

Se puede observar en la Figura 53 que en el periodo de otoño/invierno del periodo 2022/2023 (los primeros 150 días), la concentración del efluente es superior al resto de puntos que parecen tener una tendencia constante en torno a un valor medio de $0.7 \text{ g}/\text{m}^3$. Esto podría deberse a la baja actividad de las plantas por las bajas temperaturas en ese

periodo del año, aunque otros autores han concluido que la asimilación de nutrientes por la vegetación no es considerable y puede llegar a ser despreciable frente a otros procesos como la degradación microbiana (Giraldi et al., 2010; Samsó & Garcia, 2013).

El modelo consigue simular el comportamiento medio del humedal de forma muy satisfactoria, con un error medio de 0.226 g/m^3 y un error relativo del 27%. En la imagen se observa que el gráfico simulado es capaz de reproducir hasta 10 datos de 34 con total exactitud. En cuanto a la eficiencia simulada, se obtiene un rendimiento medio simulado de eliminación del 77.4%, mientras que el rendimiento medio observado se estima que es del 75%.

Si se observa el gráfico de fósforo acumulado (Figura 54) se observa que en los datos observados, para el último día de simulación (15 de marzo de 2024), la cantidad de fósforo adsorbido en el sólido es de 55120 gramos, mientras que para esta misma fecha, los datos simulados estiman una cantidad adsorbida de 56376 gramos, es decir, la predicción tiene un 2.3% de error relativo.

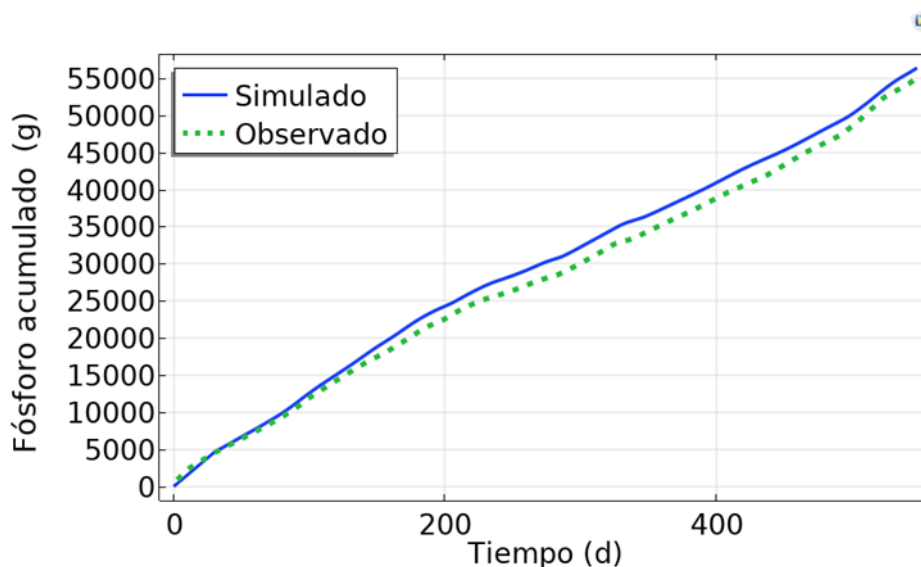


Figura 54. Fósforo acumulado en el humedal.

En la Figura 55 se puede observar cómo en la superficie del humedal, donde el agua entra con la máxima concentración, la concentración adsorbida en el sustrato también es máxima y disminuye conforme se desciende en el perfil vertical, siendo mínima la concentración en el fondo del humedal.

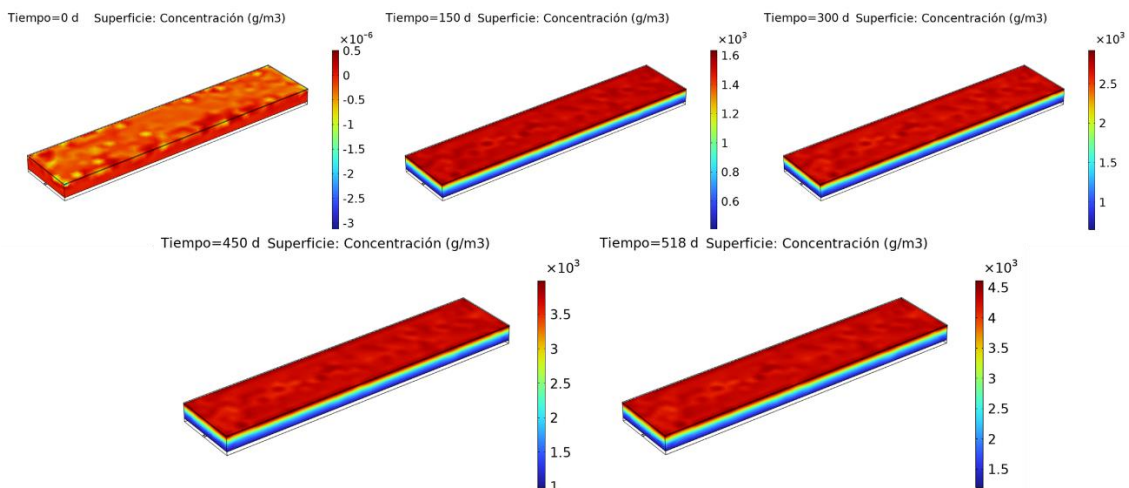


Figura 55. Evolución del fósforo adsorbido en el sustrato del humedal.

