

# Trabajo Fin de Máster

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).

**Intensificación:** *TRATAMIENTO DE AGUAS*

**Autor:**

YARMARI NARANJO RÍOS

**Director:**

DRA. CARMEN HERNÁNDEZ CRESPO

**Codirectores:**

DR. MIGUEL MARTÍN MONERRIS

DR. JAVIER MACIAN CERVERA

MAYO, 2017



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:** 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).

**Título del TFM en inglés:** Research to improve the phosphorus's elimination in constructed wetlands using sludge generated in the water purification, through adsorption processes. Application to the water treatment plant La Presa (Manises, Valencia).

**Título del TFM en Valenciano:** Estudi per a la millora de l'eliminació de fòsfor en aiguamolls artificials emprant fangs generats en la potabilització de l'aigua, mitjançant processos d'adsorció. Aplicació a la potabilitzadora La Presa (Manises, València)

**Alumno:** YARMARI NARANJO RÍOS

**Director:** DRA. CARMEN HERNÁNDEZ CRESPO

**Codirector/es:** DR. MIGUEL MARTÍN MONERRIS  
DR. JAVIER MACIÁN CERVERA

**Fecha de Lectura:** MAYO DE 2017

### Resumen

Los lodos a base de aluminio son un residuo ineludible generado en las estaciones de tratamiento de agua potable (ETAP), cuando se utiliza sales de aluminio como coagulante químico para su tratamiento. Este residuo es dispuesto en vertederos principalmente, aumentando con ello, los costes globales del tratamiento del agua. En los últimos años se han hecho numerosas investigaciones acerca de posibles formas de reutilización de los fangos de ETAP. Entre las diversas alternativas de reutilización se encuentra la posibilidad de aprovechar la capacidad adsorbente que aún mantienen estos fangos antes de su disposición final.

Es así, como en este estudio se evaluó la capacidad de adsorción de fosfatos de los lodos generados en la ETAP La Presa (Manises, Valencia) y su aplicabilidad en humedales artificiales subsuperficiales, para mejorar la eliminación de fósforo de las aguas residuales urbanas parcialmente tratadas. De esta manera se obtiene, por un lado, un efluente de las estaciones de tratamiento de agua residual urbana (EDAR) de mejor calidad con bajas concentraciones de fósforo que podría ser utilizado en usos donde se precise bajas concentraciones de nutrientes y por otro, un enriquecimiento de nutrientes de los fangos que podrían ser aplicados en la agricultura como destino final del mismo.

El lodo deshidratado se acondicionó para ser adaptado como medio adsorbente mediante trituración y tamizado, lo que resultó un tamaño de partículas entre 0.06 y 9.50 mm. La capacidad máxima de adsorción de fosfatos varió entre 0.85 y 2.34 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/g, determinada a partir de un ajuste de los datos experimentales obtenidos en las isothermas de adsorción con el modelo de Langmuir. Posteriormente, se llevaron a cabo ensayos en columna de flujo discontinuo y continuo a cargas hidráulicas superficiales (CHS) que variaron entre 0.12 y 0.40 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d con una eliminación de fósforo entre 0.92 y 4.00 g P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/m<sup>2</sup>d para la columna de flujo discontinuo y de 0.33 g P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/m<sup>2</sup>d con CHS entre 0.99 y 0.22 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d para la columna de flujo continuo. Se consiguió eliminar más del 99% de fósforo durante el tiempo del experimento (125 y 70 días para las columnas de flujo discontinuo y continuo respectivamente). Durante este periodo no se alcanzó el punto de saturación.

Por otra parte, aunque se presentó cierta liberación de aluminio en el efluente durante la operación de las columnas, las concentraciones se encontraron por debajo del límite máximo aceptable para consumo humano (0.2 mg Al/l). Este resultado indica que el potencial de liberación de aluminio no sería un impedimento para el desarrollo de las plantas halófitas. Muestra de ello es que, en un ensayo de plantación, el carrizo tuvo un buen crecimiento durante las siete semanas de seguimiento.

Los resultados mostraron que el lodo deshidratado se puede reutilizar para la remoción de fósforo en humedales artificiales subsuperficiales, convirtiendo así, un residuo en un material útil para eliminar contaminantes de aguas residuales.

## Resum

Els fangs a base d'alumini són un residu ineludible generat a les estacions de tractament d'aigua potable (ETAP), quan s'utilitzen les sals d'alumini com a coagulant químic per al seu tractament. Aquest residu està disposat a abocadors principalment, augmentant amb això, els costos globals del tractament de l'aigua. En els últims anys s'han investigat les possibles formes de reutilització dels fangs d'ETAP. Entre les diverses alternatives de reutilització es troba la possibilitat d'aprofitar la capacitat d'adsorció que encara mantenen aquests fangs abans de la seua disposició final.

És així, com en aquest estudi es va avaluar la capacitat d'adsorció de fosfats dels fangs generats a l'ETAP La Presa (Manises, València) i la seua aplicabilitat en aiguamolls artificials subsuperficials, per millorar l'eliminació de fòsfor de les aigües residuals urbanes tractades en menor mesura. D'aquesta manera s'obté, d'una banda, un efluente de les estacions de tractament d'aigua residuals urbana (EDAR) de millor qualitat amb baixes concentracions de fòsfor que podria ser utilitzat en

usos on es precisa baixes concentracions de nutrients i per l'altra, un enriquiment de nutrients dels fangs que s'apliquen en l'agricultura com a destí final.

El fang deshidratat està condicionat per a ser adaptat com a mitjà adsorbent mitjançant la trituració i el tamisat, el que va resultar una mida de les partícules entre 0.06 i 9.5 mm. La capacitat màxima d'adsorció de fosfats va variar entre 0.85 i 2.34 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/g, determinada a partir d'un ajust de les dades experimentals obtingudes en les isoterms d'adsorció amb el model de Langmuir. Posteriorment, es van dur assajos en columna de flux discontinu i continu a càrregues hidràuliques superficials (CHS) que van variar entre 0.12 i 0.40 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d amb una eliminació de fòsfor entre 0.92 i 4.00 g P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/m<sup>2</sup>d per a la columna de flux discontinu i de 0.33 g P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/m<sup>2</sup>d amb CHS entre 0.99 i 0.22 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d per a la columna de flux continu. Es va aconseguir eliminar més del 99% de fòsfor durant el temps de l'experiment (125 i 70 dies per a les columnes de flux discontinu i continu respectivament). Durant aquest període no es va assolir el punt de saturació.

D'altra banda, tot i que es va produir l'alliberament d'alumini en l'efluent durant l'operació de les columnes, les concentracions es van trobar per baix del límit màxim acceptable per al consum humà (0.2 mg Al / l). Aquest resultat indica que el potencial d'alliberament d'alumini no és un impediment per al desenvolupament de les plantes halòfitas. Mostra d'això és en un assaig de plantació, el canyís va créixer adequadament durant les set setmanes de seguiment

Els resultats ens mostren que el fang deshidratat es pot reutilitzar per a l'eliminació de fòsfor en aiguamolls artificials subsuperficials, convertint així, un residu en un material útil per eliminar contaminants d'aigües residuals.

### Summary

Aluminum-based sludges are unavoidable waste generated in drinking water treatment plants (ETAP), when aluminum salts are used as chemical coagulants for treatment. These waste is mainly disposed in landfills, increasing in this way, the overall water treatment costs. In recent years there have been several researches about possible ways to reuse sludges that came from ETAP. Among the different reuse alternatives exist the possibility of taking advantage of the adsorbent capability that still keep these sludges before their final disposal.

In this sense, it was evaluated the phosphate adsorption capability of the sludge generated in ETAP La Presa (Manises, Valencia) and its applicability in subsurface constructed wetlands, to improve phosphorus removal in partially treated urban wastewater. In this way, it is obtained an effluent from urban wastewater treatment plants (EDAR) with low phosphorus concentrations and better quality that could be used in applications where low nutrients concentrations are required. On the other

hand, it is possible to generate an enrichment of sludge's nutrients that could be applied in farming as the final destination.

The dehydrated sludge was conditioned to be adapted as an adsorbent medium through grinding and sieving, resulting particles size between 0.06 and 9.5 mm. The maximum phosphates adsorption capability varied between 0.85 and 2.34 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/g, which were determined from an adjustment of experimental data obtained in adsorption isotherms with the Langmuir model. Subsequently, discontinuous and continuous flow column tests were carried out at surface hydraulic loads (CHS) ranging from 0.12 to 0.40 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d with a phosphorus removal between 0.92 and 4.00 g P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/m<sup>2</sup>d for the discontinuous flow column and 0.33 g P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/m<sup>2</sup>d with CHS between 0.99 and 0.22 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d for the continuous flow column. It was possible to remove more than 99% of phosphorus during the experiment time (125 and 70 days for the batch and continuous flow columns respectively). During this period, the saturation point was not reached.

On the other hand, although there was some aluminum release in the effluent during column operation, the concentrations were below the maximum limit acceptable for human consumption (0.2 mg Al/l). This result point out that the aluminum's release potential would not be an impediment to the halophytes development. A proof of this is that, in a planting trial, the reed had a good growth during the seven-week follow-up.

The results showed that dehydrated sludge can be reused for the phosphorus removal in subsurface constructed wetlands, thus converting a waste into a material useful to eliminate wastewater contaminants.

**Palabras claves:** Lodo, humedal, fósforo, agua residual, adsorción.

**Paraules clau:** Fang, aiguamolls, Fòsfor, aigua residual, adsorció.

**Keywords:** Sludge, Wetlands, residual water, adsorption.

## CONTENIDO

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. PROBLEMÁTICAS DE LOS LODOS GENERADOS EN LAS ESTACIONES DE TRATAMIENTO DE AGUA POTABLE (ETAP).</b> _____	<b>2</b>
<b>1.2. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR NUTRIENTES.</b> _____	<b>3</b>
<b>1.3. MARCO NORMATIVO</b> _____	<b>6</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>10</b>
<b>3. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>12</b>
<b>3.1. CICLO DEL FÓSFORO Y DEL NITRÓGENO</b> _____	<b>12</b>
<b>3.1.1. Fósforo</b> .....	<b>12</b>
<b>3.1.2. Nitrógeno</b> .....	<b>13</b>
<b>3.2. TRATAMIENTOS DE AGUA RESIDUAL, PARA LA REMOCIÓN DE NUTRIENTES</b> _____	<b>14</b>
<b>3.2.1. Eliminación de fósforo</b> .....	<b>14</b>
3.2.1.1. Eliminación de fósforo por precipitación química .....	14
3.2.1.2. Eliminación biológica de fósforo .....	15
3.2.1.3. Eliminación de fósforo mediante Humedales Artificiales .....	17
<b>3.2.2. Eliminación de nitrógeno</b> .....	<b>19</b>
<b>3.3. PROCESOS DE ADSORCIÓN</b> _____	<b>20</b>
<b>3.3.1. Isotermas de adsorción</b> .....	<b>21</b>
3.2.1.1. Modelo de Langmuir.....	22
3.2.1.2. Modelo de Freundlich.....	23
3.2.1.3. Modelo de Redlich-Peterson .....	23
3.2.1.4. Modelo de complejación superficial .....	23
<b>3.3.2. Adsorción en columnas</b> .....	<b>24</b>
3.3.2.1. Modelación matemática en columnas de lecho fijo.....	25
<b>3.3.3. Factores que afectan a la adsorción del fósforo</b> .....	<b>26</b>
<b>3.3.4. Materiales adsorbentes de fosfatos</b> .....	<b>28</b>
<b>4. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>30</b>
<b>4.1. MATERIALES</b> _____	<b>30</b>
<b>4.1.1. FANGO</b> .....	<b>30</b>
3.1.1.1. Descripción de la caracterización de los fangos.....	31
<b>4.1.2. AGUA RESIDUAL</b> .....	<b>32</b>
3.1.2.1. Diagnóstico del funcionamiento de la EDAR de Carrícola .....	34
<b>4.2. MÉTODOS</b> _____	<b>38</b>
<b>4.2.1. Acondicionamiento de los fangos</b> .....	<b>38</b>
<b>4.2.2. Composición físico-química de los fangos</b> .....	<b>39</b>
<b>4.2.3. Muestras del agua residual</b> .....	<b>41</b>

<b>4.2.4. Pruebas de adsorción.....</b>	<b>43</b>
3.2.5.1. Isotermas de adsorción .....	43
3.2.5.2. Ensayos en columna .....	44
<b>4.2.5. Ensayo de la aplicabilidad del fango para eliminar fósforo en el tratamiento físico – químico de aguas residuales. ....</b>	<b>47</b>
<b>4.2.6. Ensayo de plantaciones.....</b>	<b>48</b>
<b>4.2.7. Análisis estadístico .....</b>	<b>49</b>
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>50</b>
<b>5.1. CARACTERÍSTICAS DEL AGUA RESIDUAL .....</b>	<b>50</b>
<b>5.2. COMPOSICIÓN FÍSICO – QUÍMICA DE LOS FANGOS .....</b>	<b>51</b>
<b>5.3. PRUEBAS DE ADSORCIÓN .....</b>	<b>52</b>
<b>5.3.1. Isotermas de adsorción.....</b>	<b>52</b>
<b>5.3.2. Ensayos en columna.....</b>	<b>57</b>
5.3.2.1. Operación de las columnas en flujo continuo y discontinuo .....	57
5.3.2.2. Influencia del TRH en la velocidad de eliminación del fósforo. ....	59
5.3.2.3. Comportamiento del pH y el aluminio en el efluente. ....	61
5.3.2.4. Evolución de la turbidez y conductividad eléctrica en el efluente .....	62
5.3.2.5. Comportamiento en la eliminación del nitrógeno .....	63
<b>5.3.3. Resultados del ensayo de la aplicabilidad del fango para eliminar fósforo en el tratamiento físico –químico de aguas residuales.....</b>	<b>68</b>
<b>5.3.4. Ensayo de plantaciones.....</b>	<b>69</b>
<b>6. DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO .....</b>	<b>71</b>
<b>6.1.1. Descripción del modelo matemático .....</b>	<b>71</b>
<b>6.1.2. Software utilizado: AQUASIM.....</b>	<b>78</b>
5.1.2.1. Simulación .....	78
5.1.2.2. Análisis de Sensibilidad .....	80
5.1.2.3. Calibración.....	81
<b>6.1.3. Análisis de sensibilidad del modelo.....</b>	<b>81</b>
<b>6.1.4. Calibración del modelo .....</b>	<b>85</b>
<b>7. CONCLUSIONES.....</b>	<b>91</b>
<b>8. DESARROLLOS FUTUROS.....</b>	<b>93</b>
<b>9. REFERENCIAS.....</b>	<b>94</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Valores límites de clasificación trófica _____	5
Tabla 1.2. Requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas realizados en zonas sensibles propensas a eutrofización. _	7
Tabla 1.3. Requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas _____	7
Tabla 1.4. Concentración máxima de nutrientes (nitrógeno y fósforo) para la reutilización de las aguas depuradas. _____	8
Tabla 1.5. Valores límite concentración de metales pesados en los lodos destinados a su utilización en agricultura. _____	9
Tabla 3.1. Clasificación de la fracciones del fósforo total _____	12
Tabla 4.1. Composición de los lodos la ETAP La Presa y valores típicos de los lodos generados en la potabilización del agua. _____	32
Tabla 4.2. Parámetros analizados del agua residual. _____	42
Tabla 5.1. Parámetros físicos – químicos del material adsorbente a diferentes tamaños de partícula _____	51
Tabla 5.2. Parámetros del modelo de Langmuir de las isothermas de adsorción de fosfatos sobre el fango a diferentes tamaños de partícula. _____	53
Tabla 5.3. Capacidades máximas de adsorción de fosfatos sobre diferentes materiales _____	55
Tabla 5.4. Parámetros del modelo de Freundlich de las isothermas de adsorción de fosfatos sobre el fango a diferentes tamaños de partícula. _____	56
Tabla 5.5. Relación de la velocidad de eliminación del P- $PO_4^{3-}$ con el TRH. _____	60
Tabla 5.6. Resultados del ensayo de la aplicabilidad del fango en el tratamiento físico-químico del agua residual para la eliminación del fósforo. _____	69
Tabla 6.1. Componentes utilizados para modelar el funcionamiento de la columna. _____	72
Tabla 6.2. Matriz estequiométrica del modelo que describe los procesos que tiene lugar en una columna de lecho fijo. _____	76
Tabla 6.3. Cinéticas de los procesos que representa el modelo _____	77
Tabla 6.4. Coeficientes estequiométricos del modelo _____	77
Tabla 6.5. Valores de los parámetros cinéticos y estequiométricos para el análisis de sensibilidad. _____	82
Tabla 6.6. Valores de los factores de conversión _____	83
Tabla 6.7. Bondad del ajuste según el valor de NSE obtenido _____	86
Tabla 6.8. Valores de los parámetros obtenidos en la calibración del modelo. ____	87
Tabla 6.9. Concentración media y resultados de las medidas de bondad de ajuste obtenidos en la calibración _____	90



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Efectos de la eutrofización en un cuerpo de agua	4
Figura 1.2. Fuentes de vertidos de nitrógeno y fósforo en España para el 2015.	5
Figura 1.3. Fuentes de vertidos de fósforo y nitrógeno en la Comunidad Valenciana para el 2015.	6
Figura 3.1. Ciclo del fósforo en un cuerpo de agua	13
Figura 3.2. Metabolismo de las bacterias acumuladoras de polifosfatos (PAOs)	16
Figura 3.3. Variación de la concentración del fósforo en el agua residual por efecto de las PAOs	16
Figura 3.4. Humedal artificial de flujo superficial	17
Figura 3.5. Humedal artificial subsuperficial de flujo horizontal	18
Figura 3.6. Humedal artificial subsuperficial de flujo Vertical	18
Figura 3.7. Clasificación de las isotermas de adsorción según la forma de la curva.	21
Figura 3.8. Evolución del proceso de adsorción en columna.	24
Figura 4.1. Sitio de disposición para el secado de los lodos en la ETAP La Presa.	31
Figura 4.2. Ubicación geográfica del Municipio de Carrícola.	33
Figura 4.3. Canal de desbaste en la EDAR de Carrícola	33
Figura 4.4. Tanques Imhoff en la EDAR de Carrícola	34
Figura 4.5. Humedales artificiales subsuperficiales de flujo horizontal y vertical en la EDAR de Carrícola.	34
Figura 4.6. Concentración media de DQO en la EDAR de Carrícola	35
Figura 4.7. Concentración media de DBO <sub>5</sub> en la EDAR de Carrícola	36
Figura 4.8. Concentración media de SST en la EDAR de Carrícola	36
Figura 4.9. Concentración media de nitrógeno en la EDAR de Carrícola	37
Figura 4.10. Concentración media de fósforo en la EDAR de Carrícola.	37
Figura 4.11. Tamaño de partícula del material adsorbente estudiado.	38
Figura 4.12. Esquema y montaje del ensayo de la conductividad hidráulica.	41
Figura 4.13. Imagen de un muestreo de la salida de los humedales de flujo horizontal en la EDAR de Carrícola.	41
Figura 4.14. Tratamiento terciario en la EDAR Los Monasterios, mediante humedales artificiales: a) flujo superficial y b) flujo subsuperficial	42
Figura 4.15. Imagen del ensayo del equilibrio de adsorción	43
Figura 4.16. Imagen del montaje experimental utilizado en el estudio de adsorción en discontinuo.	45
Figura 4.17. Esquema del montaje experimental en el estudio de adsorción en régimen continuo.	46
Figura 4.18. Imagen del montaje experimental utilizado en el estudio de adsorción en continuo.	46
Figura 4.19. Ensayos de coagulación-floculación. a) agitación y b) sedimentación en cono Imhoff	48
Figura 4.20. Siembra plantaciones. a) maceta de donde se tomaron las plantas y b) carrizo común trasplantado.	49
Figura 5.1. Evolución de los parámetros del agua con la que se realizó los experimentos (EDAR de Carrícola desde octubre de 2016 a marzo de 2017)	50

Figura 5.2. Relación entre $C/C_0$ en función del tamaño de partícula, usando una dosificación del adsorbente (lodo) de 20 g/l y una concentración inicial de fósforo de 7.60 mg P- $PO_4^{3-}$ /l	52
Figura 5.3. Linealización de los datos experimentales para ajustar al modelo de Langmuir.	53
Figura 5.4. Modelo de Langmuir de las isothermas de adsorción de fosfatos en el lodo de los tamaños a) < 0.06 mm, b) 0.06 - 0.83 mm, c) 0.83 - 2.38 mm y d) 2.38 - 9.50 mm.	54
Figura 5.5. Modelo de Freundlich de las isothermas de adsorción de fosfatos en el lodo de los tamaños a) < 0.06 mm, b) 0.06 - 0.83 mm, c) 0.83 - 2.38 mm y d) 2.38 - 9.50 mm.	56
Figura 5.6. Eficiencia de eliminación de fosfatos en las columnas experimentales en función del tiempo.	57
Figura 5.7. Masa de fosfatos acumulada eliminada por $m^2$ en las columnas: a) flujo discontinuo y b) flujo continuo.	58
Figura 5.8. Relación entre la concentración de efluente y el influente y acumulación de P añadido frente al adsorbido: a) flujo discontinuo y b) flujo continuo.	59
Figura 5.9. Seguimiento de pH y concentración del Al en el efluente de las columnas: a) flujo discontinuo y b) flujo continuo.	61
Figura 5.10. Evolución de la turbidez a lo largo del tiempo del experimento de las columnas: a) flujo discontinuo y b) flujo continuo.	62
Figura 5.11. Evolución de la conductividad y salinidad a los largo del tiempo del experimento de las columnas: a) flujo discontinuo y b) flujo continuo.	63
Figura 5.12. Evolución del NID en la columna de flujo discontinuo.	64
Figura 5.13. Evolución del NID en la columna de flujo continuo.	65
Figura 5.14. Comparación de los box-plots de eliminación de amonio y NID con el TRH de las columnas a) flujo discontinuo y b) flujo continuo.	67
Figura 5.15. Curva de sedimentación del lodo y de la variación de la turbidez.	69
Figura 5.16. Evolución del crecimiento de las plantas durante siete semanas.	70
Figura 6.1. Esquema de los procesos que tiene lugar en cada partícula del fango.	71
Figura 6.2. Esquema del metabolismo de las bacterias $X_H$ , $X_{AMM}$ y $X_{NIT}$	73
Figura 6.3. Cuadro de diálogo de Aquasim donde se define las variables, los procesos y compartimento.	78
Figura 6.4. Ejemplo de definición de una variable tipo lista real, concentración de entrada de $NH_4$ .	79
Figura 6.5. Ejemplo de la edición de un proceso dinámico, crecimiento de las bacterias amonio-oxidantes.	79
Figura 6.6. Cuadro de diálogo donde se especifica las características del compartimento "Biofilm reactor".	80
Figura 6.7. Análisis de sensibilidad en función del $NH_4$ , $NO_2$ y $NO_3$	84
Figura 6.8. Análisis de sensibilidad del modelo.	85
Figura 6.9. Relación de la constante de re-aireación y el número de vaciados en la operación de la columna en flujo discontinuo.	87
Figura 6.10. Evolución temporal de las concentraciones observadas y simuladas de $NH_4$ , $NO_2$ y $NO_3$ .	88

Figura 6.11. Evolución temporal de la concentración observada y simulada de  $\text{PO}_4$ . Adsorción gobernada por: a) equilibrio y b) transferencia de materia. \_\_\_\_\_ 89

Figura 6.12. Evolución temporal de la concentración de  $\text{P-PO}_4$  adsorbida en la superficie del material adsorbente. Adsorción gobernada por: a) equilibrio y b) transferencia de materia. \_\_\_\_\_ 89

Figura 6.13. Representación del crecimiento del biofilm y disminución del volumen útil de la columna. a) Simulación y b) proyección del tiempo de colmatación por aumento del biofilm. \_\_\_\_\_ 90

## 1. INTRODUCCIÓN

El agua hace parte de la integridad del entorno natural y es determinante en el progreso económico y social de cada población. La presión por las altas demandas, que cada vez se va incrementando como resultado del crecimiento de las ciudades que a su vez conllevan a la expansión agrícola e industrial, hace que este recurso esté menos ofertado. Por tal motivo se requiere una gestión adecuada del recurso hídrico, para asegurar en primera instancia, el suministro de agua y su protección, como también un tratamiento de las aguas residuales.

Según la **Organización de las Naciones Unidas** –ONU- más del 80% de las aguas residuales resultantes de las actividades humanas se vierten en ríos o el mar sin que se eliminen los contaminantes, convirtiéndose en un riesgo para el mantenimiento de los ecosistemas y para la salud pública. En busca de disminuir la contaminación en los cuerpos de agua, la ONU aprobó dentro de los 17 objetivos del Desarrollo Sostenible, el objetivo 6: *garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y el saneamiento para todos*, con ocho (8) metas para el 2030, entre las que se encuentran la **reducción a la mitad del porcentaje de las aguas sin tratar**. Motivo que da lugar a que cada vez sean implementadas nuevas tecnologías en la depuración de las aguas residuales, que sean sostenibles en el tiempo y de bajo costo, como son los humedales artificiales que funcionan bien en pequeñas localidades (< 2000 he), las cuales representan un 74% en España, un 50% en la Comunidad Valenciana (Instituto Nacional de Estadística (INE), 2016) y en otros países de América Latina como Colombia representan un 28%, según el último censo poblacional realizado en este país (Departamento Administrativo Nacional de Estadística (DANE) 2005).

Los humedales artificiales son eficientes en la eliminación tanto de la materia orgánica como de los sólidos suspendidos, sin embargo, tiene limitaciones en la eliminación de nutrientes, especialmente el fósforo (Vymazal, 2007; Vohla et al., 2011). No obstante, se han realizado diversos estudios para evaluar diferentes materiales capaces de adsorber el fósforo y utilizarlos como sustrato principal en los humedales artificiales subsuperficiales (Babatunde et al., 2011b; Vohla et al., 2011; Ramakrishnaiah et al., 2012; Martín et al., 2013a). Entre los materiales estudiados se encuentra los lodos generados en las estaciones de tratamiento de agua potable (ETAP) con alto contenido de aluminio (utilizado en los procesos de coagulación/floculación). Resultados que han demostrado altas eficiencias en la eliminación del fósforo con valores superiores a 70%, logrando su remoción junto con los compuestos orgánicos (Babatunde et al., 2011b).

## 1.1. PROBLEMÁTICAS DE LOS LODOS GENERADOS EN LAS ESTACIONES DE TRATAMIENTO DE AGUA POTABLE (ETAP).

Según Quirós (2008) en el tratamiento del agua superficial para consumo humano, se genera gran cantidad de lodos, que suelen contener arcilla, arena y materia orgánica, junto con otros residuos, que, en tratamientos convencionales pueden ser:

- Residuos en el proceso de coagulación/floculación, generados principalmente en los decantadores y en los filtros.
- Residuos de posibles procesos de ablandamiento.
- Residuos de la eliminación de hierro, manganeso y del empleo de permanganato potásico.
- Residuos de carbón activo (si se utiliza el carbón en polvo en el proceso de potabilización).

En general, cuando se potabiliza el agua superficial por medios físicos químicos, se genera un efluente residual del orden del 5% del volumen total de agua tratada. En España por ejemplo, se produce 120.000 t/año de lodos en más de 200 ETAP de aguas superficiales (Armenter et al., 2003).

Una mala disposición de estos lodos conlleva importantes problemas de contaminación ambiental. Aunque, sean residuos principalmente inorgánicos y considerados residuos no peligrosos según la Orden MAM/304/2002 de la lista de residuos (LER 190902), estos generan una amenaza para el desarrollo sostenible y natural de los ecosistemas receptores.

Se distinguen varias rutas de disposición de estos lodos entre los que prevalecen vertederos, alcantarillado público, relleno de terreno y canteras ya explotadas y en aplicación en suelos para agricultura (Zhao et al., 2009). En la agricultura no son considerados como un buen material óptimo debido a su bajo nivel de nutrientes. En países como Francia la mayoría de los lodos generados en ETAP son aprovechados en diferentes usos, un 52% son utilizados en la construcción civil, diques y compostaje, el 29% son dispuestos al alcantarillado público, 13% a vertederos y un 6% son aplicados en el suelo (Adler, 2002).

Aunque se han hecho estudios para reutilizar los lodos provenientes de ETAP, en la mayoría de los países se sigue considerando como un residuo y son dispuestos en vertederos principalmente, aumentando con ello los costes globales del tratamiento del agua. Por esta razón, en la actualidad es un desafío la búsqueda de una mejora técnica, económica, social y ambientalmente viable para el aprovechamiento y disposición final de los lodos.

Entre los estudios que se han realizado, se destacan:

- Aplicación de lodos de plantas potabilizadoras, para la elaboración de materiales de construcción (Cerón et al., 2007, Ramírez y Durán, 2008; Torres et al., 2012).
- Utilización de lodos de potabilizadoras con altas concentraciones de aluminio como sustrato principal en humedales artificiales para el tratamiento secundario de aguas residuales, actuando principalmente, como un medio adsorbente para la eliminación del fósforo (Yang et al., 2006; Razali et al., 2009; Babatunde et al., 2009; Navarro, 2014 y Nawar et al., 2015).
- Producción de zeolitas de intercambio iónico, para emplearse en el tratamiento de aguas residuales y eliminar los contaminantes, especialmente amonio y metales pesados, dada las características similares a las zeolitas naturales (Ayala, et al., 2014).
- Recuperación de aluminio de los lodos aluminosos del proceso de sedimentación de plantas convencionales de potabilización, adicionando  $H_2SO_4$  (Villegas et al., 2005; Gutiérrez et al., 2014).
- Reutilización de los lodos de ETAP como ayudante del proceso de coagulación/floculación de lixiviados generados en vertederos (Gallo y Uribe, 2003).

## 1.2. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR NUTRIENTES.

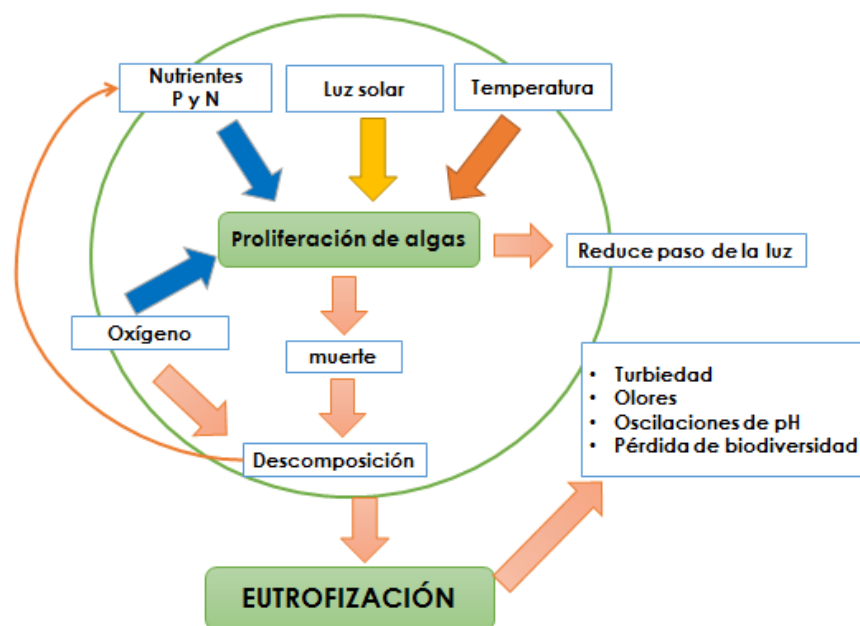
Entre los nutrientes como fuente principal de contaminación en los cuerpos de agua se encuentran el fósforo y el nitrógeno. Estos nutrientes son necesarios para el desarrollo de las plantas y de los microorganismos y un factor limitante para su productividad. Una medida relativa de las necesidades de los ecosistemas es la relación molar media C: N: P en la biomasa de 106:16:1 o 41:7:1 (Kadlec y Wallace, 2008), de forma que si hay una proporción mayor de N:P en el agua, ésta puede tener efectos profundos sobre la estructura del medio.

Una alta concentración de fósforo en el agua junto con elevadas concentraciones de nitrógeno en forma de fosfatos y nitratos respectivamente, provoca problemas de **eutrofización**. La eutrofización se define según la Directiva 91/271/CEE como el *“aumento de nutrientes en el agua, especialmente de los compuestos de nitrógeno y fósforo, que provoca un crecimiento acelerado de algas y especies vegetales superiores, con el resultado de trastorno no deseados en el equilibrio entre organismos”*.

Algunos de los cambios importantes en los cuerpos de agua por la eutrofización que describen algunos autores (Martín y Marzal, 1999, Afridi, 2008, entre otros) son:

- Proliferación de algas que recubren la superficie del agua, impidiendo el paso de la luz solar.
- Aumento de la turbidez, dado que el agua toma un color verde.
- Variación de oxígeno disuelto. En masas de agua con estratificación térmica, el oxígeno varía con la profundidad, es decir, en la parte superior (epilimnion), se genera gran cantidad de oxígeno, por efecto de la luz y la fotosíntesis y la parte profunda (hipolimnion) donde no llega la luz predomina el consumo de oxígeno por degradación de la materia orgánica. Además durante la noche también disminuye el oxígeno por respiración, dando lugar a periodos de anoxia.
- Incremento del pH
- Aparición de compuestos tóxicos ( $\text{NH}_3$  y  $\text{SH}_2$ ) y algas productoras de toxinas.
- Pérdida de biodiversidad, al predominar unos pocos grupos de fitoplancton como las diatomeas y cianofíceas. Además de la desaparición de vegetación sumergida.
- Acumulación de nutrientes y de materia orgánica en el fondo del cuerpo de agua.
- Problemas de olor y sabor en sistemas de abastecimiento de agua.

La **Figura 1.1** se muestra de manera resumida los efectos que tiene el proceso de eutrofización en un cuerpo de agua.



**Figura 1.1.** Efectos de la eutrofización en un cuerpo de agua

Fuente: Adaptado de Afridi, 2008

El estado de eutrofización de las aguas, según Janus y Vollenwelder (1982), se determina a partir de variables fáciles de medir como la cantidad de fitoplancton, expresado en cantidad de pigmento fotosintético por unidad de volumen (clorofila *a*) y el fósforo total (**Tabla 1.1**).

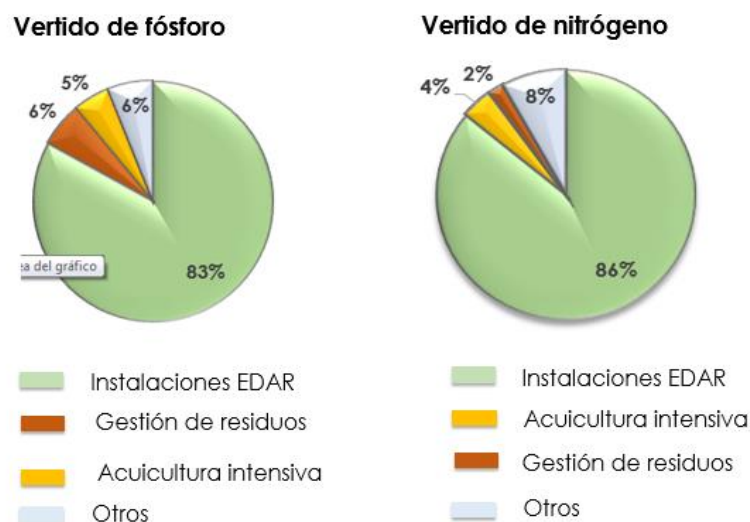
**Tabla 1.1.** Valores límites de clasificación trófica

Categoría trófica	Fósforo total (mg/m <sup>3</sup> )	Clorofila máxima (mg/m <sup>3</sup> )
<b>Ultraoligotrófico</b>	< 2.5	< 2.5
<b>Oligotrófico</b>	2.5 -8.0	< 8
<b>Mesotrófico</b>	8.0 - 25	8 – 25
<b>Eutrófico</b>	25 -80	25 – 75
<b>Hipertrófico</b>	>80	> 75

**Fuente:** Tomado y modificado de Janus y Vollenwelder, 1982.

El fósforo y el nitrógeno como contaminante en las aguas superficiales provienen del empleo de fertilizantes en la agricultura, de actividades como la ganadería o la industria, de procesos naturales y de los vertidos de aguas residuales urbanas. De esta última se suele presentar cargas elevadas de fósforo y nitrógeno, con valores típicos entre 1-3 g P/he.d y 2-15 g N/he.d respectivamente (Ferrer y Seco, 2007).

Sin embargo, la principal fuente de contaminación por fósforo y nitrógeno, son los vertidos de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). Se estima que éstas contribuyen con un 60-80% del fósforo en las aguas superficiales (Postnote 477, 2014). No obstante, depende del tratamiento de las aguas y de la densidad poblacional. En el caso de España en el 2015, según el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTRE), se reportó un vertido de fósforo del 83% (4.731,510 t/año) y de nitrógeno total un 86% (52.297,129 t/año) por Instalaciones de tratamientos de aguas urbanas y el porcentaje restante es debido a la gestión de residuos, a la acuicultura intensiva y otros, como se muestran en la figura **Figura 1.2**.

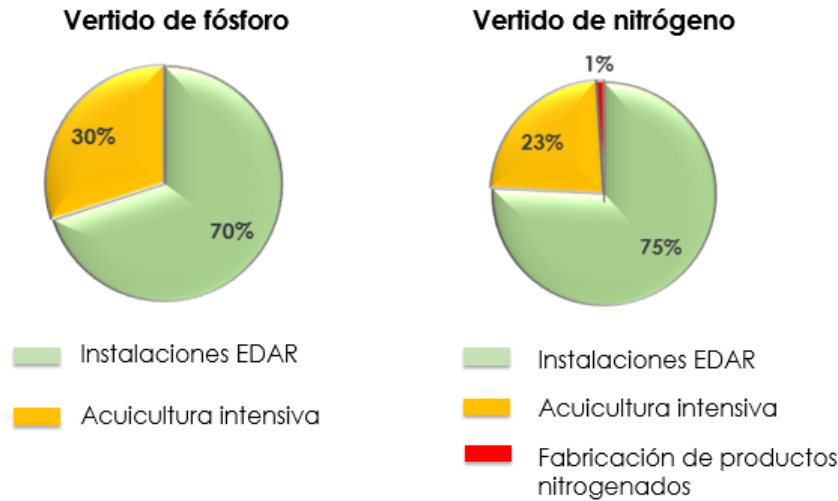


**Figura 1.2.** Fuentes de vertidos de nitrógeno y fósforo en España para el 2015.

**Fuente:** Registro PRTRE.



En la Comunidad Valenciana en el mismo año se reportó un vertido de fósforo del 70% (450,012 t/año) y de nitrógeno del 75% (5 540,625 t/año) procedentes de EDAR, como se muestra en la **Figura 1.3**.



**Figura 1.3.** Fuentes de vertidos de fósforo y nitrógeno en la Comunidad Valenciana para el 2015.

**Fuente:** Registro PRTRE.

### 1.3. MARCO NORMATIVO

La calidad de la masas naturales de agua en Europa está regulada por la **Directiva Marco del Agua 2000/60/CE**, del 23 de octubre de 2000. Su objetivo principal es conseguir el buen estado de todas las masas de agua, mediante la implementación de medidas para reducir vertidos de sustancias prioritarias, eliminar vertidos de sustancias peligrosas, reducir la contaminación de las aguas subterráneas, entre otras medidas.

La **Directiva 91/271/CEE**, establece las medidas necesarias para garantizar que las aguas residuales urbanas reciban un tratamiento adecuado antes de su vertido. Estos tratamientos serán más o menos rigurosos según se efectúen en zonas calificadas como sensibles, menos sensibles o normales, considerándose como zona sensible aquellos cuerpos de agua eutrofizados o que tienen tendencias a serlo en un futuro.

Los criterios para determinar si una zona es sensible o menos sensibles, según la directiva 91/271/CE son:

- **Zonas sensibles**
  - 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.
  - a) Zonas en las que sea necesario un tratamiento adicional para cumplir las directivas del Consejo.
- o **Zonas menos sensibles**

Se consideran zonas menos sensibles cuando el vertido de aguas residuales no tiene efectos negativos sobre el medio ambiente, ya sea por su morfología, hidrología o condiciones hidráulicas específicas.