7. SIMULACIÓN BAJO CONDICIONES MEDIAS DE OPERACIÓN.

Una vez calibrado el modelo de adsorción y obtenidas las constantes de adsorción y desorción, se realizó una simulación considerando un caudal medio de entrada y una concentración media en el influente con el objetivo de conocer cuándo habría que renovar el sustrato del humedal.

Manteniendo el valor medio de caudal de entrada y el valor medio de concentración en el influente, se obtiene que el fósforo acumulado al cabo de 548 días estimado es de 59354 gramos, un 7.7% superior al observado (551230 gramos). En la Figura 56 se observa que el gráfico con las condiciones medias tiene una pendiente mayor al gráfico de los datos observados, por lo que cualquier estimación determinada con las condiciones medias de funcionamiento podría estar sobreestimada.

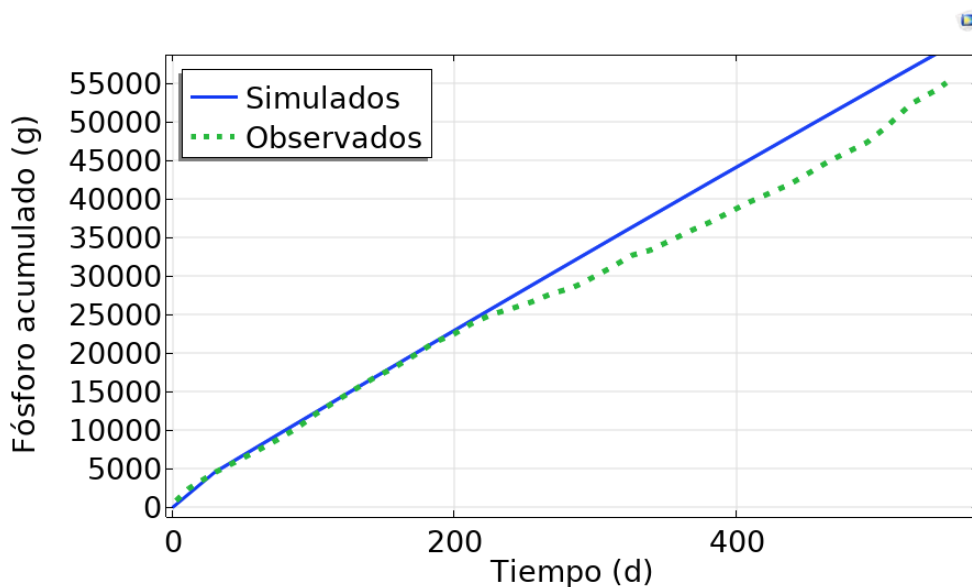


Figura 56. Evolución de fósforo adsorbido bajo condiciones medias de operación.

En la Figura 57 se observa que la saturación del humedal se alcanza a los 3390 días de funcionamiento, es decir, con unas condiciones medias de funcionamiento (caudal y concentración), se estima que para el año 2031 el sustrato del humedal alcanzaría el 100% de su saturación.