La directiva establece, además de las concentraciones límite de los vertidos de fósforo y nitrógeno total en zonas sensibles propensas a eutrofización, un porcentaje mínimo de reducción (**Tabla 1.2**). Según la situación local, se podrán aplicar uno o los dos parámetros establecidos.

**Tabla 1.2.** Requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas realizados en zonas sensibles propensas a eutrofización.

Parámetro	Concentración	Porcentaje mínimo de reducción
<b>Fósforo total</b>	2 mg P/l (de 10.000 a 100.000 eh). 1 mg P/l (más de 100.000 eh)	80
<b>Nitrógeno total</b>	15 mg N/l (de 10.000 a 100.000 eh) 10 mg N/l (más de 100.000 eh)	70 - 80

**Fuente:** Directiva 91/271/CE, modificada por la Directiva 98/15/CE.

En el territorio español incorporaron los preceptos de la Directiva 91/217/CEE mediante el **Real Decreto 509/1996**, por medio del cual se establecen las normas aplicables a tratamiento de las aguas residuales urbanas, de desarrollo del Real Decreto Ley 11/1995. Además de establecerse los límites de vertido mediante parámetros estándar de DBO<sub>5</sub>, DQO, SST (**Tabla 1.3**) y los específicos relacionados con la eutrofización (nitrógeno y fósforo) para zonas sensibles. Sin embargo, el límite de vertido de los SST para poblaciones entre 2000 – 10000 he es menos restrictiva (60 mg SST/l), que para poblaciones mayor de 10000 he, que estable como límite de vertido 35 mg SST/l.

**Tabla 1.3.** Requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas

Parámetro	Concentración	Porcentaje mínimo de reducción
<b>DBO<sub>5</sub> (a 20 °C sin nitrificación)</b>	25 mg/L O <sub>2</sub>	40

Parámetro	Concentración	Porcentaje mínimo de reducción
<b>DQO</b>	125 mg/L O <sub>2</sub>	75%
<b>Total sólidos suspendidos</b>	60 mg/L (2.000 a 10.000 h-e) 35 mg/L (> 10.000 h-e)	70% 90%

Fuente: Directiva 91/271/CE, modificada por la Directiva 98/15/CE.

En general, los requisitos de vertido de las aguas residuales urbanas son diferentes dependiendo de cada zona, por lo que cada país construye sus normas y serán menos o más restrictivas en función de las características del agua o suelo receptor. En Estados Unidos, por ejemplo, no se tiene un valor máximo permisible de vertido de nutrientes a nivel nacional. Sin embargo, dependiendo de las características del cuerpo de agua receptor, especialmente aquellas zonas sensibles a la eutrofización se establecen límites de vertido.

En América latina, como en el caso de Colombia tampoco se establecen concentraciones máximas permisibles de vertimiento de nitrógeno y fósforo a los cuerpos de aguas superficiales. Sin embargo, se debe reportar a la autoridad ambiental un análisis de estos contaminantes, para un seguimiento y evaluación de la calidad del cuerpo de agua (Resolución 631 de 2015).

Otro aspecto importante, en cuanto a calidad de agua se refiere, es la reutilización del agua depurada, la cual está regulada en España mediante el **Decreto Real 1620/2007**, entendiéndose como aguas depuradas aquellas que han sido sometidas a un proceso de tratamiento que permita adecuar su calidad a la normativa de vertidos aplicable. Entre los usos permitidos se encuentran:

- Usos urbanos: Riego de jardines privados, descarga de aparatos sanitarios, baldeo de calles, sistemas contra incendios, lavado industrial de vehículos.
- Usos agrícolas.
- Usos industriales: Aguas de proceso y limpieza.
- Usos recreativos: Riego de campos de golf, estanques y caudales circulantes ornamentales sin acceso del público al agua.
- Usos ambientales: Recarga de acuíferos, riego de bosques, mantenimiento de humedales, caudales mínimos y similares.

Entre los criterios de calidad exigidos para la reutilización de aguas depuradas, se encuentra la concentración de nutrientes (nitrógeno y fósforo), para algunas actividades entre los usos recreativos y ambientales (**Tabla 1.4**).

**Tabla 1.4.** Concentración máxima de nutrientes (nitrógeno y fósforo) para la reutilización de las aguas depuradas.

Usos de agua prevista	Valor máximo admisible (otros criterios)
<b>4. Usos recreativos</b>	
Calidad 4.2	2 mg P/l (agua estancada)

Usos de agua prevista	Valor máximo admisible (otros criterios)
a) Estanques, masa de agua y caudales circulantes ornamentales, en los que está impedido el acceso del público al agua.	
<b>5. Usos ambientales</b>	
Calidad 5.1	
a) Recarga de acuíferos por percolación localizada a través del terreno	Nr: 10 mg N/l NO <sub>3</sub> : 25 mg N/l
b) Recarga de acuíferos por inyección directa	

Fuente: Decreto Real 1620/2007

Por otro lado, la **Directiva 86/278/CEE** regula la utilización de los lodos de depuradora en agricultura, estableciendo unos límites de concentración de metales pesados, como se indican en la **Tabla 1.5**, de modo que se eviten efectos nocivos en los suelos, en la vegetación, en los animales y en el ser humano al mismo tiempo que se estimula la utilización correcta de los lodos. Sin embargo, el aluminio no presenta un límite máximo permisible destinados a utilización en la agricultura en esta norma. La Directiva 86/278/CEE se transpone en España mediante el **Real Decreto 1310/1990**.

**Tabla 1.5.** Valores límite concentración de metales pesados en los lodos destinados a su utilización en agricultura.

Parámetros	Valores límite (mg/Kg)
<b>pH del suelo</b>	6 y 7
<b>Cadmio</b>	20 a 40
<b>Cobre</b>	1 000 a 1 750
<b>Níquel</b>	300 a 400
<b>Plomo</b>	750 a 1 200
<b>Zinc</b>	2 500 a 4 000
<b>Mercurio</b>	16 a 25

Fuente: Anexo I B de la Directiva 86/278/CEE.

En la calidad de las aguas para consumo humano el aluminio tiene un valor máximo aceptable de 0.2 mg/l (**Real Decreto 140/2003**), por el riesgo de toxicidad que tiene este elemento. No obstante, en vertidos líquidos industriales al sistema integrado de saneamiento, la concentración del aluminio en España varía entre provincias, por ejemplo, para Madrid es de 20 mg/l, (Ley 10/1993), regulando de esta manera los vertidos líquidos industriales, con el fin de proteger las instalaciones de saneamiento, los recursos hidráulicos, el medio ambiente y la salud de las personas. En la Comunidad Valenciana la concentración media diaria máxima permisible de aluminio en un vertido es de 10 mg/l y la concentración instantánea máxima es de 20 mg/l según lo establecido en la ordenanza de vertidos de la entidad de saneamiento ambiental (EPSAR).

## 2. OBJETIVOS

Este trabajo tiene como objetivo principal determinar la capacidad de adsorción del fósforo de los fangos generados en la ETAP La Presa en Manises (Valencia, España) y evaluar su aplicabilidad en humedales artificiales de flujo subsuperficial. La finalidad es mejorar la eliminación de fósforo de las aguas residuales urbanas tratadas previamente hasta un nivel al menos secundario. De esta manera se obtendría un efluente de mejor calidad, con bajas concentraciones de fósforo y otros contaminantes. La importancia de este tratamiento radica en que dicho efluente ya podría ser utilizado en usos donde se precisen bajas concentraciones de nutrientes, ya sea en zonas sensibles a la eutrofización o en usos ambientales y recreativos.

Las tareas a realizar para alcanzar dicho objetivo son las siguientes:

- Caracterización del agua residual del efluente del sistema de tratamiento de la EDAR de Carrícola.
- Tratamiento mecánico de las muestras para obtener cuatro granulometrías diferentes.
- Ensayos tipo "batch" para obtener las isothermas de adsorción y así determinar la capacidad máxima de adsorción de fósforo para cada una de las granulometrías preparadas.
- Ensayos de adsorción de fósforo en columnas con régimen continuo e intermitente, para evaluar su aplicabilidad en los humedales artificiales, con la granulometría óptima.
- Determinación de la conductividad hidráulica que tiene el fango con la granulometría óptima, para evaluar si requiere ser mezclado con otros materiales que permitan mejorar su capacidad de infiltración.
- Estimación de posibles materiales y mezclas para mejorar la permeabilidad en el caso de que no sea adecuada.
- Evaluación de la posible desorción de sustancias presentes en el fango, en el proceso experimental. En particular se analizará la desorción del aluminio por su alta concentración en los lodos, dado el riesgo de toxicidad que tiene este elemento en la salud humana y en el medio ambiente.
- Ensayo de plantaciones con carrizo común, para evaluar su crecimiento sobre el sustrato final seleccionado.
- Desarrollo de un modelo matemático, para conocer y cuantificar los procesos que tienen lugar en los ensayos en columna.

Así mismo, se realizará un ensayo para evaluar la posibilidad de uso del fango en su aplicación directa en el tratamiento físico - químico del agua residual en una EDAR, con la finalidad de eliminar fósforo.

### 3. MARCO TEÓRICO

#### 3.1. CICLO DEL FÓSFORO Y DEL NITRÓGENO

##### 3.1.1. Fósforo

El fósforo se encuentra en el agua en forma orgánica e inorgánica. La proporción de cada forma depende de las características de agua a tratar, éstas a su vez se hallan en forma suspendida y soluble, según queden o no retenidas en un filtro de 0.45 µm de diámetro de poro respectivamente, como se indica en la **Tabla 3.1**.

**Tabla 3.1.** Clasificación de la fracciones del fósforo total

	Fósforo soluble	Fósforo suspendido
Orgánico	El <b>fósforo orgánico disuelto</b> son pequeñas partículas coloidales que se mineralizan fácilmente transformándose a fósforo inorgánico.	El <b>fósforo orgánico suspendido</b> está en la materia orgánica y en las moléculas de la biomasa. Forma parte de los ácidos nucleicos (ADN y ARN) y de las fosfoproteínas.
Inorgánico	El <b>fósforo inorgánico disuelto</b> , considerado también fósforo soluble reactivo, es biodisponible para las plantas y el fitoplancton, se encuentra en forma de fosfatos (ortofosfatos) y polifosfatos. Este último, en solución acuosa se hidroliza y pasa a ortofosfatos.	El <b>fósforo inorgánico suspendido</b> es la fracción del fósforo inorgánico adsorbido a las partículas.

**Fuente:** Modificado de Reddy et al., 1999.

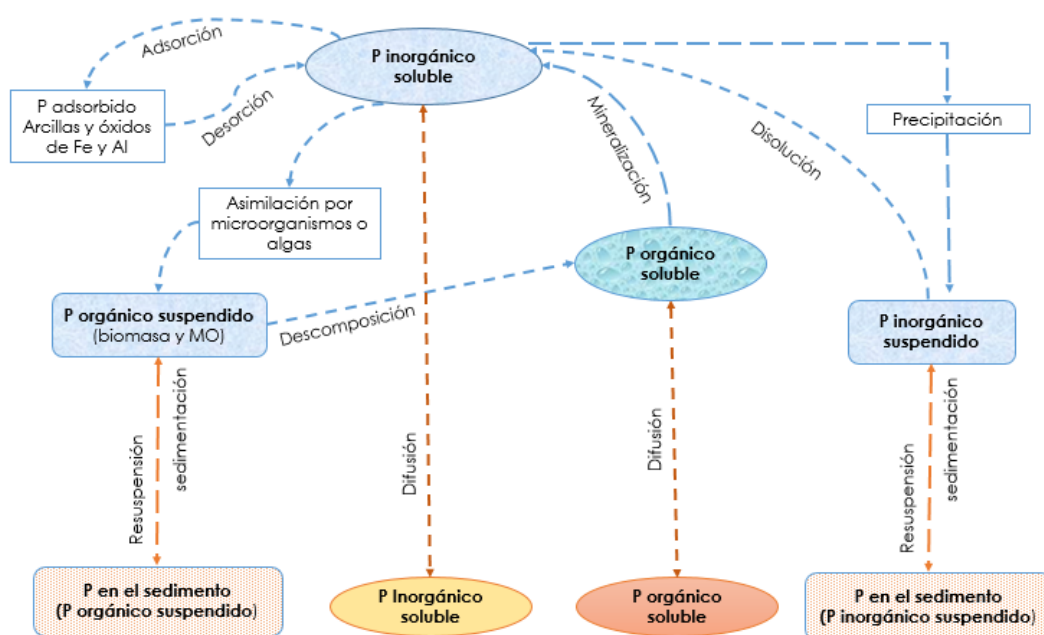
El proceso del ciclo de fósforo implica la mineralización, asimilación, precipitación, adsorción-desorción y sedimentación.

- **Mineralización:** El fósforo orgánico soluble se mineraliza en ortofosfatos, mediante el catabolismo de los microorganismos.
- **Asimilación:** Los microorganismos y la vegetación asimilan la fracción inorgánica soluble, pasando a formar parte de la materia orgánica particulada.
- **Precipitación:** La solubilidad del fósforo está controlada por el pH del medio acuático y por la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ . A pH elevados se produce la precipitación de fosfatos, sin embargo, cuando el pH disminuye se produce la disolución haciendo que el fosfato vuelva a la fase líquida.
- **Adsorción:** El fósforo inorgánico soluble se adhiere sobre la superficie de sólidos suspendidos como las arcillas y óxidos de hierro, de calcio o de aluminio. De modo que para unas condiciones dadas de concentración de fósforo y de sólidos suspendidos se alcanzan unas concentraciones de equilibrio tanto en

la columna de agua como en los sólidos. Si la concentración de fósforo en la fase líquida es inferior a la concentración de equilibrio del fósforo, se produce la desorción.

- o **Sedimentación:** El fósforo orgánico y el fósforo adsorbido a los sólidos suspendidos se depositan en el fondo del cuerpo de agua. El fósforo es resuspendido del sedimento a la columna de agua cuando ocurre alguna turbulencia. Además, existe difusión del fósforo soluble entre la columna de agua y la fase líquida contenida en el agua intersticial de los sedimentos.

En la **Figura 3.1**, se muestra los procesos que implica el ciclo del fósforo en un cuerpo de agua.



**Figura 3.1.** Ciclo del fósforo en un cuerpo de agua  
Fuente: Tomado y modificado de Reddy et al., 1999.

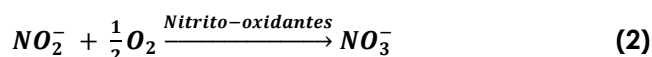
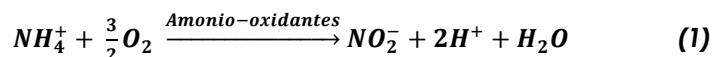
### 3.1.2. Nitrógeno

El nitrógeno se encuentra en distintos estados. En forma inorgánica (nitrógeno amoniacal, nitrito y nitrato), en forma orgánica (constituyendo parte de proteínas de organismos y de vegetación) y en forma de gas disuelto. La presencia de una u otra forma de nitrógeno depende de las condiciones del medio y de la presencia de microorganismos capaces de inducir la transformación de un estado a otro. El nitrógeno en las aguas residuales urbanas se encuentra básicamente como nitrógeno orgánico y amoniacal (Cano, 2003).

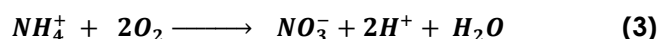
Los mecanismos de eliminación del nitrógeno implican la mineralización, nitrificación y desnitrificación. El nitrógeno orgánico es **mineralizado** a nitrógeno amoniacal por el catabolismo de los microorganismos.



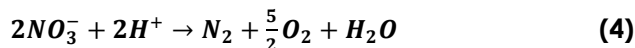
En el proceso de **nitrificación**, el nitrógeno amoniacal es transformado a nitrito por acción de las bacterias amonio-oxidantes, obteniendo la energía necesaria de la oxidación del amonio (**reacción 1**) y luego el nitrito pasa a nitrato por las bacterias nitrito-oxidantes (**reacción 2**). En el proceso de nitrificación se consume oxígeno.



El proceso de nitrificación global está representado por la reacción (3)



Por último, en el proceso de **desnitrificación**, el nitrato es transformado a nitrógeno gas (N<sub>2</sub>) (**reacción 4**), este proceso es llevado a cabo por las bacterias heterótrofas facultativas, bajo condiciones anóxicas, es decir, ausencia de oxígeno disuelto y presencia de nitrato como aceptor de electrones.



## 3.2. TRATAMIENTOS DE AGUA RESIDUAL, PARA LA REMOCIÓN DE NUTRIENTES

### 3.2.1. Eliminación de fósforo

La eliminación del fósforo del agua residual, consiste en convertir los iones disueltos a una fracción sólida, ya sea mediante una sal insoluble, en un proceso de coagulación/floculación, mediante la toma de bacterias en un proceso biológico y/o a través de plantas y el sustrato en humedales. Posteriormente el fósforo es removido con la purga de los lodos, para disponerlos adecuadamente o aprovecharlos.

Los procesos más utilizados para eliminar el fósforo del agua residual son:

#### 3.2.1.1. Eliminación de fósforo por precipitación química

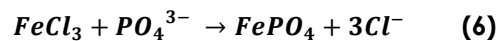
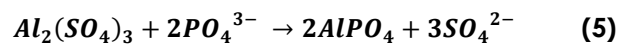
La eliminación del fósforo en forma de fosfato por precipitación química se realiza comúnmente con iones metálicos de hierro, aluminio y calcio. Se utiliza uno u otro dependiendo de los requisitos de vertido, del pH del agua residual y de los costes de los reactivos. El fósforo con las sales forma complejos insolubles que luego se precipitan y son removidos junto con el lodo por sedimentación, sin embargo, esto

genera gran cantidad de fangos que luego deben ser tratados, para que sean aprovechados como fertilizantes en la agricultura.

Existen algunos factores que afectan la efectividad de la precipitación, como por ejemplo la fuerza iónica, efecto del ión común, pH, acomplejamiento y temperatura (Ferrer y Seco, 2005). La fuerza iónica aumenta la solubilidad. El ión común aumenta también su solubilidad, pero tras el tratamiento de precipitación. La formación de complejos por la presencia de  $\text{CN}^-$  interfiere en el proceso de precipitación. El aumento de la temperatura aumenta la solubilidad.

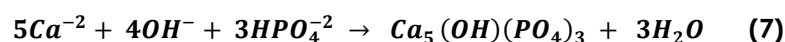
Las reacciones para los precipitados del fosfato son:

- **Precipitación con hierro y aluminio:** Las reacciones más comunes que describen la precipitación del fósforo con hierro y aluminio son:



Para favorecer la precipitación de fósforo con aluminio se recomienda un pH de 6, mientras que con hierro es un poco más ácido (pH = 5). Con respecto a la producción de fangos se aumenta en un 20 a 30 % usando sal de Al y con Fe un 45% o más.

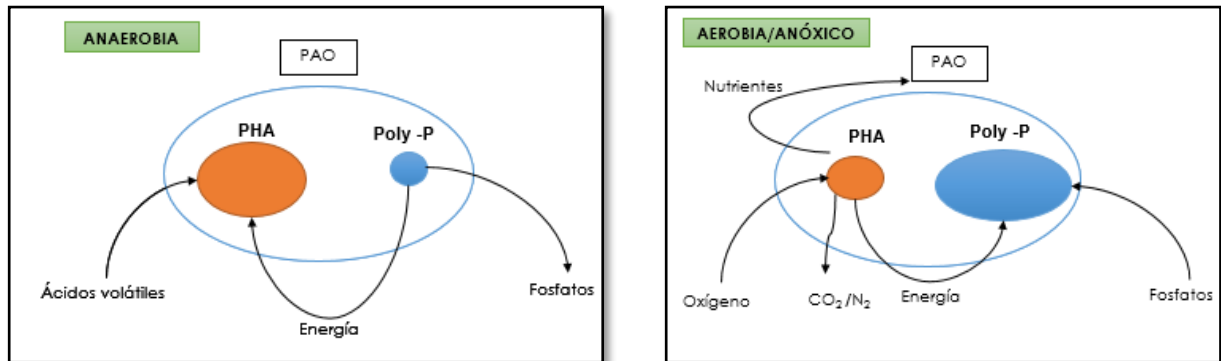
- **Precipitación con calcio:** Se utiliza en grandes cantidades y a veces suele combinarse con sulfato de aluminio para potenciar la floculación. El pH juega un papel importante, dado que a mayor pH se mejora la floculación, normalmente mayor que 11. Por lo tanto, la cantidad de cal a añadir al agua residual viene dada por la alcalinidad y no por la cantidad estequiométrica necesaria. Se estima, que la cal requerida para precipitar el fósforo en aguas residuales es de 1.4 a 1.5 veces el total de alcalinidad expresado como  $\text{CaCO}_3$  (Metcalf y Eddy, 2003). La precipitación con calcio genera de dos a tres veces más masa que con sales de hierro y aluminio. El precipitado que se forma es hidroxiapatita, que resulta de la siguiente reacción:



### 3.2.1.2. Eliminación biológica de fósforo

La eliminación del fósforo en los tratamientos convencionales de agua residual, está relacionada con la síntesis bacteriana, como nutriente para su crecimiento. La eliminación de fósforo por la asimilación de los microorganismos no es muy significativa (0.017 g P/g DQO de biomasa producida) (Ferrer y Seco, 2007). Sin

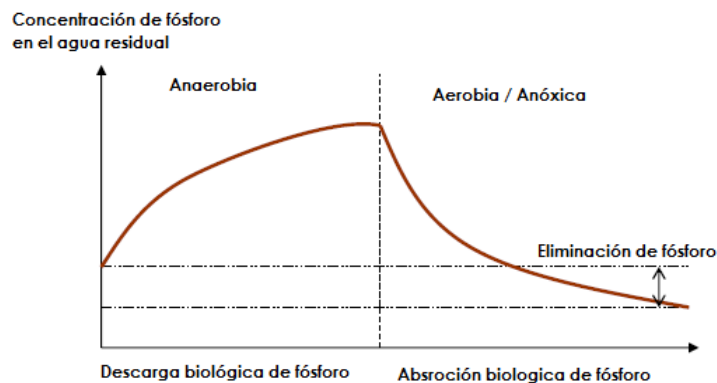
embargo, bajo ciertas condiciones de operación (condiciones anaerobias y aerobias de manera consecutiva), se desarrollan las bacterias acumuladoras de polifosfatos (PAOs), capaces de almacenar intracelularmente el fósforo (**Figura 3.2**).



**Figura 3.2.** Metabolismo de las bacterias acumuladoras de polifosfatos (PAOs)  
**Fuente:** Tomado y modificado de Díaz, 2014.

En condiciones anaerobias y en ausencia de nitratos, las PAOs almacenan los ácidos grasos volátiles en forma de polihidroxicanoatos (PHA). La energía que utilizan para su almacenamiento proviene de la hidrólisis de los polifosfatos y como consecuencia se libera fosfatos (**Figura 3.3**).

En condiciones aerobias y/o anóxicas, las bacterias PAO utilizan el PHA como fuente de carbono y como energía para el crecimiento celular, liberando CO<sub>2</sub> en condiciones aerobias y N<sub>2</sub> en condiciones anóxicas. Además, en estas condiciones se reincorporan nuevamente a la célula los polifosfatos. De esta manera se obtienen reservas de energía para la etapa anaerobia.



**Figura 3.3.** Variación de la concentración del fósforo en el agua residual por efecto de las PAOs  
**Fuente:** Adaptada de Ferrer y Seco, 2007

Finalmente, se retira el fango, rico en polifosfatos, tras la etapa aerobia, permitiendo la recuperación del fósforo en forma de estruvita (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O).

### 3.2.1.3. Eliminación de fósforo mediante Humedales Artificiales

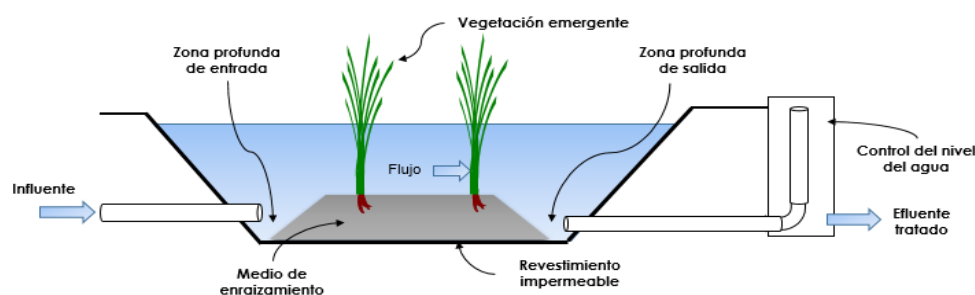
Los humedales artificiales son sistemas de tratamiento de agua residual urbana no convencionales, los cuales simulan una zona de transición entre el ambiente terrestre y el acuático y son construidos para el tratamiento de aguas residuales bajo condiciones controladas de ubicación, dimensionamiento y capacidad de tratamiento (Gerba et al, 1999). Este tipo de tratamientos constituyen una tecnología efectiva y segura para el tratamiento y recirculación del agua si se los mantiene y operan adecuadamente (Miranda, 2000).

Los humedales artificiales presentan ciertas ventajas frente a los procesos convencionales entre los que se destacan el bajo costo de instalación y mantenimiento, la generación de hábitats y ecosistemas. Es una opción viable para el tratamiento de las aguas residuales tanto de tipo municipal como industrial si son diseñados con este fin. Este tipo de sistemas funcionan bien para pequeñas localidades (< 2000 he) que no se tenga limitación de espacio, porque requieren de una elevada superficie por persona equivalente (2.5 - 5.0 m<sup>2</sup>/he) (Salas et al., 2007).

En función del diseño y la operación de los humedales artificiales se clasifican en humedales superficiales y subsuperficiales y este último se clasifica a su vez en horizontal y en vertical, según la dirección del flujo:

- **Humedales de flujo superficial**

En este tipo de humedales, el agua ingresa de forma continua y la eliminación de los contaminantes del agua se efectúa por los microorganismos que se encuentran fijados en lecho, en los tallos y raíces de la vegetación emergente. Una aplicación típica de un humedal artificial de flujo superficial se muestra en la **Figura 3.4**.



**Figura 3.4.** Humedal artificial de flujo superficial

**Fuente:** Tomado y modificado de Kadlec y Wallace, 2008.

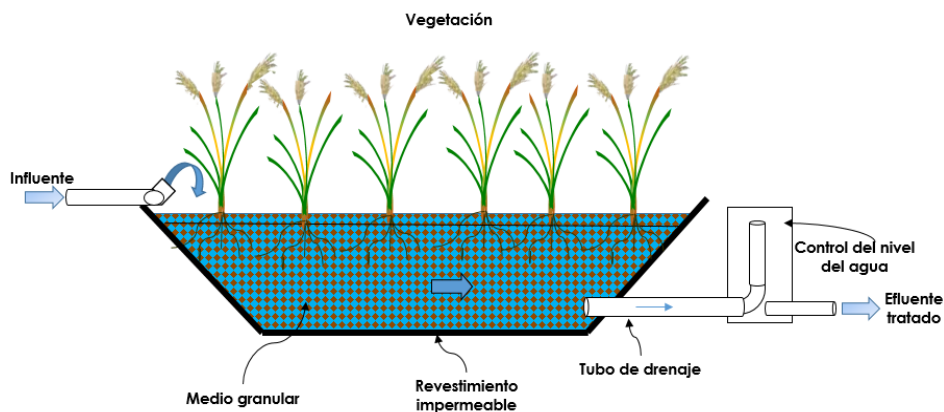
- **Humedales de flujo subsuperficial**

En los humedales de flujo subsuperficial, el agua circula a través de un sustrato poroso, en el cual se fija la vegetación (habitualmente carrizo) y sus raíces están en contacto

con el agua. Presentando una mayor remoción de los contaminantes, por ser mayor el área de contacto con el sustrato y el sistema radicular de la vegetación.

Según la dirección en la que circula el agua se clasifican en horizontal y vertical:

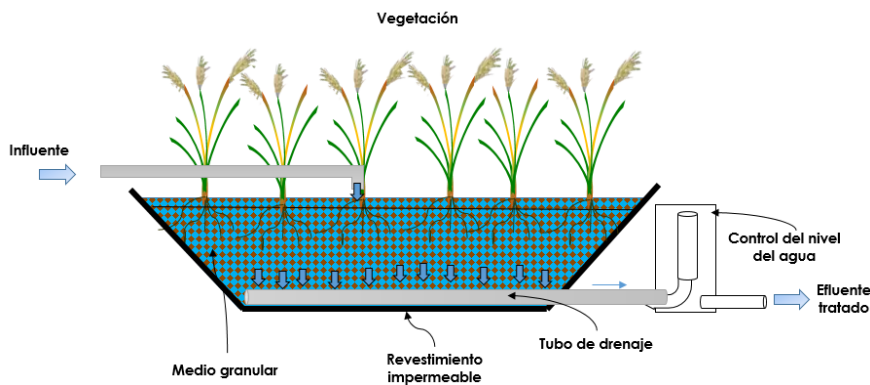
- **Horizontal:** El agua que ingresa a este tipo de sistemas es continúa por un extremo del humedal y es recogida por un tubo de drenaje en la parte inferior del mismo (**Figura 3.5**).



**Figura 3.5.** Humedal artificial subsuperficial de flujo horizontal

**Fuente:** Tomado y modificado de Samsó, 2014.

- **Vertical:** El agua que ingresa a este tipo de humedales, es intermitente y fluye de manera descendente, atravesando todo el lecho filtrante y es recogida en el fondo del humedal mediante una red de drenaje (**Figura 3.6**).



**Figura 3.6.** Humedal artificial subsuperficial de flujo Vertical

**Fuente:** Tomado y modificado de Samsó, 2014.

La eliminación de fósforo total en los humedales artificiales varía entre 40 y 60% dependiendo de la carga de entrada y del tipo de humedal (Vymazal, 2007). El fósforo es eliminado principalmente por la adsorción y la asimilación de la vegetación y los microorganismos. Sin embargo, la adsorción y el almacenamiento en la biomasa son procesos saturables, por lo que no puede contribuir a una remoción sostenible a largo plazo (Dunne y Reddy, 2005). Además de estos también existen procesos secundarios como la sedimentación de partículas que permite eliminar un gran

porcentaje de fósforo, cuando dichas aguas contienen cantidades significativas de sólidos en suspensión (Kadlec y Wallace, 2008).

#### ❖ **Eliminación de fósforo por microorganismo y vegetación**

La comunidad microbiana (bacterias, hongos, microinvertebrados, etc) en los humedales artificiales desempeña un papel importante en el metabolismo de todo el ecosistema. Los microorganismos toman parte del fósforo inorgánico que es utilizado como nutriente, sin embargo, como el ciclo de vida es corto se retorna nuevamente al agua en fósforo orgánico disuelto y en fósforo suspendido. Kadlec y Wallace, (2008), basados en Richardson (1985) estiman que la proporción de toma de fósforo por las plantas y los microorganismos es aproximadamente del 50%, considerándose, además, que la primera línea de interacción con el fósforo que ingresa a un humedal son los microorganismos y no las macrófitas.

En relación a la vegetación, el fósforo es absorbido por las raíces de la planta, pero estas cantidades suelen ser muy bajas, incluso menores que en la actividad microbiana, se estima que la eliminación del fósforo por las plantas (carrizo, eneas y lirios) en los humedales artificiales se encuentra entre 1.2 y 2.1 g P/Kg m.s, lo que da un ratio de 3.5 g P/m<sup>2</sup>año para una densidad en promedio de 7.8 g/m<sup>2</sup> de biomasa (Hernández et al., 2016).

En general, la retirada de nutrientes por parte de las plantas representa una pequeña parte de la masa eliminada en los humedales artificiales destinados a tratamiento de aguas residuales (Vymazal, 2007). No obstante, en los casos en los que el influente presenta bajas concentraciones de nutrientes y por tanto la carga másica superficial que recibe el humedal es baja, el papel de las plantas en cuanto a eliminación de nutrientes adquiere una mayor importancia, alcanzado valores del 20% de la masa eliminada en el sistema, o incluso superiores (Martín et al., 2013b). La absorción de fósforo suele ser más alta al comienzo de la temporada de crecimiento de la planta. Sin embargo, el fósforo es liberado al ecosistema después de su descomposición, siendo necesario siegas periódicas para una remoción neta de fósforo.

#### ❖ **Eliminación de fósforo por adsorción**

La capacidad de adsorción del fósforo en humedales artificiales depende del tipo de sustrato y su contenido de Al, Fe o Ca (Vymazal, 2007). La eliminación por adsorción es limitada, puesto que el suelo se satura de fósforo y no remueve más aunque haya un aumento de la concentración de fósforo el agua.

### **3.2.2. Eliminación de nitrógeno**

El nitrógeno es necesario para el desarrollo de los microorganismos, éstos lo utilizan como nutriente para sintetizar su tejido celular. Por tanto, en un sistema biológico

convencional se elimina cierta cantidad, pero no la suficiente para cumplir límites de vertido en zonas sensibles, por lo que es necesario combinar etapas aerobias y anóxicas para que se den los procesos de nitrificación y desnitrificación.

En el proceso de nitrificación es necesario mantener unas condiciones ambientales adecuadas para que se desarrollen las bacterias autótrofas nitrificantes (conjunto de bacterias amonio-oxidantes y nitrito-oxidantes). Los factores ambientales que en mayor medida pueden afectar la nitrificación son la temperatura (afecta el metabolismo de los microorganismos, a mayor temperatura mayor velocidad de crecimiento), pH (intervalo adecuado entre 7 y 9), concentración de amonio y nitrito, concentración de oxígeno disuelto, tiempo de retención celular y presencia de sustancias tóxicas (Ferrer y Seco, 2007).

Para completar la eliminación biológica de nitrógeno es necesario el proceso de desnitrificación, proceso en el cual se transforma el nitrato a nitrógeno gaseoso. El nitrógeno gaseoso pasa a la atmósfera cuando su concentración supera la de saturación. Los factores de mayor influencia en este proceso son la concentración de sustrato orgánico, concentración de oxígeno disuelto (proceso inhibido en presencia de oxígeno), concentración de nitratos, presencia de microorganismos desnitrificantes, temperatura y pH. La temperatura a la cual se alcanzan la máxima velocidad de desnitrificación es de 60 -70 °C (Vymazal, 1995) y el pH óptimo es de 7.5 (Ferrer y Seco, 2007).

Dado que los humedales artificiales presentan limitaciones para eliminar nutrientes (Vymazal, 2007), se suele combinar los sistemas de humedales subsuperficiales de flujo horizontal y vertical para mejor la remoción del nitrógeno de forma progresiva mediante los procesos de nitrificación y desnitrificación.

### 3.3. PROCESOS DE ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso de separación, mediante el cual ciertos compuestos del agua, denominados solutos son retenidos sobre la superficie de un sólido (adsorbente).

Se distinguen tres tipos de adsorción según la afinidad entre el soluto y el absorbente (Ferre y Seco, 2005):

- **Adsorción eléctrica:** Es un proceso de intercambio iónico, en cual determinados iones se concentran a una superficie como resultado de la atracción electrostática por los centros cargados de la superficie.
- **Adsorción debida a las fuerzas de Van der Waals:** Denominado también adsorción física. Es un proceso mediante el cual la molécula adsorbida no

està fija en el centro activo de la superficie, sino que puede moverse libremente en la superficie o dentro de la interfase. Las temperaturas bajas favorecen este tipo de adsorción.

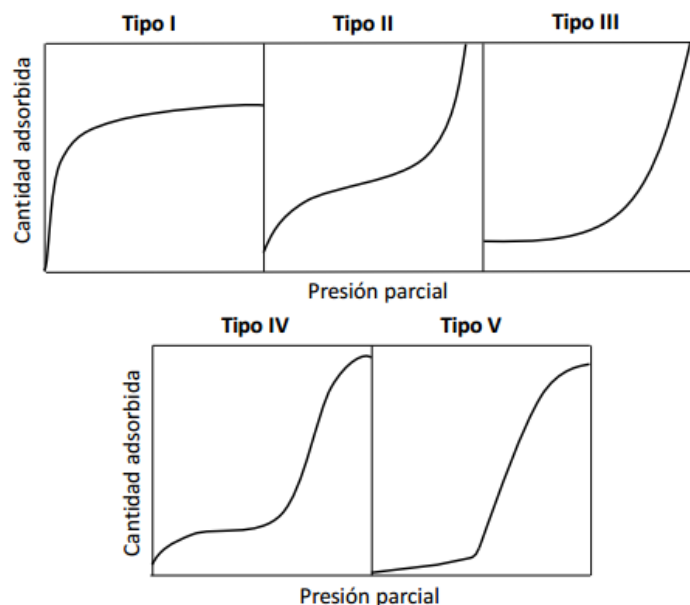
- **Adsorción química:** Es un proceso en donde el soluto forma unos enlaces fuertes con los centros activos del absorbente. Es mucho más lenta que la adsorción física y suele estar favorecida a temperaturas altas.

En general, la adsorción resulta de la combinación de los tres tipos de adsorción y tiene lugar cuando el soluto está en contacto con un material adsorbente.

### 3.3.1. Isothermas de adsorción

La isoterma de adsorción es la relación entre la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente sólido, con la concentración de soluto que permanece en la solución en el equilibrio a una temperatura dada (Martín y Marzal, 1999). Las isothermas de adsorción describen el punto en el cual la velocidad de adsorción del soluto sobre el adsorbato es igual a su desorción y se determina mediante ensayos tipo "batch".

Existen diferentes modelos para representar las isothermas de adsorción, según la forma de la curva como se muestra en la **Figura 3.7**. Siendo las de tipo I isothermas favorables y las de tipo III desfavorables, mientras que los de tipo II, IV y V tienen un punto de inflexión. Según Izquierdo (2010) se considera isoterma favorable, cuando se observa un incremento en la cantidad retenida del soluto a baja concentración del adsorbente, mientras que en las isothermas desfavorables es necesario un aumento significativo de la concentración del adsorbente para observar un incremento en la cantidad retenida.



**Figura 3.7.** Clasificación de las isothermas de adsorción según la forma de la curva.

**Fuente:** Tomada de Izquierdo, 2010.



Los modelos de equilibrio se clasifican en modelos ideales y no ideales. Los ideales engloban las actividades que intervienen en la adsorción en una constante y son los más utilizados por su simplicidad. Algunos de ellos son el modelo de Langmuir, el modelo de Freundlich y el modelo de Redlich Peterson.

Los modelos no ideales se subdividen según se considera la falta de idealidad en la fase líquida o en la fase sólida, o en ambas (Izquierdo, 2010). Estos se representan por los modelos de formación de complejos superficiales.

### 3.2.1.1. Modelo de Langmuir.

Se basa en la teoría cinética y es útil para evaluar el comportamiento de la adsorción bajo ciertas condiciones ideales y está representado por las isothermas de tipo I. El modelo de Langmuir es el más utilizado para describir el comportamiento del proceso de adsorción en los humedales (Kadlec y Wallace, 2008). Se basa en las siguientes suposiciones:

- i. Las moléculas adsorbidas quedan inmóviles, es decir que la adsorción ocurre en un sitio localizado de la superficie del adsorbato y no hay interacción entre las partículas adsorbidas.
- ii. La superficie es homogénea.
- iii. La energía producida por el enlace que se genera entre el soluto y la superficie es constante, y los centros de adsorción disponibles son iguales.
- iv. Finalmente, se asume una adsorción en monocapa, en donde la adsorción finaliza cuando cada sitio de la superficie del absorbente ha sido ocupado por moléculas del soluto.

La expresión general del modelo es:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde:

$q_e$  (mg/g): cantidad de soluto adsorbido en el adsorbato en equilibrio.

$q_{m\acute{a}x}$  (mg/g): capacidad máxima adsorbida de soluto en el adsorbato.

$C_e$  (mg/l): concentración del soluto en la solución.

$b$  (l/mg): constante de Langmuir, relacionada con la energía de afinidad entre el soluto y adsorbente.