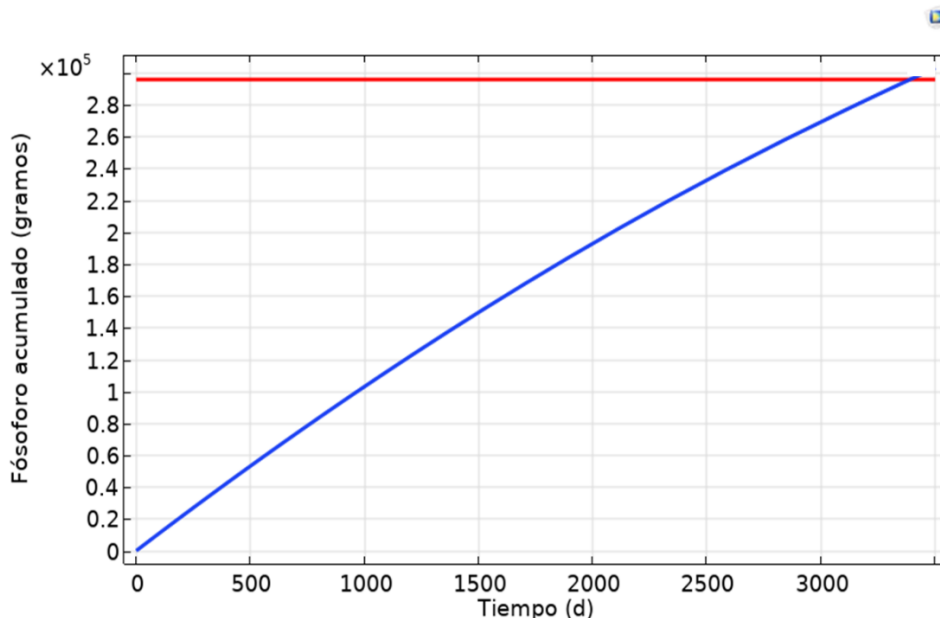


Figura 57. Curva de saturación bajo condiciones medias de operación.

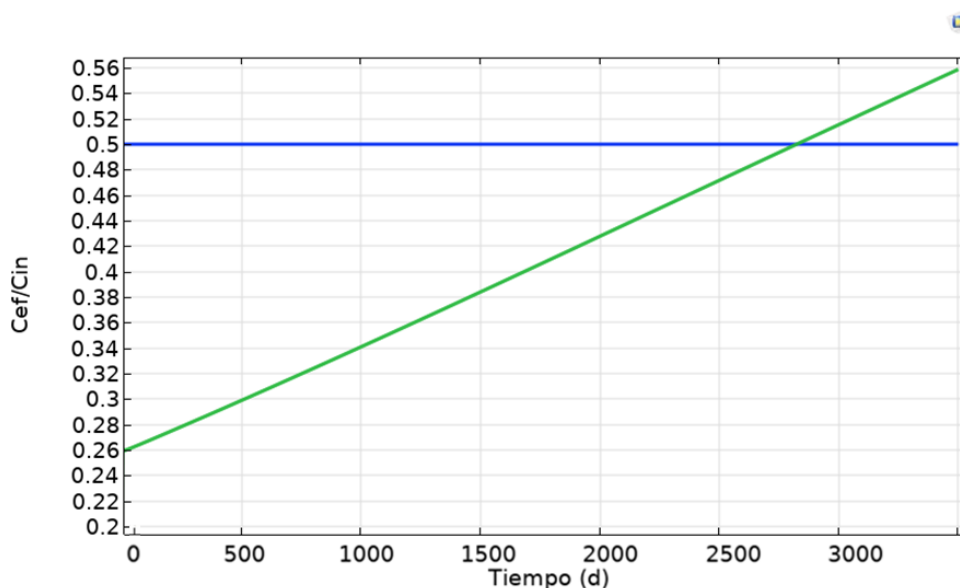


Figura 58. Gráfico de eficiencia bajo condiciones medias de operación.

En la Figura 58 se puede observar que aunque la saturación se alcanza a los 3390 días de funcionamiento, el día 2824 ya se ha alcanzado el valor límite $C_{ef}/C_{in} = 0.5$ para el que Ferrer & Seco (2007) determinaron como punto a partir del cual es necesario renovar el sustrato del humedal. Por tanto, el sustrato del humedal debería ser regenerado a los 7 años y 8 meses, es decir, en junio de 2030. Este tiempo de vida útil es superior al determinado por Delgado-González et al., (2021), que estimaron una vida útil de 5/6 años para humedales a escala real de apatita granular.

En la Figura 59 se puede apreciar como a medida que pasa el tiempo, y aumenta la concentración de fósforo adsorbido al sólido, el rendimiento de eliminación por adsorción disminuye. Con la legislación vigente actualmente se observa que, bajo unas condiciones de funcionamiento medias, la concentración del efluente se mantiene por debajo del valor límite de vertido (2 mg/l para poblaciones de entre 10 000 y 100 000 h.e.) todos los años. Sin embargo, con la nueva legislación que se prevé que será aprobada a finales de 2024, la concentración del efluente se mantiene por encima del valor límite de vertido (0.7 mg/l para poblaciones de entre 10 000 y 100 000 h.e.) todos los años. Una solución podría ser la implementación de otro humedal similar al de este estudio en serie con el actual, esto permitiría reducir la concentración del efluente por debajo del valor límite.