El modelo de Langmuir se utiliza ampliamente para describir la adsorción del fósforo en diferentes sustratos. Algunos ejemplos de la aplicación del modelo de Langmuir son los estudios de Razali et al. (2007), Martín et al. (2013a), Navarro (2014) y Nawar et al. (2015).

### 3.2.1.2. Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich es empírico con dos variables ajustables y describe una adsorción en un amplio campo de condiciones, sin embargo, este modelo no determina una capacidad máxima de adsorción, dado que la concentración del soluto en el adsorbente aumenta continuamente, debido a la existencia de energías de adsorción en diferente situación.

Se representa con la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde:

$K_f$  (l/mg): constante de Freundlich en equilibrio, relaciona la afinidad entre el soluto y adsorbente.

$n$ : constante empírica. Es una medida de la desviación de la linealidad de la adsorción.

El modelo de Freundlich se considera favorable cuando  $n > 1$ , esto indica que la adsorción es elevada a concentraciones bajas del soluto en la solución; si  $n = 1$ , la adsorción es lineal y si es menor a 1, el proceso es desfavorable.

### 3.2.1.3. Modelo de Redlich-Peterson

El Modelo de Redlich-Peterson combina aspectos de los modelos de Langmuir y Freundlich y está dado por la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{(1 + a_{RP} C_e^\mu)} \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde:

$K_{RP}$  (l/g) y  $a_{RP}$  (l/mg): Constantes del modelo.

$\mu$ : es un parámetro cuyo valor está limitado entre 0 y 1, de modo tal que cuando es igual a 1 resulta la isoterma de Langmuir.

El modelo de Redlich-Peterson se recomienda en aquellos casos en los que alguno de los modelos de Langmuir y Freundlich no son capaces de reproducir los datos experimentales (Izquierdo, 2010).

### 3.2.1.4. Modelo de complejación superficial

Los modelos de formación de complejos superficiales, según Martín y Marzal (1999) describen la adsorción de especies iónicas sobre adsorbentes con cargas superficiales variables que resulta de reacciones de protonación y desprotonación de grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente.

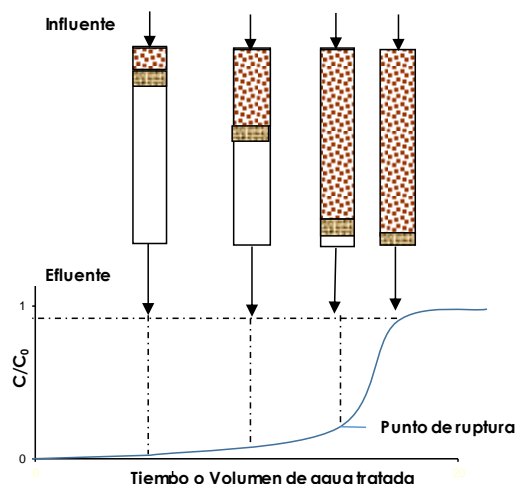
Estos modelos se fundamentan en: la adsorción de iones ocurre por algunos grupos funcionales presentes en los centros activos; se tiene en cuenta los efectos electrostáticos y las reacciones se describen por ecuaciones de la Ley de masa.

### 3.3.2. Adsorción en columnas

Los ensayos en columna permiten evaluar la viabilidad técnica de la aplicación en un sistema, además de representar de manera más realista las condiciones de operación, dado que se incluyen los procesos biológicos y los procesos de filtración y sedimentación. En estos ensayos se representa la saturación del material adsorbente (Izquierdo, 2010).

En la **Figura 3.8** se muestra el proceso de adsorción, la cual indica que al inicio de la operación, la mayor parte de la adsorción ocurre en las proximidades de la entrada en donde el fluido se pone en contacto con el adsorbente. A medida que el agua contaminada fluye a través de la columna, la capa superior del adsorbente se satura con el soluto, haciendo que el frente de la adsorción se vaya desplazando a lo largo de la columna, hasta alcanzar el otro extremo. La representación del proceso de adsorción se denomina curva de saturación (Ferrer y Seco, 2005).

El punto en el cual se empieza a detectar concentración del soluto en el efluente, se le conoce como punto de ruptura o de saturación. Se suele tomar como punto de ruptura el valor del tiempo en el que la concentración del soluto en el efluente alcanza un valor del 5% de su concentración inicial ( $C/C_0 = 0.05$ ) (Izquierdo, 2010). Más allá de este punto la adsorción será pequeña, siendo necesario regenerar o sustituir el material. Si se continua el proceso de adsorción sin sustituir el material, la concentración del soluto en el efluente se iguala a la concentración de entrada ( $C_e=C_i$ ). En este momento se detiene el proceso y el material deja de adsorber el soluto.



**Figura 3.8.** Evolución del proceso de adsorción en columna.

**Fuente:** Tomado y modificado de Ferrer y Seco, 2005.

### 3.3.2.1. Modelación matemática en columnas de lecho fijo.

Los modelos matemáticos representan la realidad de un sistema o proceso mediante términos y/o ecuaciones algebraicas (Eberl et al., 2006). Los modelos son una herramienta útil para la predicción de los procesos que tiene lugar dentro de un sistema. En el caso de los modelos matemáticos en columna, se predice el comportamiento de los procesos físicos-químicos, (adsorción) y los biológicos (eliminación de materia orgánica, nitrificación y desnitrificación) de acuerdo a la forma y condiciones de operación. Los ensayos en columna simulan a escala del laboratorio los procesos que tienen lugar dentro de un sistema los humedales artificiales subsuperficiales de flujo vertical.

En la modelación de la adsorción en columna es necesario el conocimiento tanto del equilibrio de adsorción como las relaciones de transferencia de materia en el interior y exterior de las partículas del material adsorbente, así como las propiedades del flujo por el interior de la columna (Izquierdo, 2010) y para simular los procesos biológicos es necesario el estudio del metabolismo microbiano (Samsó y García, 2013).

En general, los modelos deben describir adecuadamente las velocidades bajo las cuales se llevan a cabo los procesos microbianos y la velocidad con la que el material adsorbe el soluto (de acuerdo a la concentración del soluto en la fase líquida).

Es importante indicar que el empleo de modelos matemáticos considera la aplicación de diversas técnicas de discretización tanto temporales como espaciales con el fin de obtener aproximaciones matemáticas que conlleven un alto grado de certidumbre y que estos representen en cuanto sea posible la realidad del sistema objeto de modelación. Los métodos numéricos constituyen una herramienta potente que generan resultados de modelos conceptuales complejos (Oberkampff y Trucano, 2002). Con el fin de evaluar la veracidad o bondad de los mismos, estos tienden a ser evaluados a diferentes condiciones experimentales.

En la actualidad, los modelos que describen el comportamiento de los humedales artificiales tienden a ser empleados para comprender con mayor eficacia los procesos físicos, químicos y biológicos envueltos en el tratamiento de aguas residuales.

Los modelos más utilizados para la simulación del funcionamiento en humedales artificiales son CW2D (humedales artificiales en 2D) y el CWM1 (Modelo 1 de humedales artificiales). El CW2D y CWM1 son modelos biocinéticos y se basan en la serie de modelos de fangos activados (ASM) (Henze et al., 2000), los cuales simulan los procesos más comunes que se desarrollan en los humedales. Estos modelos utilizan una notación matricial para relacionar los componentes (variables), los procesos (reacciones físicas, químicas y biológicas), los coeficientes estequiométricos (relación

entre la cantidad de los componentes consumidos y generados en cada proceso) y las ecuaciones cinéticas (velocidad de reacción del proceso).

La notación matricial permite resolver el balance de materia de cada componente de acuerdo a la ecuación (4). Las expresiones cinéticas son ecuaciones de primer orden y normalmente se corrigen con funciones tipo modod (Monod, 1949) (Ecuación (5)), porque se tiene en cuenta la limitación por sustrato y oxígeno disuelto.

$$\text{Acumulación} = \text{Entrada} - \text{Salida} \pm \text{Generación} \quad \text{Ec. (4)}$$

$$\frac{S_i}{K_i + S_i} \quad \text{Ec. (5)}$$

Donde:

$S_i$  (g/m<sup>3</sup>): concentración del componente.

$K_i$  (g/m<sup>3</sup>): constante de semisaturación, la cual indica la concentración del componente a la cual la velocidad del proceso es la mitad de la velocidad máxima (Monod, 1949).

Se han desarrollado modelos numéricos que se basan en los modelos CW2D y CWM1 para la representación de los humedales artificiales, entre ellos se cita: BIO-PORE (Samsó y García, 2013), AQUASIM – CWM1 (Mburu et al., 2012, Gargallo, 2017), FITOVERT (Giraldi et al., 2010) y PHWAT (Brovelli et al., 2009).

### 3.3.3. Factores que afectan a la adsorción del fósforo

La capacidad de adsorción no solo depende del tipo de material y del contaminante, sino también, de otros factores que se describen a continuación:

- **Superficie específica del adsorbente**

La superficie específica está directamente relacionada con el tamaño de las partículas. Por tanto, la adsorción de un material adsorbente dado, aumenta conforme disminuye el tamaño de la partícula, al incrementar el área de contacto en la que puede darse el proceso superficial de adsorción. Sin embargo, el tamaño de la partícula debe permitir una buena conductividad hidráulica del medio (Del Bubba et al., 2003). Por lo que resulta fundamental evaluar ambos aspectos en el momento de preparación del material de relleno.

- **pH del agua residual**

El pH de la solución determina el grado de ionización de los compuestos ácidos o básicos y condiciona el proceso de adsorción. A pH altos (superiores a 9) la eliminación de los fosfatos en el agua está gobernado por la precipitación, incluso

a bajas concentraciones de fósforo, afectando el proceso de adsorción (Del Bubba et al., 2003; Hussein y Fatlawi, 2015), mientras que condiciones acidas favorecen el proceso de adsorción de fosfatos (Babatunde et al., 2009), esto debido a la atracción electrostática y química entre los iones positivos ( $H^+$ ) y los iones negativos ( $PO_4^{3-}$ ).

- **Temperatura**

La adsorción suele aumentar al disminuir la temperatura, dado que la adsorción es normalmente un proceso exotérmico. Al aumentar la temperatura se aumenta la desorción del fósforo (Xiong y Mahmood, 2010). Sin embargo las variaciones normales de temperatura sólo tienen pequeños efectos sobre los procesos de adsorción en el tratamiento del agua residual (Ferrer y Seco, 2005).

- **Concentración inicial de fósforo**

La concentración inicial de fósforo es un factor importante que influye en la capacidad de adsorción. Estudios realizados por Babatunde et al., (2009) y Nawar (2015) demuestran que a una mayor concentración inicial de fósforo la adsorción se ve favorecida, sin embargo, cuando se alcanza un grado de saturación considerable, los sitios disponibles de adsorción disminuyen junto con la remoción de fósforo.

- **Dosis del material adsorbente**

La cantidad de masa adsorbida de fosfato aumenta con el aumento de la dosificación del adsorbente, debido al aumento de la superficie total disponible y de los sitios activos de las partículas adsorbentes (Nawar et al., 2015).

- **Método de contacto**

El método de operación del sistema, condiciona la adsorción de fosfatos. Los sistemas de operación en continuo tienen ventajas sobre los discontinuos, dado que el contacto entre la concentración de la muestra con una capa del material adsorbente es constante (Ferrer y Seco, 2005). Desde el punto de vista de la aplicación en humedales artificiales con óxidos de hierro como material adsorbente de fósforo y con operación en discontinuo mejora la adsorción, dado que hay una mayor transferencia de oxígeno hacia el medio filtrante, durante la etapa de vaciado favoreciendo la existencia de condiciones aerobias (Gargallo, 2012), por otro lado, si la concentración de nitrógeno amoniacal del influente es alta favorece la nitrificación.

- **Naturaleza del soluto**

Es importante conocer la solubilidad del soluto, dado que el grado de afinidad del soluto por el disolvente influye mucho en la adsorción, en general, a medida que aumenta la solubilidad del soluto en el disolvente disminuye la capacidad de adsorción (Ferrer y Seco, 2005).

- **Naturaleza del adsorbente**

La naturaleza físico-química del adsorbente tiene una gran importancia sobre la velocidad y capacidad de adsorción (Ferrer y Seco, 2005). Aquellos materiales con alto contenido de Al, Ca y Fe tienden a tener una mayor afinidad por el fosfato. Igualmente, la adsorción es positiva cuando se tiene una mayor porosidad del medio, dado que hay mayor contacto entre la fase líquida y sólida.

### 3.3.4. Materiales adsorbentes de fosfatos

La variedad de materiales adsorbentes estudiados para eliminar el fósforo de aguas residuales es muy amplia. Sin embargo, la remoción de fósforo por adsorción depende de las características propias de cada material. Entre los materiales estudiados se encuentran minerales, suelos, sedimentos marinos, subproductos de procesos industriales y productos fabricados (Kadlec y Wallace, 2008).

- **Minerales:** Los minerales utilizados como adsorbentes de fósforo varían desde arenas hasta gravas y depende de la mineralogía del material. Entre los minerales estudiados se encuentran la dolomita, la caliza, las zeolitas, las arenas ricas en hierro, entre otros (Pan et al., 2001; Molle et al., 2002; Drizo et al., 1999; Kvarnström et al., 2004, respectivamente) citados por Kadlec y Wallace (2008, p. 390).
- **Suelos:** Aunque generalmente los suelos son utilizados para el enraizamiento de las plantas, algunos tienen características favorables para la adsorción del fósforo, como la laterita y los espodosoles (podzoles) que tienen óxidos de aluminio y de hierro (Kadlec y Wallace, 2008).
- **Materiales marinos:** Entre los materiales marinos estudiados para la remoción del fósforo están las conchas de ostras que tienen altas concentraciones de carbonatos de calcio y magnesio que favorecen el proceso de adsorción del fósforo (Kadlec y Wallace, 2008).
- **Residuos de procesos industriales:** Entre los productos de procesos industriales más estudiados se encuentran: las escorias de hornos, ladrillos triturados, cenizas volantes (Cameron et al., 2003; Ayres Associates, 2000; Mann y Bavor, 1993, respectivamente), citado por Kadlec y Wallace (2008, p. 390) y lodos

provenientes de estaciones de tratamiento de aguas potable con alto contenido de aluminio que mejoran la adsorción del fósforo.

- **Productos fabricados:** Son varios los materiales que son fabricados para la retención del fósforo. Vohla et al., (2011) destaca los siguientes materiales que además de retener el fósforo tienen buena conductividad hidráulica: Alunite, Filtra P, Filtralite P™, Norlite y Polonite.



## 4. MATERIALES Y MÉTODOS

### 4.1. MATERIALES

#### 4.1.1. FANGO

En este estudio, se utilizaron fangos generados en la Estación de Tratamiento de Agua Potable (ETAP) La Presa, ubicada en término municipal de Manises, (Valencia). La ETAP La Presa capta agua superficial, principalmente del río Turia. También del río Júcar por medio del canal Júcar – Turia y de un campo interno de pozos.

La ETAP La Presa suministra agua potable a los municipios de la zona norte del área metropolitana de Valencia y los distritos Centro-Oeste de la ciudad de Valencia. Produce diariamente 181444 m<sup>3</sup> de agua de consumo humano que corresponde entre el 40 – 60% del agua potable de Valencia llegando a suministrar agua a más de 850000 habitantes. El tratamiento es convencional con filtración en carbón activo granulado en la primera etapa, barrera de pesticidas con carbón activo, corrección de pH con anhídrido carbónico y un tratamiento de desinfección con radiación ultravioleta (Macián, 2015). En el proceso de eliminación de partículas coloidales, sólidos en suspensión y otros contaminantes se utiliza como coagulante policloruro de aluminio ( $Al_2(OH)_3Cl$ ).

La ETAP cuenta con una línea de tratamiento de lodos procedentes de la purga de los decantadores y del agua del lavado de los filtros. El tratamiento consta de las siguientes etapas:

- **Balsa tampón:** depósito donde se recoge los diferentes lodos que son intermitentes, la cual permite un caudal continuo y constante a las posteriores etapas de tratamiento.
- **Espesamiento:** en esta etapa se concentra los fangos, mediante un proceso de decantación, como paso previo a la deshidratación.
- **Deshidratación:** la deshidratación se realiza mediante máquinas centrifugas y eras de secado que permiten reducir la humedad del fango, mejorando la manipulación del lodo y por ende los costes de transporte. En la **Figura 4.1** se muestra una fotografía de la infraestructura donde se disponen los lodos para ser secados.



**Figura 4.1.** Sitio de disposición para el secado de los lodos en la ETAP La Presa.

Se recogen diariamente 12 m<sup>3</sup> de lodo con una humedad del 75% que contiene sólidos en suspensión juntos con residuos del coagulante (policloruro de aluminio) y del carbón activo. El residuo del carbón activo le transmite a los lodos una tonalidad negruzca (**Figura 4.1**). Actualmente los lodos son mezclados con fangos de depuradoras de aguas residuales y son utilizados en la agricultura como abono. Esta valoración es viable si la mezcla del fango presenta concentraciones de metales pesados por debajo de las requeridas en la Directiva 86/278/CEE (**Tabla 1.5**).

### 3.1.1.1. Descripción de la caracterización de los fangos.

Los fangos a la salida de la centrifuga fueron caracterizados por el laboratorio General de Análisis, Materiales y Servicios S.L. (GAMASER) el 08 de junio de 2011 y el 27 de octubre de 2016. Los resultados de la composición del fango se muestran en la **Tabla 4.1**, incluyendo los valores típicos de lodos de aluminio generados en la potabilización del agua. El lodo tiene un contenido de aluminio entre 7 y 17.9% de peso seco (70000 – 179000 mg Al/kg s.m.s), valores que se encuentran dentro del rango de la composición típica de los lodos de aluminio generados en la potabilización del agua ( $29.7 \pm 13.3$  %) (Babatunde y Zhao, 2007). El contenido de hierro (0.73% Fe s.m.s), calcio (6.8% Ca s.m.s) y magnesio (0.64% Mg s.m.s), están igualmente, dentro de los rangos típicos. Esto le otorga al material un potencial para la adsorción de fósforo.

El contenido de metales pesados es baja, con valores inferiores a los límites establecidos en la Directiva 86/278/CEE para lodos destinados a su utilización en agricultura (**Tabla 1.5**). El pH del fango es de 7.9 y con contenidos de nitrógeno y fósforo de 6300 y 1100 mg/kg s.m.s respectivamente, sin embargo el valor del fósforo en la última analítica realizada fue de 400 mg P/Kg s.m.s.

**Tabla 4.1.** Composición de los lodos la ETAP La Presa y valores típicos de los lodos generados en la potabilización del agua.

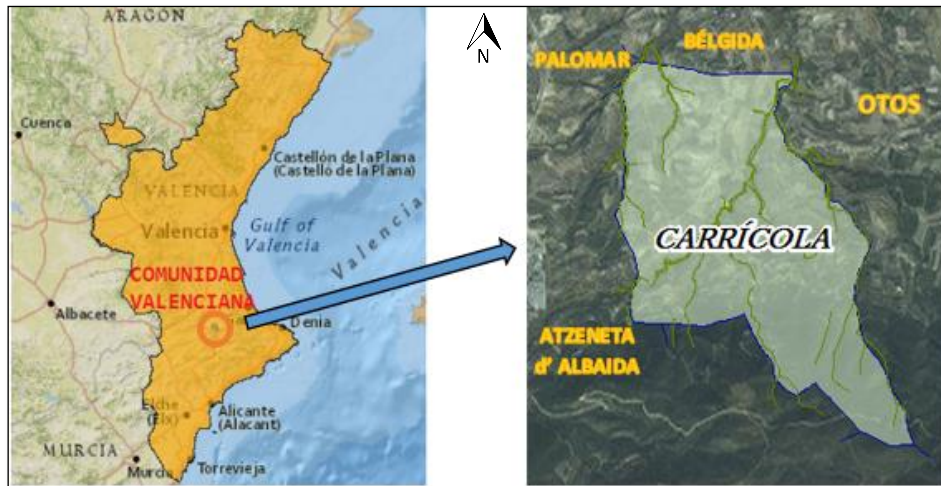
Parámetros	Resultados		Valores típicos b	Unidad
	a			
	08/06/2011	27/10/2016		
<b>pH</b>	7.9	7.9	7.0± 1.4	u. pH
<b>Humedad</b>	75	-	-	%
<b>Nitrógeno Total</b>	0.63	0.61	-	% N s.m.s.
<b>Mercurio total</b>	<0.1	0.13	-	mg/kg Hg s.m.s.
<b>Aluminio total</b>	<b>7</b>	<b>17.9</b>	29.7 ± 13.3	% Al s.m.s.
<b>Cadmio total</b>	<2	<2	0.5	mg/kg Cd s.m.s.
<b>Cinc total</b>	150	103	39.3 ± 28	mg/kg Zn s.m.s.
<b>Cobre total</b>	27	17.6	-	% Cu s.m.s.
<b>Cromo (III + VI) total</b>	19	8.2	25.0 ± 20.1	mg/kg Cr s.m.s.
<b>Fósforo total</b>	0.11	0.04	-	% P s.m.s.
<b>Níquel total</b>	17	7.7	44.3 ± 38.4	mg/kg Ni s.m.s.
<b>Plomo total</b>	18	<10	44.1 ± 38.2	mg/kg Pb s.m.s.
<b>Potasio Total</b>	0.27	-	-	% K s.m.s.
<b>Hierro total</b>	0.73	-	10.2 ± 12	% Fe s.m.s.
<b>Calcio total</b>	6.8	-	2.9 ± 1.7	% Ca s.m.s.
<b>Magnesio total</b>	0.64	-	0.89± 0.8	% Mg s.m.s.