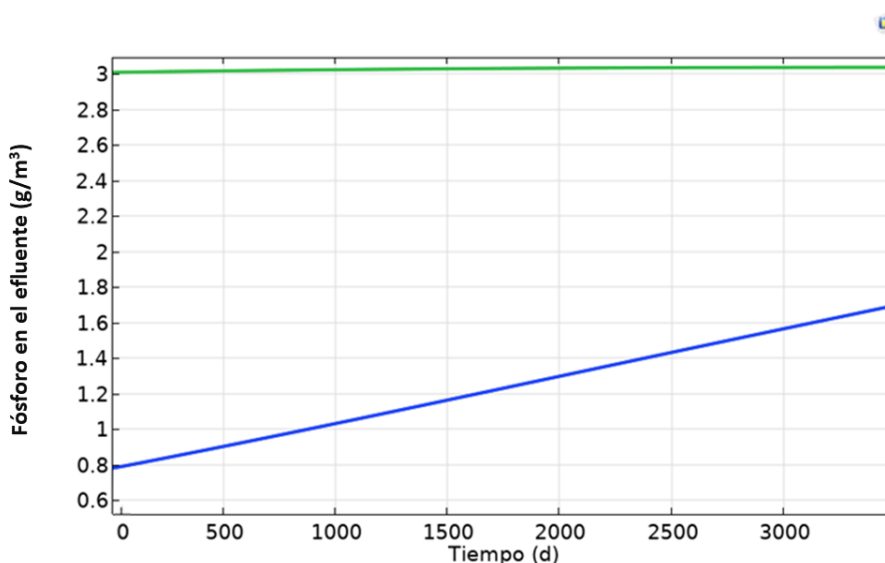


Figura 59. Concentración de fósforo en el efluente bajo condiciones medias de operación.

8. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha evaluado por un lado, el proceso de adsorción que afecta al fósforo en un subproducto industrial como son los fangos deshidratados de potabilizadora y por otro lado, la viabilidad de emplear humedales de tratamiento en los que se ha empleado fango deshidratado de ETAP como tecnología de tratamiento para abordar parte de la problemática ambiental generada por la eutrofización de masas de agua.

Los resultados del presente trabajo han concluido que:

- El fango deshidratado de potabilizadora empleado en el humedal subsuperficial de flujo vertical de la EDAR ‘Los Monasterios’ tiene una distribución de tamaños heterogénea, con macroporos y microporos, lo que hace que se libere la mayor parte del agua contenida en el humedal con facilidad, pero haya otra parte fuertemente retenida.
- Los parámetros de Van Genuchten obtenidos para el fango deshidratado de potabilizadora, empleado como sustrato del humedal, se encuentran entre los valores típicos de otros sustratos empleados en humedales.

- De los ensayos en campo se determina que el humedal tiene una porosidad efectiva en torno a 0.24, lo cual apoya los ensayos experimentales, donde se concluyó que la porosidad total media es de 0.56 y la humedad volumétrica residual media es de 0.26.
- La ecuación de Richards permite simular el vaciado del humedal con un error medio de 1.8 cm en el nivel de la lámina de agua y un error del 9% en el volumen total de agua descargada. Sin embargo, debido a la distribución de tamaño del sustrato sería conveniente probar con un modelo de porosidad dual para simular el flujo y poder reproducir el rápido vaciado que se produce en los primeros 100 segundos. No obstante, esta fase inicial del vaciado supone una parte muy pequeña del régimen de funcionamiento del humedal y no afecta apenas a la adsorción de fósforo.
- Los datos observados de fósforo eliminado por adsorción en el humedal subsuperficial de flujo vertical de la EDAR 'Los Monasterios' se ajustan a una cinética de no equilibrio con un error medio de 0.226 g/m³ y un error relativo del 27%. La constante cinética de adsorción de fósforo calibrada en este estudio ($1.1 \cdot 10^{-9}$ m³/g·s) es parecida a la obtenida en otros estudios de adsorción de fósforo en humedales.
- Con unas condiciones medias de funcionamiento (caudal de entrada y concentración del influente), se obtiene que la saturación del humedal se alcanzaría a los 9 años; sin embargo, a partir de los 7/8 años, la eficiencia pasaría el punto de ruptura y habría que renovar el sustrato.
- El modelo basado en procesos desarrollado en este estudio permite comprender mejor el funcionamiento, así como el diseño y la gestión del humedal de tratamiento estudiado: permite conocer cuál sería el régimen de funcionamiento óptimo (tiempos de llenado, paro de bombeo y vaciado) para evitar que entre en funcionamiento la tubería de seguridad y aprovechar al máximo el sustrato del humedal.