**Fuente:** a. Informes de ensayos Gamaser. b. tomado de Babatunde y Zhao, 2007

#### 4.1.2. AGUA RESIDUAL

Para que las condiciones en las que se lleva a cabo los ensayos en el laboratorio sean lo más parecido posible a las condiciones reales, se ha utilizado un agua residual parcialmente depurada con baja concentración de sólidos suspendidos, proveniente de la Estación depuradora de agua residual (EDAR) del Municipio de Carrícola.

El Municipio de Carrícola pertenece a la provincia de Valencia y se encuentra ubicado al extremo oriental de la comarca del Valle de Albaida en la vertiente norte de la Sierra de Benicadell (**Figura 4.2**). Carrícola tiene una población de **95 habitantes** para el 2016 (Instituto Nacional de Estadística).



**Figura 4.2.** Ubicación geográfica del Municipio de Carrícola.

La EDAR de Carrícola trata un caudal medio de 14 m<sup>3</sup>/d, mediante un **pretratamiento** (sistema de desbastes), un **tratamiento primario** (tanques Imhoff) y un **tratamiento secundario** (humedales artificiales subsuperficiales).

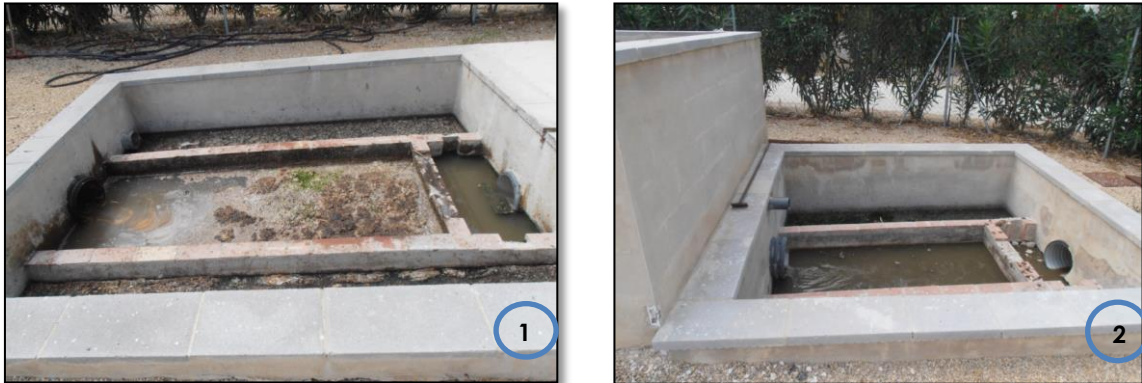
- **Pretratamiento:** en el pretratamiento se eliminan sólidos de gran tamaño que pueden perjudicar las instalaciones y procesos posteriores y evita las obstrucciones en tuberías, canales y conducciones en el sistema. El sistema de desbaste en Carrícola está conformado por un canal rectangular con rejas inclinadas, de tal manera, que una vez pase el agua a través de ellas se queden retenidos los sólidos de gran tamaño (**Figura 4.3**).



**Figura 4.3.** Canal de desbaste en la EDAR de Carrícola  
Fecha: 07 de noviembre de 2016.

- **Tratamiento primario:** en el tratamiento primario se eliminan grasas y aceites, sólidos suspendidos sedimentables, junto con contaminantes asociados y en general, lo que puede perjudicar al tratamiento secundario (humedales artificiales). Su correcto diseño y funcionamiento previene la colmatación anticipada del humedal artificial. Este tratamiento consta de dos tanques

Imhoff de forma rectangular que funcionan en serie, éstos además integran la sedimentación y la digestión de los fangos (**Figura 4.4**).



**Figura 4.4.** Tanques Imhoff en la EDAR de Carrícola  
Fecha: 27 de julio de 2016.

- **Tratamiento secundario:** el tratamiento secundario en Carrícola está conformado por dos humedales artificiales subsuperficiales de flujo horizontal que funcionan en paralelo y un humedal de flujo vertical (**Figura 4.5**). La especie vegetal plantada es carrizo común (*Phragmites australis*). Especie que fue adaptada satisfactoriamente en sistema de humedales.



**Figura 4.5.** Humedales artificiales subsuperficiales de flujo horizontal y vertical en la EDAR de Carrícola.  
Fecha: 27 de julio de 2016

### 3.1.2.1. Diagnóstico del funcionamiento de la EDAR de Carrícola

Desde el 2014, el equipo de calidad de agua de la Universidad Politécnica de Valencia evalúa con periodicidad mensual, los parámetros de DQO, DBO<sub>5</sub>, sólidos suspendidos, nitrógeno total, amonio, nitritos, nitratos, fósforo total, turbiedad, conductividad, pH y concentración de oxígeno disuelto en seis puntos de la EDAR de Carrícola:

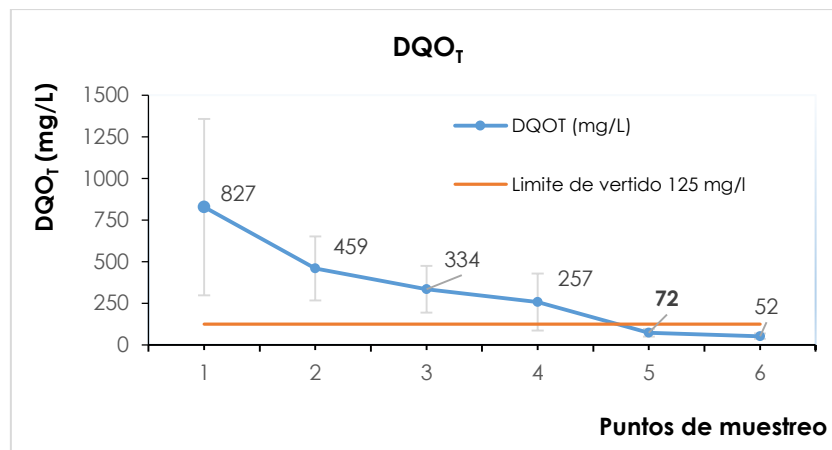
1. Entrada al tanque Imhoff 1
2. Entrada al tanque Imhoff 2
3. Salida del tanque Imhoff 2

4. Entrada al sistema de humedales de flujo horizontal.
5. Entrada al humedal de flujo vertical
6. Punto de vertido.

A continuación se describe el funcionamiento de la EDAR de Carrícola de acuerdo a los valores medios de las analíticas analizadas desde febrero de 2014 a octubre de 2016.

- **Demanda química de oxígeno (DQO)**

El porcentaje medio de remoción de DQO en la EDAR de Carrícola es del **94%** (**Figura 4.6**). La concentración media de DQO en el vertido es de 52 mg/l, cumpliendo con el límite máximo permisible que señala la legislación ambiental en España (125 mg/l).



**Figura 4.6.** Concentración media de DQO en la EDAR de Carrícola

Con respecto al funcionamiento de los humedales artificiales subsuperficiales de flujo horizontal (puntos 4 y 5), presentan una remoción superior al 70%, siendo este proceso de tratamiento el que presenta un mayor porcentaje de eliminación de DQO.

- **Demanda biológica de oxígeno (DBO)**

El agua residual que ingresa al sistema (punto 1), es altamente biodegradable, dado que la relación de DBO<sub>5</sub>/DQO se encuentra por encima del 70%. La eliminación de DBO<sub>5</sub>, como se muestra en la **Figura 4.7** es superior al **90%**, con una concentración media a la salida de 14 mg/l, cumpliendo el límite permisible que es de 25 mg/l.

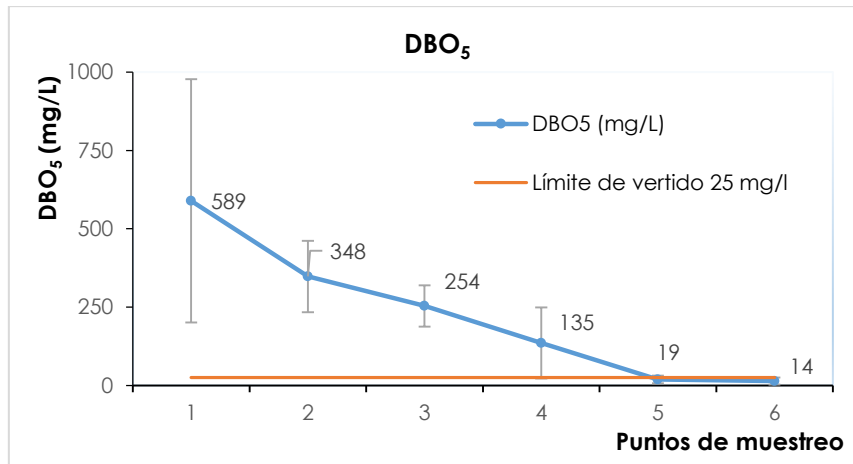


Figura 4.7. Concentración media de DBO<sub>5</sub> en la EDAR de Carrícola

Al igual que con la DQO el mayor porcentaje de eliminación de DBO<sub>5</sub> ocurre en los humedales de flujo horizontal (puntos 4 y 5), con rendimientos superiores a **86%**.

○ **Sólidos suspendidos (SS)**

La mayor parte de los sólidos suspendidos son removidos en el tratamiento primario (tanques Imhoff 1 y 2), como se observa en la **Figura 4.8**. En esta etapa la concentración de sólidos disminuye de 240 a 106 mg/l, estos resultados son de esperarse, dado que el tratamiento primario cumple un objetivo muy importante que es el de evitar la colmatación paulatina de los humedales.

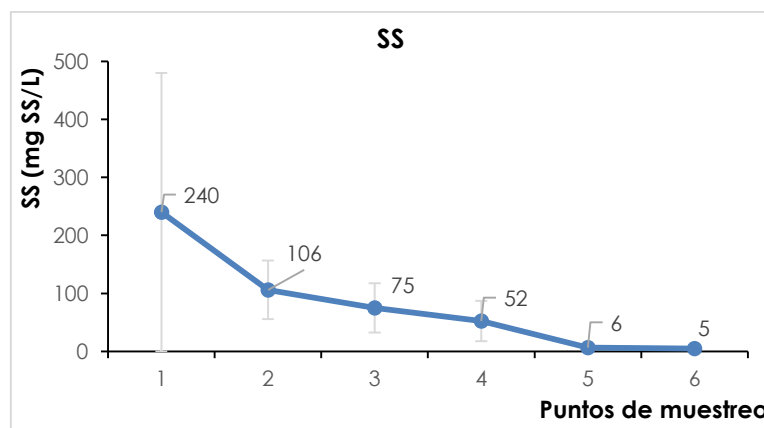


Figura 4.8. Concentración media de SST en la EDAR de Carrícola

No obstante, el sistema de humedales remueve los SS remanentes, obteniéndose una concentración baja de SS (**5 mg SS/l**) a la salida de los humedales de flujo horizontal.

○ **Nitrógeno**

En la EDAR de Carrícola, la eliminación de nitrógeno no es muy elevada (26%) y como se muestra en la **Figura 4.9** casi todo el nitrógeno se encuentran en forma de amonio.

Estos resultados demuestran la limitación que tiene los humedales artificiales en la eliminación de los nutrientes, si su configuración no está diseñada para ello.

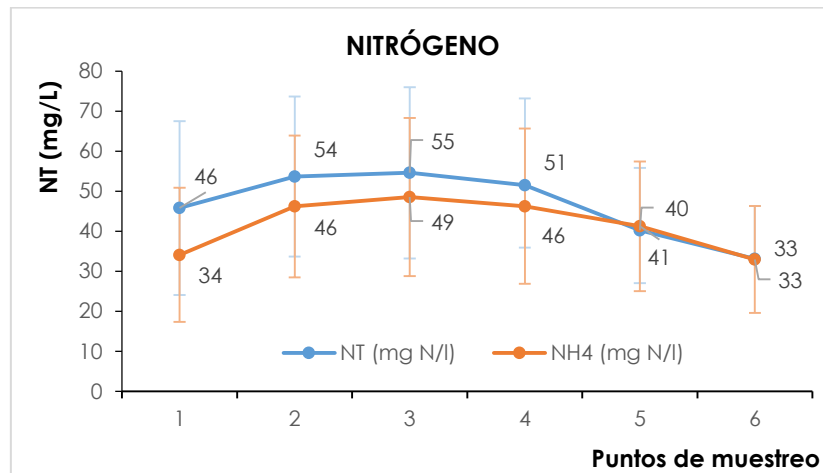


Figura 4.9. Concentración media de nitrógeno en la EDAR de Carrícola

La concentración media de amonio a la salida de los humedales de flujo horizontal es de 40 mg N/l, mientras que a la salida del humedal de flujo vertical es de 33 mg N/l, mejorando su eliminación sólo en un 8% en éste último sistema de tratamiento.

o **Fósforo**

Al igual que para el nitrógeno, la eliminación de fósforo en la EDAR de Carrícola no es muy elevada. La concentración media de fósforo varía entre 7.1 y 4.9 mg P/l (Figura 4.10), con una disminución del 28% en todo el sistema de tratamiento.

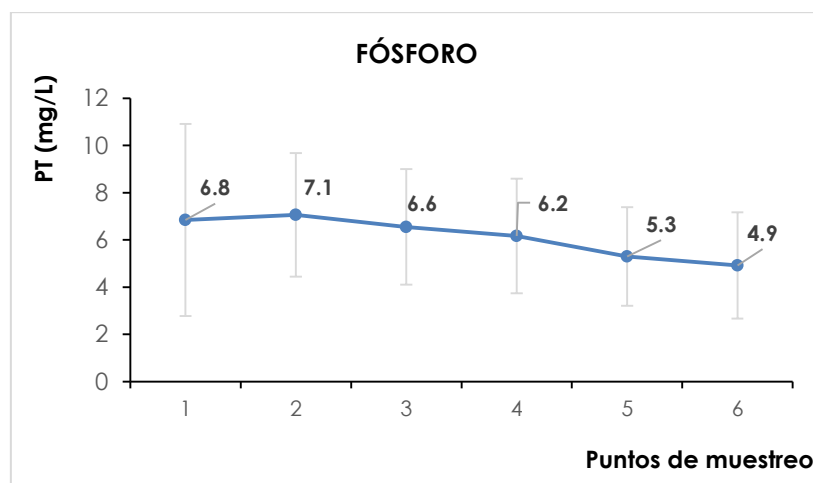


Figura 4.10. Concentración media de fósforo en la EDAR de Carrícola.

La concentración media de fósforo a la entrada del sistema de depuración en Carrícola es de 6.8 mg P/l, lo que equivale a **1 g P/he/d**, valor típico a la cargas contaminantes de las aguas residuales urbanas que se encuentran entre 1- 3 g P/he/d (Ferrer y Seco, 2007).



El agua residual con los que se realizaron los experimentos, es la que precede del punto 5, que corresponde a la salida de los humedales artificiales de flujo horizontal y se caracteriza por tener baja concentración de sólidos con un valor medio de 5 mg SS/l, garantizando que los sólidos no interfieren con las pruebas en el laboratorio.

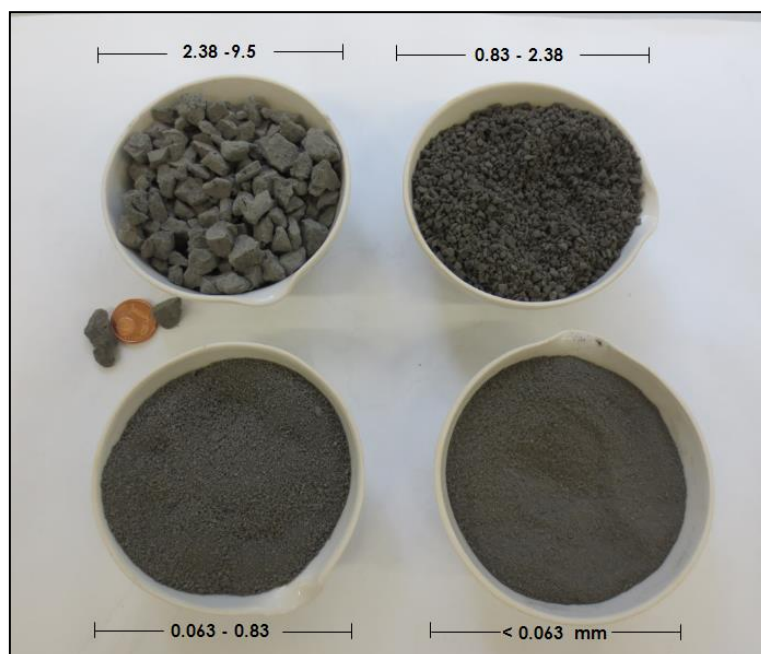
## 4.2. MÉTODOS

### 4.2.1. Acondicionamiento de los fangos

Los lodos deshidratados se recolectaron de las eras de secado de las instalaciones de la ETAP La Presa. Una vez transportados al laboratorio de Ingeniería Sanitaria de la Universidad Politécnica de Valencia, éstos fueron acondicionados para conseguir una distribución de tamaño homogénea de cuatro tamaños diferentes. Este proceso se ha llevado a cabo triturando manualmente el material y realizando un tamizado del mismo, consiguiéndose diferentes rangos de tamaño del material para evaluar la capacidad de adsorción de cada uno. Los tamaños de los tamices utilizados fueron:

- Abertura de 9.5 mm (3/4")
- Abertura de 2.38 mm (Nº 8)
- Abertura de 0.833 mm (Nº 2)
- Abertura de 0.063 mm (Nº 230)

Finalmente los tamaños de partícula del medio adsorbente estudiados se muestran en la **Figura 4.11**.



**Figura 4.11.** Tamaño de partícula del material adsorbente estudiado.

#### 4.2.2. Composición físico-química de los fangos

Las propiedades físico - químicas de los materiales adsorbentes son fundamentales en los procesos de adsorción, dado que la rapidez de la remoción del fósforo de éstos depende de sus propiedades físico - químicas. Además de las descritas en la Tabla 4.1 se determinó la densidad aparente, la porosidad, el porcentaje de humedad, los sólidos suspendidos volátiles y la conductividad hidráulica del lodo.

**Densidad aparente (g/cm<sup>3</sup>):** Se define como la relación que existe entre el peso seco de una muestra del material sólido y el volumen que esa muestra ocupa. Para conocer la densidad aparente se llenó una probeta de 50 ml con el material objeto de estudio y se pesó el material que ocupa dicho volumen.

$$\rho_a = \frac{M_s}{V_T} \quad \text{Ec. (6)}$$

Donde:

$\rho_a$  (g/cm<sup>3</sup>): densidad aparente.

$M_s$  (g): masa seca del material.

$V_T$  (cm<sup>3</sup>): volumen total de la probeta.

**Porosidad:** Es la cantidad de poros que se encuentran en una superficie. Viene dado por los espacios vacíos que se crean en el acomodo del grano y de los espacios de los intersticios del material. Una vez se tiene el material en la probeta de 50 ml se procedió a verter agua lentamente, para evitar la formación de burbujas hasta alcanzar su saturación y se procedió con la lectura del volumen de agua que cabe en la probeta de que contiene el material.

$$\eta = \frac{V_a}{V_T} \quad \text{Ec. (7)}$$

Donde:

$\eta$ : porosidad

$V_T$  (cm<sup>3</sup>): volumen total de la probeta.

$V_a$  (cm<sup>3</sup>): volumen de agua.

**Humedad (%):** Es la cantidad de agua por masa del material. La humedad del material se determinó llevando a un horno a temperatura de 105°C durante 24 horas una masa conocida del material. Transcurrido dicho tiempo, se pesó nuevamente la muestra seca.

$$w = \frac{M_h - M_s}{M_h} * 100 \quad \text{Ec. (8)}$$

Donde:

$W$  (%): humedad del material

$M_h$  (g): peso de la muestra húmeda

$M_s$  (g): peso de la muestra seca

**Sólidos volátiles (%):** Es la fracción de sólidos que se volatiliza a 550 °C en un horno. Se determina para estimar la materia orgánica presente en el material. La fracción volátil se determinó aplicando las ecuaciones (9) y (10).

$$SSTNV = P_{cáps+STNV} - P_{cáps} \quad \text{Ec. (9)}$$

Donde:

SSTNV (g): sólidos suspendidos no volátiles.

$P_{cáps+STNV}$  (g): peso de la cápsula + peso de los sólidos no volátiles, después de la calcinación en la mufla a 550°C.

$P_{cáps}$  (g): peso de la cápsula vacía.

$$SS = SSV + SSNV \quad \text{Ec. (10)}$$

Donde:

SS (g): sólidos suspendidos totales.

SSV (g): Sólidos suspendidos volátiles.

**Conductividad hidráulica (cm/h):** Representa la capacidad de infiltración, la cual indica la movilidad del agua dentro de un medio poroso y depende del grado de saturación y la naturaleza del mismo. Ésta se determinó mediante el método de carga constante, el cual consiste en mantener un nivel de agua constante sobre el medio filtrante y se mide el volumen de agua que fluye a través del material en un tiempo determinado (ec.11). Este método es utilizado para suelos con conductividades hidráulicas altas (arenas medias y gruesas), es decir, con valores altos de velocidad (Gabriels et al., 2011).

$$K_S = \frac{Q}{S} \cdot \frac{L}{(H_1 - H_2)} \quad \text{Ec. (11)}$$

Donde:

$K_s$  (m/d): carga hidráulica saturada.

Q (m<sup>3</sup>/d): volumen de agua recogido en un tiempo determinado.

L (m): altura del material filtrante.

$H_1$  (m): altura de la base de desagüe hasta el nivel de la columna de agua que mantiene constante.

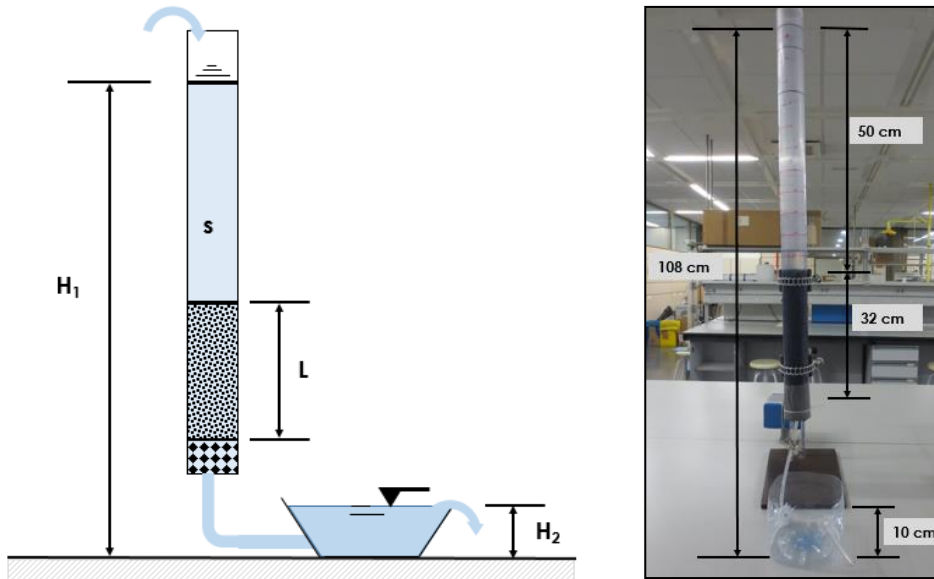
$H_2$  (m): nivel final de desagüe.

Para llevar a cabo el ensayo se utilizó una columna de 6 cm de diámetro interno en la que se colocó una capa de 2 cm de gravas de 0.5 y 1 cm de diámetro y sobre éstas 0.32 m del material filtrante (lodo) con una masa de 625.65 g.

El agua que se utilizó para realizar el ensayo fue de la red de abastecimiento de la UPV, puesto que los resultados serán similares si se utiliza el efluente de los humedales horizontales de la EDAR de Carrícola, por su baja concentración de sólidos (5 mg SS/l).

Antes de realizar los ensayos para determinar la conductividad hidráulica se mantuvo el lodo en condiciones de saturación durante 15 días. Durante el ensayo se mantuvo

un nivel de agua constante de 50 cm sobre el medio filtrante y se tomó el volumen de agua que filtra a través del medio en un minuto aproximadamente. El ensayo se realizó por triplicado. Además, se midió la velocidad de vaciado, la cual consiste en anotar el tiempo que tarda en vaciar volúmenes de 50 ml, partiendo de la superficie del lodo. El esquema y una fotografía del montaje se muestran en la **Figura 4.12**.



**Figura 4.12.** Esquema y montaje del ensayo de la conductividad hidráulica.

#### 4.2.3. Muestreos del agua residual

El muestreo del agua residual se hizo directamente del conducto ubicado a la salida del punto 5 (salida de los humedales artificiales de flujo horizontal) de la EDAR de Carrícola (**Figura 4.13**). El muestreo se realizó con una periodicidad variable en función de los ensayos en el laboratorio, los cuales variaron entre 15 y 30 días. El agua se almacenó en garrafas, manteniéndolas en nevera a una temperatura de 4°C.



**Figura 4.13.** Imagen de un muestreo de la salida de los humedales de flujo horizontal en la EDAR de Carrícola.

**Fecha:** 07 de febrero de 2017.

También se tomó agua residual de la EDAR Los Monasterios, que trata el agua residual de una urbanización en el Municipio de Puçol (Valencia), en la que se tiene implementada como sistema de depuración un proceso de oxidación total junto con macrófitas flotantes que ayudan a mejorar el proceso de depuración del agua residual y reducen el consumo energético. En el tratamiento terciario cuenta con dos humedales de flujo superficial y subsuperficial (**Figura 4.14**). El muestreo del agua residual en la EDAR Los Monasterios se realizó del efluente del humedal superficial.



**Figura 4.14.** Tratamiento terciario en la EDAR Los Monasterios, mediante humedales artificiales: a) flujo superficial y b) flujo subsuperficial

Los parámetros evaluados del agua residual se describen en la **Tabla 4.2**, los cuales se analizaron semanalmente, con el fin de conocer las condiciones reales en cada ensayo del laboratorio. El pH, la conductividad y el oxígeno disuelto se midieron en un equipo de sondas manual de medición universal. Los demás parámetros fueron analizados mediante test Spectroquant de Merck®. En dicha tabla se indica además, el método en el que se basa el test correspondiente para cada parámetro.

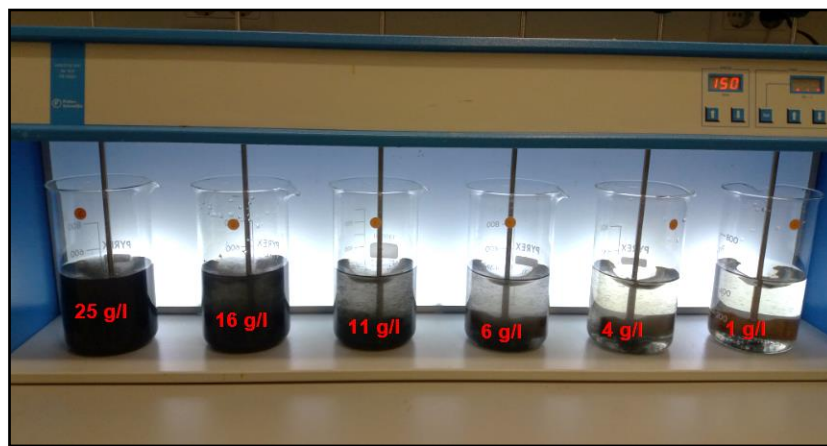
**Tabla 4.2.** Parámetros analizados del agua residual.

Parámetro	Método de análisis	Intervalo de medida	Unidad
<b>pH</b>			
<b>Conductividad</b>			μS/cm
<b>Concentración de sales</b>			g/l
<b>Oxígeno disuelto</b>			mg O <sub>2</sub> /l
<b>Temperatura</b>			°C
<b>Turbidez</b>	Fotométricamente	1-100	NTU
<b>Fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)</b>	ISO 6878	0.01-5.00	mg P/l
<b>Amonio (NH<sub>4</sub>)</b>	ISO 7150-1	0.01-3.00	mg N/l
<b>Nitratos (NO<sub>3</sub>)</b>	Fotometría (formación de nitrocompuesto rojo)	0.2 -20.0	mg N/l
<b>Nitritos (NO<sub>2</sub>)</b>	EPA 354.1, APHA 4500, DIN EN 26777D10	0.002-1.00	mg N/l
<b>DQO</b>	ISO 15705	4-40	mg/l
<b>Aluminio</b>	APHA 3500-AI-B y DIN ISO 10566 E30	0.02 -1.2	mg Al/l

#### 4.2.4. Pruebas de adsorción

##### 3.2.5.1. Isotermas de adsorción

Los ensayos de equilibrio o isothermas de adsorción se llevaron a cabo para determinar la capacidad máxima de adsorción de fosfatos sobre el material adsorbente (fango). Se decidió evaluar sólo la adsorción del fosfato, porque representa entre el 95-98% del fósforo total (7.56 -8.18 mg P<sub>i</sub>/l). Para realizar el ensayo, se puso en contacto 500 ml de agua residual con una concentración de fosfatos conocida (entre 7.5 y 8 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/l), con cantidades de lodo crecientes comprendidas entre 1 y 25 g lodo/l. Aunque la concentración de sólidos del agua residual es baja (5 mg SS/l), se filtró, para evitar interferencias con el proceso de adsorción del material.



**Figura 4.15.** Imagen del ensayo del equilibrio de adsorción

Las soluciones se mantuvieron en agitación a 150 rpm en un equipo de Jar Test como se muestra en la **Figura 4.15**. Condición similar se utilizó en otros estudios, 150 rpm (Navarro, 2004), 200 rpm (Razali, 2007) y 400 rpm (Nawar, 2015). La agitación permaneció hasta alcanzar el equilibrio (punto en el cual la velocidad de adsorción es igual a la desorción). Los ensayos se realizaron a temperatura media de 21 °C y a un pH promedio de 8.6.

Posteriormente se retiraron las muestras de los agitadores y se filtraron usando un filtro de 0.45 µm, para separar los sólidos del líquido. La concentración de fosfatos fue determinada con un espectrofotómetro, según procedimientos operativos estándar. Conociendo la concentración de fosfatos en la fase líquida se determinó la concentración del soluto en la fase sólida con la **ecuación (12)**. Ecuación que resulta después de aplicar un balance de materia.

$$q_e = (C_i - C_e) \frac{V_d}{m} \quad \text{Ec. (12)}$$

Donde:

$q_e$  (mg P- PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/g): concentración del soluto en la fase sólida, esto es cantidad de fosfato adsorbido por unidad de masa del lodo.

$C_i$  (mg P-  $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$ ): concentración inicial del soluto en la fase líquida.  
 $C_e$  (mg P-  $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$ ): concentración en equilibrio del soluto en la fase líquida.  
 $V_d$  (l): volumen de la solución.  
 $m$  (g): masa del adsorbente.

Las isothermas de adsorción se realizaron para los cuatro tamaños de partículas de material adsorbente y por duplicado para obtener datos representativos.

Antes de realizar los ensayos se determinó el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio, para ello se preparó una solución del agua residual con 20 g/l de lodo, la cual se mantuvo en agitación durante 30 horas y se determinó la concentración de fosfatos en el tiempo. Finalmente, se relacionó la concentración inicial del soluto con la variación de la concentración en el tiempo. Los resultados de este ensayo indican que en 24 h la relación  $C/C_0$  es muy baja y apenas varía si se mantiene más tiempo. Por ello se decidió establecer como tiempo de equilibrio 24 horas.

Los datos obtenidos se analizaron utilizando los modelos de Langmuir y Freundlich para determinar los parámetros de adsorción correspondientes.

### 3.2.5.2. Ensayos en columna

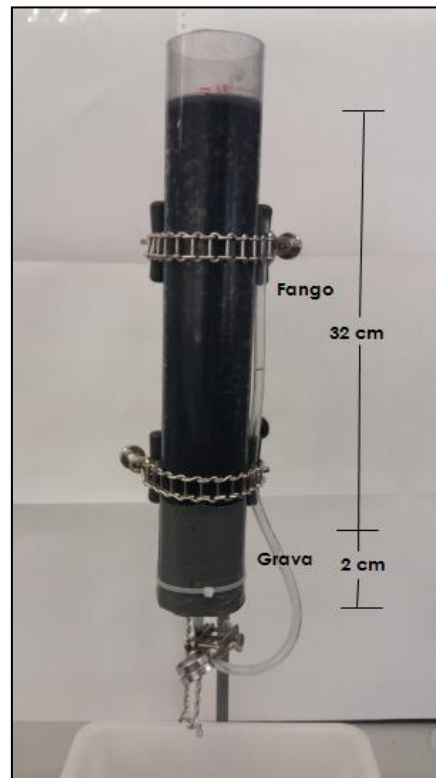
Los ensayos en columna se realizaron con un tamaño de partícula del material adsorbente de 0.83 - 2.38 mm. Se seleccionó este tamaño porque se demostró que el material tiene una buena conductividad hidráulica y entre los dos tamaños más grandes es el que presentó una mayor capacidad máxima de adsorción. La forma de operar fue en régimen discontinuo y continuo. Las columnas se utilizaron para simular sistemas de humedales subsuperficiales de flujo vertical.

Las columnas fueron alimentadas con el agua residual del efluente de los humedales artificiales de flujo horizontal de la EDAR de Carrícola y de la EDAR Los Monasterios. Los ensayos se efectuaron a temperatura ambiente entre 16 y 21°C. En las últimas semanas del experimento se adicionó P al agua residual, mediante una solución de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  hasta obtener una concentración media de 10 mg P-  $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$ , con el fin de acelerar la saturación de las columnas y mantener unas condiciones medias de concentración típica de un agua residual urbana.

#### 1. Operación en régimen discontinuo

La operación en régimen discontinuo se realizó en una columna de PVC con un diámetro interno de 6 cm y una longitud de 40 cm. Para la preparación de la columna se rellenó 2 cm de espesor con gravas de diámetro entre 0.5 y 1.0 cm, como soporte al material adsorbente y evitar que el mismo saliera en el efluente. La altura del material adsorbente fue de 32 cm con una masa de 629.54 g.

En la **Figura 4.16**, se muestra una fotografía del montaje de la columna con operación en régimen discontinuo. El experimento se realizó a temperatura ambiente con oscilaciones entre 16 y 21 °C. Además de evaluar la remoción de fósforo se analizaron los mismos parámetros del agua residual de entrada que se describen en la **Tabla 4.2**.



**Figura 4.16.** Imagen del montaje experimental utilizado en el estudio de adsorción en discontinuo.

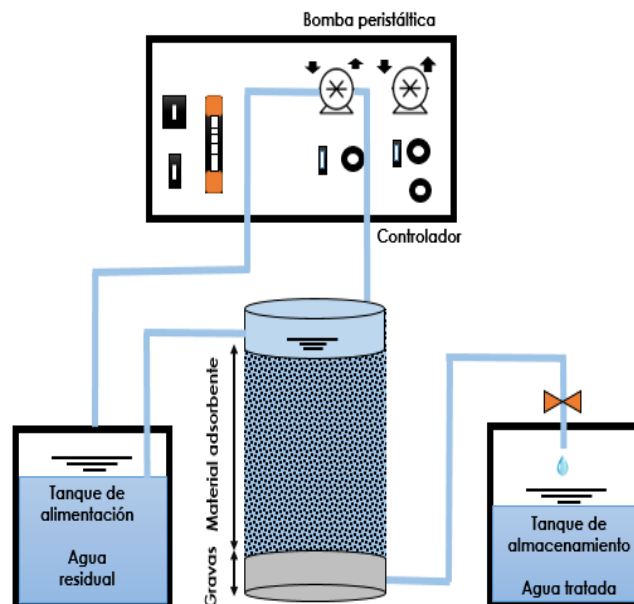
## 2. Operación en régimen continuo

La operación en continuo se realizó en una columna de metacrilato con diámetro de 18.9 cm. Al igual que en la columna de régimen discontinuo se rellenó la parte inferior con gravas de diámetro entre 0.5 y 1.0 cm ocupando un espesor de 2.5 cm, sobre las cuales se colocó 28 cm del material adsorbente que corresponde a una masa de **6323.80 g**. La operación se realizó con una carga hidráulica superficial (CHS) que varió entre 0.09 y 0.22 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d, lo que corresponde a un caudal medio diario de 2.5 y 6.3 l/d respectivamente.

En la **Figura 4.17** se muestra el esquema del montaje experimental realizado con operación en régimen continuo, para la cual se utilizó una bomba peristáltica Biokontroll - Mark 2 con frecuencia de giro ajustable. Para la alimentación se utilizó un tanque reservorio el cual se llenaba diariamente de acuerdo al caudal tratado. El caudal a la salida se controló con una llave de paso y el agua tratada se



almacenó en un tanque. La columna se mantuvo con un nivel por encima del material, con el fin de reducir caminos preferenciales. Los análisis se realizaron de una muestra compuesta diaria.



**Figura 4.17.** Esquema del montaje experimental en el estudio de adsorción en régimen continuo.

En la **Figura 4.18** se muestra una imagen general del montaje experimental realizado, donde se puede observar todos los elementos descritos anteriormente.



**Figura 4.18.** Imagen del montaje experimental utilizado en el estudio de adsorción en continuo.

### 3. Velocidad de eliminación de P en los ensayos en columna

Para evaluar la velocidad de eliminación de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> se utilizó un modelo de eliminación de primer orden simplificada (Ec. 13), que describe la relación entre la eliminación de P y el tiempo de retención hidráulico (TRH), la cual ha sido utilizada en otros estudios similares (Babatunde et al., 2009) para evaluar la eliminación de P en relación al TRH con datos de sistema de humedales subsuperficiales verticales a escala de laboratorio.

$$C_e = C_i \exp\left(\frac{KTRH}{h}\right) \quad \text{Ec. (13)}$$

Donde:

C<sub>i</sub> y C<sub>e</sub> (mg P- PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/l): concentración de P- PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> del influente e efluente respectivamente.

K (m/d): constante de velocidad de eliminación.

TRH (d): tiempo de retención hidráulico

h (m): profundidad efectiva.

#### 4.2.5. Ensayo de la aplicabilidad del fango para eliminar fósforo en el tratamiento físico – químico de aguas residuales.

Además de evaluar la capacidad de adsorción de fósforo sobre el fango, se evaluó la factibilidad de reutilizarlos directamente en el tratamiento físico – químicos, para la eliminación de un porcentaje del fósforo de las aguas residuales. Según los estudios de Horth et al. (1994), citado por Babatunde y Zhao (2007) se demostró que bajo ciertas condiciones de adición óptima de lodo de aluminio en el tratamiento físico químico de aguas residuales se mejora la eliminación de fosfatos al igual que la eliminación de grasas, aceite, DQO y SST, potenciando su eliminación cuando se combina con un coagulante químico.