9. BIBLIOGRAFÍA.

- Adam, T., & Hashim, U. (2014). COMSOL multiphysics simulation in biomedical engineering. *Advanced Materials Research*, 832, 511-516.
- Agudelo, R. M., Peñuela, G., Aguirre, N. J., Morató, J., & Jaramillo, M. L. (2010). Simultaneous removal of chlorpyrifos and dissolved organic carbon using horizontal sub-surface flow pilot wetlands. *Ecological Engineering*, 36(10), 1401–1408.
- Armenter, J. L., Roca, J. C., Arteaga, F., Cusidó Fábregas, J. A., Oliver, C., & Vicente, L. (2003). Innovación en el tratamiento de fangos en una ETAP. Secado por atomización y su aprovechamiento en la industria cerámica. *Tecnología del agua*, (232), 26-33.
- Arteaga-Cortez, V. M., Quevedo-Nolasco, A., Valle-Paniagua, D. H. D., Castro-Popoca, M., Bravo-Vinaja, Á., & Ramírez-Zierold, J. A. (2019). Estado del arte: una revisión actual a los mecanismos que realizan los humedales artificiales para la remoción de nitrógeno y fósforo. *Tecnología y ciencias del agua*, 10(5), 319-343.
- Atkins, P. W. (Peter W., & De Paula, J. (2008). *Atkins química física*. Médica Panamericana.
- Babatunde, A. O., Zhao, Y. Q., Burke, A. M., Morris, M. A., & Hanrahan, J. P. (2009). Characterization of aluminium-based water treatment residual for potential phosphorus removal in engineered wetlands. *Environmental Pollution*, 157(10), 2830–2836. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.04.016>
- Borin, M., Politeo, M., & De Stefani, G. (2013). Performance of a hybrid constructed wetland treating piggery wastewater. *Ecological Engineering*, 51, 229-236.
- Brooks, R. H., & Corey, A. T. (1966). Properties of porous media affecting fluid flow. *Journal of the irrigation and drainage division*, 92(2), 61-88.
- Chemical Reaction Engineering Module User's Guide. (1998). www.comsol.com/blogs
- Chyan, J. M., Senoro, D. B., Lin, C. J., Chen, P. J., & Chen, I. M. (2013). A novel biofilm carrier for pollutant removal in a constructed wetland based on waste rubber tire chips. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85, 638-645.
- COM(2022) 541 final. Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL concerning urban wastewater treatment (recast).
- Corbella, C., & Puigagut, J. (2018). Improving domestic wastewater treatment efficiency with constructed wetland microbial fuel cells: Influence of anode material and external resistance. *Science of the total environment*, 631, 1406-1414.
- Decezaró, S. T., Wolff, D. B., Pelissari, C., Ramírez, R. J. M. G., Formentini, T. A., Goerck, J., Rodrigues, L. F., & Sezerino, P. H. (2019). Influence of hydraulic loading rate and recirculation on oxygen transfer in a vertical flow constructed wetland. *Science of the Total Environment*, 668, 988–995.
- Del Bubba, D.M., Arias, C. A., & Brix, H. (2003). Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm. *Water Research*, 37(14), 3390-3400.
- Delgado-González, L., Prost-Boucle, S., Troesch, S., & Molle, P. (2021). Granulated apatite filters for phosphorous retention in treatment wetlands: Experience from full-scale applications. *Journal of Water Process Engineering*, 40. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101927>

- Directiva 91/271/CEE del Consejo de 21 de mayo de 1991 sobre tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- Ferrer Polo, J., & Seco Torrecillas, A. (2007). Tratamientos biológicos de aguas residuales. Universidad Politècnica de Valencia, Valencia (España).
- Forquet, N., Wanko, A., Mosé, R., & Sadowski, A. G. (2009). Diphasic modelling of vertical flow filter. *Ecological Engineering*, 35(1), 47–56.
- Fournel, J., Forquet, N., Molle, P., & Grasmick, A. (2013). Modeling constructed wetlands with variably saturated vertical subsurface-flow for urban stormwater treatment. *Ecological Engineering*, 55, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.02.004>
- Gabriels, D., Lobo, D., & Pulido, M. (2006). Métodos para determinar la conductividad hidráulica saturada y no saturada de los suelos. *Venesuelos*, 14(1), 7-22.
- Giraldi, D., de Michieli Vitturi, M., & Iannelli, R. (2010). FITOVERT: A dynamic numerical model of subsurface vertical flow constructed wetlands. *Environmental Modelling and Software*, 25(5), 633–640. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2009.05.007>
- Hernández-Crespo, C., Pablo Gadea, J., Lozano Guadalajara, J., Oliver Rajadel, N., Fernández Alba, S., Añó Soto, M., & Martín Monerri, M. (2023). Artículo Técnico. www.tecnoaqua.es
- Hernández-Crespo, C., Oliver, N., Peña, M., Añó, M., & Martín, M. (2022). Valorisation of drinking water treatment sludge as substrate in subsurface flow constructed wetlands for upgrading treated wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, 158, 486-494.
- Iliiev, I. K., Gizzatullin, A. R., Filimonova, A. A., Chichirova, N. D., & Beloev, I. H. (2023). Numerical Simulation of Processes in an Electrochemical Cell Using COMSOL Multiphysics. *Energies*, 16(21), 7265.
- Ingelmo Sánchez, F., & Cuadrado, S. (1986). *El agua y el medio físico del suelo*. CSIC-Centro de Edafología y Biología Aplicada de Salamanca (CEBA).
- Ippolito, J. A., Barbarick, K. A., Heil, D. M., Chandler, J. P., & Redente, E. F. (2003). Phosphorus retention mechanisms of a water treatment residual. *Journal of Environmental Quality*, 32(5), 1857-1864.
- Instituto Nacional de Estadística. España. <http://www.ine.es/>. [Consulta: 8 de febrero de 2024]
- International Organization of Standardization. 2014. Soil Quality. Determination of the water-retention characteristic. Laboratory methods.
- International Organization of Standardization. 2015. Geotechnical investigation and testing. Laboratory testing of soil.
- International Organization of Standardization. 2006. Geotechnical investigation and testing. Sampling methods and groundwater measurements.
- Jin, K. R., & Ji, Z. G. (2015). An integrated environment model for a constructed wetland–Hydrodynamics and transport processes. *Ecological Engineering*, 84, 416-426.
- Kadlec, R. H., & Wallace, S. (2008). *Treatment wetlands*. CRC press.
- Kumar, J. L. G., & Zhao, Y. Q. (2011a). A review on numerous modeling approaches for effective, economical and ecological treatment wetlands. *Journal of environmental management*, 92(3), 400-406.
- Kumar, J. L. G., Zhao, Y. Q., & Babatunde, A. O. (2011b). Process-based modelling of phosphorus removal in a novel constructed wetland system using dewatered alum-sludge

as substrate. *Water Science and Technology*, 64(3), 774–780.
<https://doi.org/10.2166/wst.2011.711>

- Langergraber, G. (2017). Applying process-based models for subsurface flow treatment wetlands: Recent developments and challenges. In *Water (Switzerland)* (Vol. 9, Issue 1). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/w9010005>
- Langergraber, G., Rousseau, D. P. L., García, J., & Mena, J. (2009). CWM1: A general model to describe biokinetic processes in subsurface flow constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 59(9), 1687–1697.
- Langergraber, G., & Šimůnek, J. (2005). Modeling Variably Saturated Water Flow and Multicomponent Reactive Transport in Constructed Wetlands. *Vadose Zone Journal*, 4(4), 924–938.
- Langergraber, G., Tietz, A., & Haberi, R. (2007). Comparison of measured and simulated distribution of microbial biomass in subsurface vertical flow constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 56(3), 233–240. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.496>
- Lidón, A. L. (2022). Tema 5: El agua en el suelo. *Geología, Edafología y Climatología*. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica y del Medio Natural. Universidad Politécnica de Valencia.
- Liu, J., Wan, L., Zhang, L., & Zhou, Q. (2011). Effect of pH, ionic strength, and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber. *Journal of Colloid and Interface Science*, 364(2), 490–496.
- Li, Y., & Yuan, L. (2023). Deep deconstruction and future development of process-based models for subsurface flow constructed wetlands. In *Journal of Water Process Engineering* (Vol. 56). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104481>
- Llorens, E., Obradors, J., & Alarcón-Herrera, M. T. (2013). Modelling the non-biogenic steps of arsenic retention in horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Chemical Engineering Journal*, 223, 657–664. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2013.02.102>
- Llorens, E., Saaltink, M. W., Poch, M., & García, J. (2011). Bacterial transformation and biodegradation processes simulation in horizontal subsurface flow constructed wetlands using CWM1-RETRASO. *Bioresource Technology*, 102(2), 928–936. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2010.09.038>
- Martínez Biosca, A. (2019). Puesta en marcha de una planta piloto de humedal artificial de flujo subsuperficial empleando fango de potabilizadora como medio filtrante reactivo para mejorar la calidad del efluente de una EDAR.
- Martín, M.M., & Marzal, P.D (1999). Modelación de la Calidad del Agua. Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente. Editorial de la Universidad Politécnica de Valencia.
- Mburu, N., Sanchez-Ramos, D., Rousseau, D. P. L., van Bruggen, J. J. A., Thumbi, G., Stein, O. R., Hook, P. B., & Lens, P. N. L. (2012). Simulation of carbon, nitrogen and sulphur conversion in batch-operated experimental wetland mesocosms. *Ecological Engineering*, 42, 304–315. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2012.02.003>
- Metcalf & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse* (Cuarta ed.). McGrawHill, New York, EUA.
- Mohammed, A., & Babatunde, A. O. (2017). Modelling heavy metals transformation in vertical flow constructed wetlands. *Ecological Modelling*, 354, 62–71. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLMODEL.2017.03.012>

- Morvannou, A., Forquet, N., Vanclooster, M., & Molle, P. (2013). Characterizing hydraulic properties of filter material of a vertical flow constructed wetland. *Ecological Engineering*, 60, 325-335.
- Moscardó Carreño, C. (2018). Estudio de viabilidad para la reutilización de los fangos de ETAP como material adsorbente de fósforo procedente de efluentes de EDAR.
- Naimi, B., & Voinov, A. (2012). StellaR: A software to translate Stella models into R open-source environment. *Environmental Modelling and Software*, 38, 117–118. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2012.05.012>.
- Naranjo Ríos, N. 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).
- Navarro F, J. A. (2014). Acondicionamiento de lodo de desecho conteniendo aluminio para remover fósforo de efluentes secundarios en un sistema de filtración. Tesis de máster. Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Ojeda, E., Caldentey, J., Saaltink, M. W., & García, J. (2008). Evaluation of relative importance of different microbial reactions on organic matter removal in horizontal subsurface-flow constructed wetlands using a 2D simulation model. *Ecological Engineering*, 34(1), 65–75. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2008.05.007>
- Ouyang, Y., Luo, S. M., & Cui, L. H. (2011). Estimation of nitrogen dynamics in a vertical-flow constructed wetland. *Ecological Engineering*, 37(3), 453–459. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2010.11.008>
- Pálffy, T. G., Gourdon, R., Meyer, D., Troesch, S., & Molle, P. (2017). Model-based optimization of constructed wetlands treating combined sewer overflow. *Ecological Engineering*, 101, 261-267.
- Park, W. H., & Polprasert, C. (2008a). Phosphorus adsorption characteristics of oyster shells and alum sludge and their application for nutrient control in constructed wetland system. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 43(5), 511-517.
- Park, W. H., & Polprasert, C. (2008b). Roles of oyster shells in an integrated constructed wetland system designed for P removal. *Ecological Engineering*, 34(1), 50-56
- Petitjean, A., Forquet, N., Wanko, A., Laurent, J., Molle, P., Mosé, R., & Sadowski, A. (2012). Modelling aerobic biodegradation in vertical flow sand filters: Impact of operational considerations on oxygen transfer and bacterial activity. *Water Research*, 46(7), 2270–2280.
- Porous Media Flow Module User's Guide. (1998). www.comsol.com/blogs.
- Rahi, M. A., Faisal, A. A. H., Naji, L. A., Almuktar, S. A., Abed, S. N., & Scholz, M. (2020). Biochemical performance modelling of non-vegetated and vegetated vertical subsurface-flow constructed wetlands treating municipal wastewater in hot and dry climate. *Journal of Water Process Engineering*, 33. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101003>
- Rajabzadeh, A. R., Legge, R. L., & Weber, K. P. (2015). Multiphysics modelling of flow dynamics, biofilm development and wastewater treatment in a subsurface vertical flow constructed wetland mesocosm. *Ecological Engineering*, 74, 107-116.
- R.D.L. 11/1995. El Real Decreto Ley 11/1995 de 28 de diciembre, por el que se establece las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.

- R.D.509/1996. El Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- Richardson, C. J. (1985). Mechanisms controlling phosphorus retention capacity in freshwater wetlands. *Science*, 228(4706), 1424-1427.
- Saeed, T., & Khan, T. (2019). Constructed wetlands for industrial wastewater treatment: Alternative media, input biodegradation ratio and unstable loading. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 103042.
- Samsó, R., Blázquez, J., Agulló, N., Grau, J., Torres, R., & García, J. (2015). Effect of bacteria density and accumulated inert solids on the effluent pollutant concentrations predicted by the constructed wetlands model BIO_PORE. *Ecological Engineering*, 80, 172–180. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.09.069>
- Samsó, R., & García, J. (2013). BIO_PORE, a mathematical model to simulate biofilm growth and water quality improvement in porous media: Application and calibration for constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 54, 116–127.
- Samsó, R., & García, J. (2014). The cartridge theory: A description of the functioning of horizontal subsurface flow constructed wetlands for wastewater treatment, based on modelling results. *Science of the Total Environment*, 473–474, 651–658. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.070>
- Sani, A., Scholz, M., Babatunde, A., & Wang, Y. (2013). Impact of water quality parameters on the clogging of vertical-flow constructed wetlands treating urban wastewater. *Water, Air, and Soil Pollution*, 224(3). <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1488-2>
- Selvaraj, V. K., & Subramanian, J. (2023). A comparative study of smart polyurethane foam using RSM and COMSOL multiphysics for acoustical applications: from materials to component. *Journal of Porous Materials*, 30(2), 547-563.
- Sezgin, B., Caglayan, D. G., Devrim, Y., Steenberg, T., & Eroglu, I. (2016). Modeling and sensitivity analysis of high temperature PEM fuel cells by using Comsol Multiphysics. *International journal of hydrogen energy*, 41(23), 10001-10009.
- Simunek, J. (2012). The HYDRUS-2D Software Package for Simulating Water Flow and Solute Transport in Two Dimensional Variably Saturated Media, Version 2.0. <https://www.researchgate.net/publication/236901785>
- Smith, V. H., G. D. Tilman, and J. C. Nekola. 1998. “Eutrophication: Impacts of Excess Nutrient Inputs on Freshwater, Marine, and Terrestrial Ecosystems.” *Environmental Pollution* 100(1–3): 179–96.
- Soleimani, S., Van Geel, P. J., Isgor, O. B., & Mostafa, M. B. (2009). Modeling of biological clogging in unsaturated porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 106(1–2), 39–50. <https://doi.org/10.1016/J.JCONHYD.2008.12.007>
- Stein, O. R., Biederman, J. A., Hook, P. B., & Allen, W. C. (2006). Plant species and temperature effects on the k–C* first-order model for COD removal in batch-loaded SSF wetlands. *Ecological Engineering*, 26(2), 100-112.
- Tang, X. Y., Yang, Y., McBride, M. B., Tao, R., Dai, Y. N., & Zhang, X. M. (2019). Removal of chlorpyrifos in recirculating vertical flow constructed wetlands with five wetland plant species. *Chemosphere*, 216, 195–202.

- Tindall, J. A., Kunkel, J. R., & Anderson, D. E. (1999). *Unsaturated zone hydrology for scientists and engineers* (Vol. 4). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- Toscano, A., Langergraber, G., Consoli, S., & Cirelli, G. L. (2009). Modelling pollutant removal in a pilot-scale two-stage subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 35(2), 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.07.011>
- Van Genuchten, M. T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil science society of America journal*, 44(5), 892-898.
- Vásquez, V. G., & Tobón, C. (2016). *Influencia del uso de la tierra en la respuesta hidrológica de cuencas de cabecera en los Andes Centrales de Colombia* (Doctoral dissertation, Disertación doctoral. Tesis, Universidad Nacional de Colombia, Medellín).
- Vymazal, Jan et al. 2006. “Constructed Wetlands for Wastewater Treatment BT - Wetlands and Natural Resource Management.” In eds. Jos T A Verhoeven, Boudewijn Beltman, Roland Bobbink, and Dennis F Whigham.
- Vymazal, Jan. 2010. “Constructed Wetlands for Wastewater Treatment.” *Water* 2(3): 530–49.
- Vymazal, Jan. 2007. “Removal of Nutrients in Various Types of Constructed Wetlands.” *Science of the Total Environment* 380(1–3): 48–65.
- Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P. F., Haberl, R., Perfler, R., Laber, J. 1998. Removal mechanisms and types of constructed wetlands. In: *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Europe*, J. Vymazal, H. Brix, P. F. Cooper, M. B. Green and R. Haberl (eds.). Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands, pp. 17-66.
- Wang, J., Huang, S. L., He, C. Da, & Ng, C. O. (2011). Numerical analysis of the performance of horizontal and wavy subsurface flow constructed wetlands. *Journal of Hydrodynamics*, 23(3), 339–347. [https://doi.org/10.1016/S1001-6058\(10\)60121-7](https://doi.org/10.1016/S1001-6058(10)60121-7)
- Weber, W.J. *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. Wiley-Interscience. New York.
- Westholm, L. J. (2006). Substrates for phosphorus removal—Potential benefits for on-site wastewater treatment?. *Water research*, 40(1), 23-36.
- Wijayanti, W., Sasongko, M. N., & Kusumastuti, R. (2021). Modelling analysis of pyrolysis process with thermal effects by using Comsol Multiphysics. *Case Studies in Thermal Engineering*, 28, 101625.
- Yalcuk, A., & Ugurlu, A. (2009). Comparison of horizontal and vertical constructed wetland systems for landfill leachate treatment. *Bioresource technology*, 100(9), 2521-2526.
- Yang, Y., Tomlinson, D., Kennedy, S., & Zhao, Y. Q. (2006). Dewatered alum sludge: a potential adsorbent for phosphorus removal. *Water Science and Technology*, 54(5), 207-213.
- Yang, Y., Zhang, L., Zhao, Y. Q., Wang, S. P., Guo, X. C., Guo, Y., ... & Wang, X. C. (2011). Towards the development of a novel construction solid waste (CSW) based constructed wetland system for tertiary treatment of secondary sewage effluents. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 46(7), 758-763
- Ye, J., Xu, Z., Chen, H., Wang, L., & Benoit, G. (2018). Reduction of clog matter in constructed wetlands by metabolism of *Eisenia foetida*: Process and modeling. *Environmental Pollution*, 238, 803–811. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2018.03.062>



- Yuan, C., Huang, T., Zhao, X., & Zhao, Y. (2020). Numerical models of subsurface flow constructed wetlands: Review and future development. In *Sustainability (Switzerland)* (Vol. 12, Issue 8). MDPI. <https://doi.org/10.3390/SU12083498>.
- Zhao, Y. Q., Zhao, X. H., & Babatunde, A. O. (2009). Use of dewatered alum sludge as main substrate in treatment reed bed receiving agricultural wastewater: Long-term trial. *Bioresource Technology*, 100(2), 644–648. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.040>