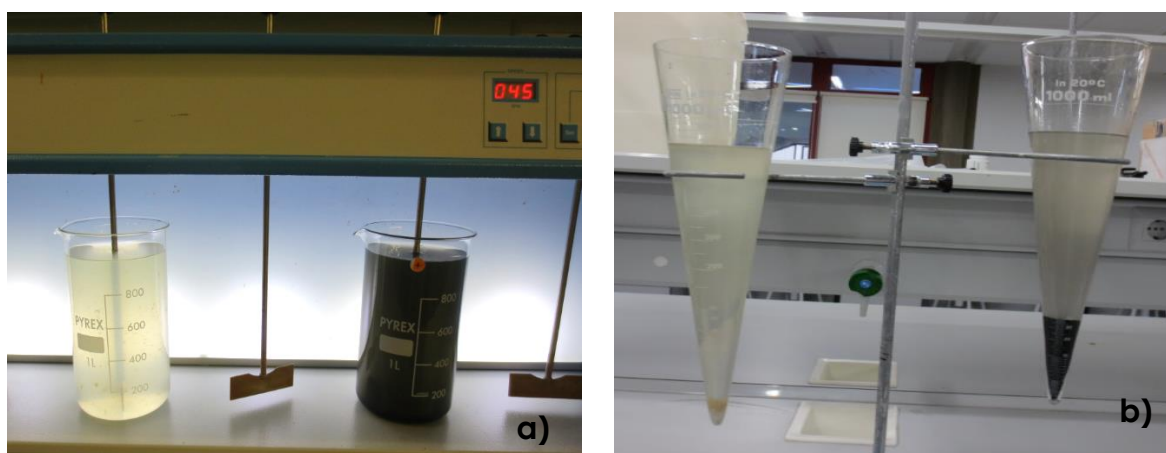
Los procesos físico-químicos en el tratamiento de las aguas residuales se utilizan principalmente para eliminar material coloidal o sustancias solubles presentes en el agua, mejorando el funcionamiento de la planta de tratamiento. Si el proceso se realiza antes de la sedimentación primaria, disminuye la carga orgánica que llega al tratamiento biológico, con lo que aumenta la capacidad de tratamiento de la planta.

El agua residual utilizada en este ensayo es la que ingresa a la EDAR de Carrícola, recolectada en el punto 1 (entrada al tanque Imhoff 1) que se describe en el numeral 4.1.2. Este ensayo se llevó a cabo poniendo 20 g de fango con un tamaño de partícula de 0.83 – 2.38 mm en un (1) litro de muestra. Se utilizó esta concentración, dado que, en los ensayos de las isotermas de adsorción de fósforo, se demostró que a esta concentración el equilibrio se alcanza rápidamente.

La solución se puso en agitación a 120 rpm (mezcla rápida) durante 1 minuto, posteriormente se redujo la velocidad a 45 rpm (mezcla lenta), y se mantuvo esta

velocidad unos 25 min, con la finalidad de reproducir las condiciones de un tratamiento físico químico habitual. Posteriormente, se vertió el contenido del vaso en el cono Imhoff y se dejó decantar durante 60 minutos, periodo en el cual se realizó mediciones de la turbidez del sobrenadante y el volumen sedimentado a lo largo del tiempo. Las muestras a medir fueron sacadas a 5 cm del borde superior de la solución, evitando la resuspensión del fango. Después de los 60 minutos se determinaron sólidos suspendidos y la concentración de fósforo del sobrenadante.

En la **Figura 4.19** se muestran las imágenes de la realización del ensayo durante la agitación y sedimentación en el cono Imhoff. El ensayo se comparó con un blanco (muestra sin lodo), empleando el mismo procedimiento.



**Figura 4.19.** Ensayos de coagulación-floculación. a) agitación y b) sedimentación en cono Imhoff

#### 4.2.6. Ensayo de plantaciones

Para evaluar el crecimiento de las plantas sobre el fango se realizó una siembra de seis tallos de la especie carrizo común (*Phragmites australis*) en un recipiente con un diámetro interno de 18.9 cm y una altura de 45 cm. Se puso una base (8 cm) de gravas de diámetro entre 0.5 y 1 cm y sobre las gravas 4408.52 g de fango con un tamaño de partícula entre 2.30 -9.50 mm. El trasplante se realizó en la primera semana de marzo de 2017 de una plantación que estaba despuntando su crecimiento. Se efectuó un seguimiento durante siete semanas. Las plantas se regaron dos veces por semana con agua residual tratada de la EDAR de Carrícola, la misma que se utilizó en los ensayos de columna.

En la **Figura 4.20** se muestra las fotografías durante la siembra de las plantas en la que se incluye una foto de la maceta de donde se tomaron las plantas y en la que se puede observar que estaban comenzando a rebrotar.



**Figura 4.20.** Siembra plantaciones. a) maceta de donde se tomaron las plantas y b) carrizo común trasplantado.

#### 4.2.7. Análisis estadístico

Se calcularon los valores medios y las desviaciones estándar de los resultados en la eliminación del nitrógeno inorgánico disuelto (NID), conformado por amonio, nitratos y nitritos de los ensayos en las columnas de flujo discontinuo y continuo para cada TRH en los que se operó cada sistema. Se realizó además un análisis estadístico empleando un paquete informático STATGRAPHICS plus 5. En primera instancia se averiguó si los datos presentaban una distribución normal, mediante la prueba de Shapiro-Wilk. En función de los resultados de las pruebas de normalidad se aplica un análisis u otro: si las variables presentan una distribución normal se realiza el análisis de la varianza (ANOVA) y, si no lo son, se utiliza una prueba no paramétrica (test de Kruskal-Wallis).

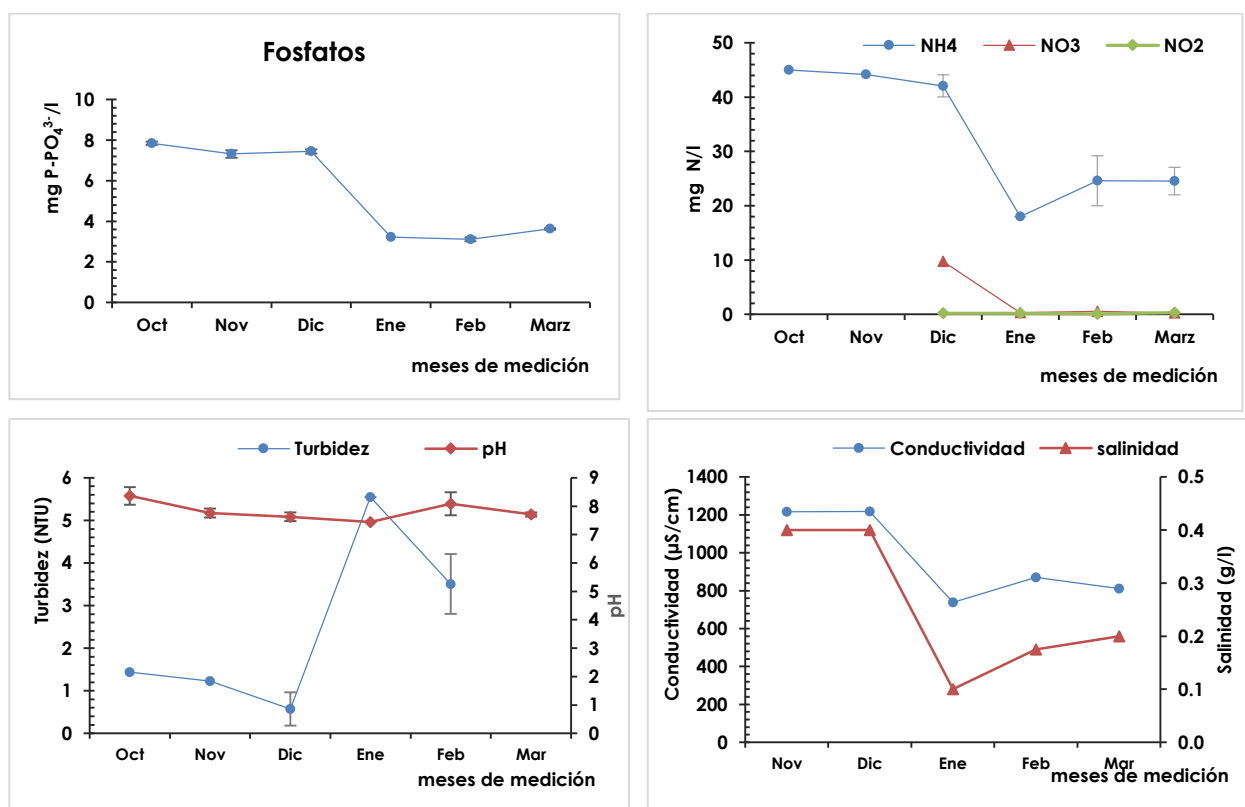
El análisis estadístico se realiza para conocer si existen diferencias significativas entre los grupos de datos y ver si algún grupo presenta mejor rendimiento. Como significancia estadística se tomó para el error de tipo I una probabilidad del 5% o menor ( $p \leq 0.05$ ).

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. CARACTERÍSTICAS DEL AGUA RESIDUAL

En la **Figura 5.1**, se muestra la evolución de los parámetros analizados en el agua residual (efluente de los humedales artificiales de la EDAR de Carrícola) desde octubre de 2016 a marzo de 2017. Las concentraciones medias de fósforo, nitrógeno amoniacal y nitrato desde octubre a diciembre fueron 7.5 mg P-  $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$ , 42.8 mg N-  $\text{NH}_4^+$  y 9.7 mg N- $\text{NO}_3$ , las cuales disminuyeron un 60% aproximadamente a partir del mes de enero de 2017. Esta disminución de las concentraciones es debido a lluvias intensas presentadas en estos meses (enero-marzo) con precipitaciones mensuales medias de 264 mm (Instituto Valenciano de investigaciones agrarias (RIESGOSIVIA)). El agua residual fue analizada cada semana y su variación no fue significativa con respecto a la medición inicial. Las barras de error representan la variabilidad a lo largo del mes.

Igualmente, la conductividad eléctrica y la salinidad disminuyeron de 1200 a 738  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y de 0.4 a 0.1 g/l respectivamente a partir del mes de enero de 2017.



**Figura 5.1.** Evolución de los parámetros del agua con la que se realizó los experimentos (EDAR de Carrícola desde octubre de 2016 a marzo de 2017)

El agua residual tratada de la EDAR los Monasterios se empleó en las últimas semanas de marzo y primera de abril de 2017, la cual presentó concentraciones medias de 3.37 mg P/l de fosfatos, 0.40 mg N/l de nitrógeno amoniacal y 13.70 mg N/l de nitratos.

## 5.2. COMPOSICIÓN FÍSICO – QUÍMICA DE LOS FANGOS

El lodo deshidratado tiene una densidad aparente entre 0.68 y 0.69 g/cm<sup>3</sup> y una porosidad entre 60 y 62% a un tamaño de partícula de 2.38-9.50 mm y 0.83-2.38 mm, respectivamente. Estos son valores comparables con otros estudios de materiales adsorbentes para eliminar el fósforo en sistemas de humedales artificiales que varían entre 0.60-1.80 g/cm<sup>3</sup> para la densidad aparente y entre 30 y 45% para porosidad (Del Bubba et al., 2003; Babatunde et al., 2009 y Navarro et al., 2014). No obstante, una vez se puso en funcionamiento las columnas y al estar el lodo en contacto con el agua, éste se expandió, lo que produjo que la porosidad disminuyera de 60% a 33%, para un tamaño de partícula de 0.83-2.38 mm.

Por otro lado, la conductividad hidráulica del lodo a un tamaño de partícula de 0.83-2.38 mm fue de **158 m/d**, determinada a partir del método de carga constante y aplicando la ecuación 11, valor que se encuentra en el rango teórico (60 -1000 m/d) establecido para tamaños de partícula entre 0.5 y 3 mm (Kadlec y Wallace, 2008). La conductividad hidráulica es superior a los establecidos para arenas medias y gruesas que se encuentran en el rango entre 6 - 36 m/d (Kadlec y Wallace, 2008). El resultado obtenido indica que el lodo a un tamaño de partícula de 0.83 - 2.38 mm presenta buena capacidad de infiltración y puede ser utilizado en estado puro, sin mezclarlo con otros materiales para mejorar la conductividad hidráulica.

No obstante, se debe tener en cuenta en el diseño de humedales artificiales por ejemplo, que la conductividad hidráulica se va reduciendo con el paso del tiempo por retención de sólidos y crecimiento del biofilm, por lo que es necesario adoptar un factor de seguridad (García y Corzo, 2008).

Los valores de densidad aparente, porosidad, porcentaje de humedad, sólidos suspendidos volátiles, conductividad hidráulica y velocidad de vaciado se muestran en la **Tabla 5.1**.

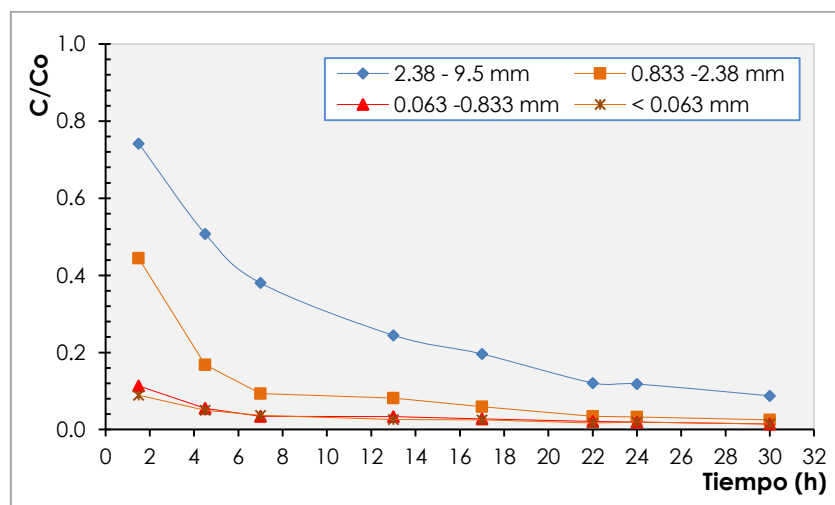
**Tabla 5.1.** Parámetros físicos – químicos del material adsorbente a diferentes tamaños de partícula

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

### 5.3. PRUEBAS DE ADSORCIÓN

#### 5.3.1. Isotermas de adsorción

Los resultados del ensayo para la determinación del tiempo de equilibrio se muestran en la **Figura 5.2**. En ella se puede observar que el ratio  $C/C_0$  disminuye rápido en las primeras horas del ensayo. Las concentraciones en equilibrio se alcanzaron más rápido para un tamaño menor de partícula. Para los tamaños de 0.06 - 0.83 mm y < 0.06 mm, el equilibrio se obtuvo a partir de las 6 h y fue más lento para el tamaño de partícula de 2.38 - 9.50 mm. En consecuencia, se tomó un tiempo de equilibrio de 24 horas. En otros estudios similares el tiempo de equilibrio ha sido de 48 h (Babatunde et al., 2009) y de 24 h (Razali, 2007).



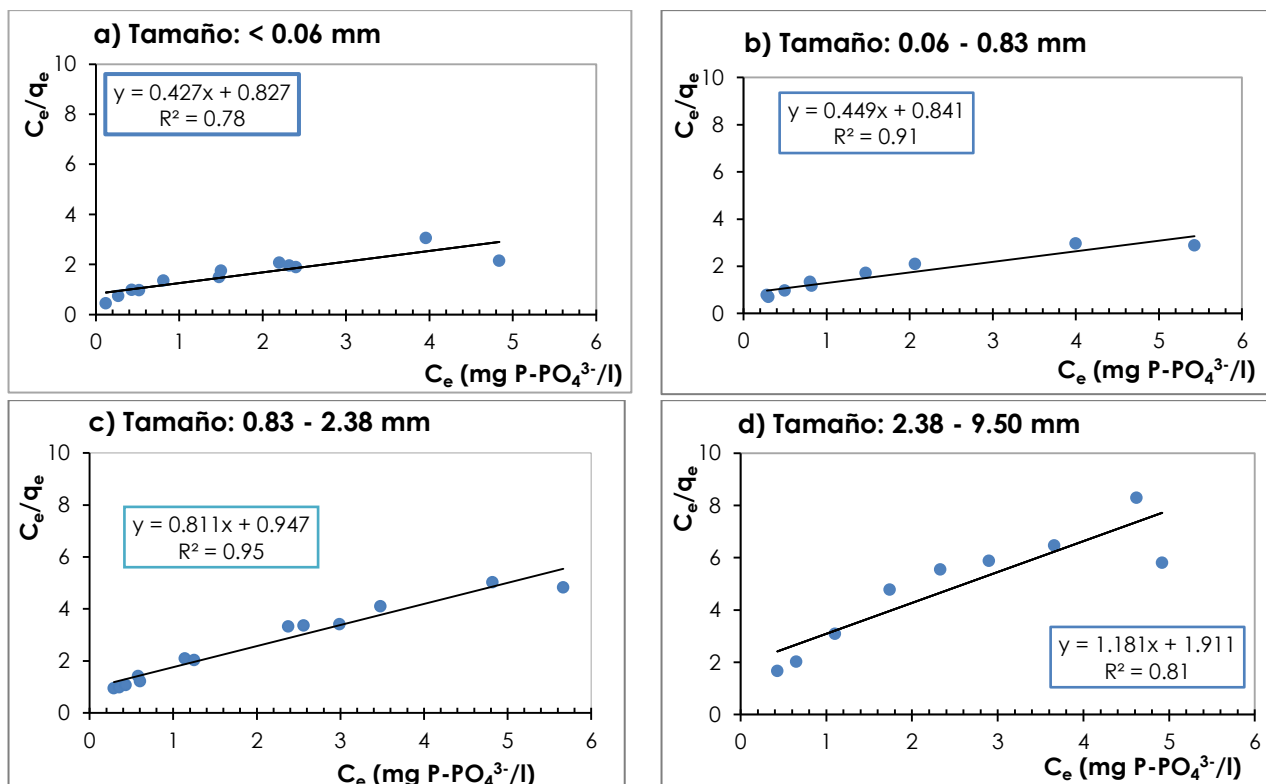
**Figura 5.2.** Relación entre  $C/C_0$  en función del tamaño de partícula, usando una dosificación del adsorbente (lodo) de 20 g/l y una concentración inicial de fósforo de 7.60 mg  $P-PO_4^{3-}/l$

Una vez fijado el tiempo de equilibrio, se procedió a realizar los ensayos tipo “batch” para obtener las isothermas de adsorción. Transcurrido el tiempo de equilibrio, se analizó la concentración en equilibrio ( $C_e$ ) y se determinó la cantidad de fosfato adsorbido por el adsorbente ( $q_e$ ) aplicando el balance de materia al sistema, según la ecuación (12).

Para ajustar los datos experimentales al modelo matemático de Langmuir, se linealizó la ecuación (1) en la forma de la ecuación (14). Los resultados de la Linealización se muestran en la **Figura 5.3**.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{bq_{m\acute{a}x}} \quad \text{Ec. (14)}$$

Está expresión permite calcular la capacidad máxima de adsorción y la constante de Langmuir, a partir de la pendiente ( $1/q_{m\acute{a}x}$ ) y de la ordena en el origen ( $1/bq_{m\acute{a}x}$ ) que resulta de la regresión lineal de los datos experimentales.



**Figura 5.3.** Linealización de los datos experimentales para ajustar al modelo de Langmuir.

Los valores obtenidos de la capacidad máxima de adsorción a las condiciones experimentales se presentan en la **Tabla 5.2**, con valores de  $R^2$  entre 0.77 y 0.95. La mayor capacidad máxima de adsorción de fosfatos obtenida fue de **2.34 mg P- $\text{PO}_4^{3-}$ /g** que corresponde a un tamaño de partícula inferior a 0.06 mm, sin embargo, la diferencia con un tamaño de partícula entre 0.83 y 0.063 mm (2.23 mg P- $\text{PO}_4^{3-}$ /g) es de **4.7%**. Una diferencia muy pequeña para el esfuerzo que supone llegar a un tamaño tan pequeño. Por otro lado, a ese tamaño seguramente no filtraría bien el agua, por lo que habría que mezclarlo con arena/gravilla.

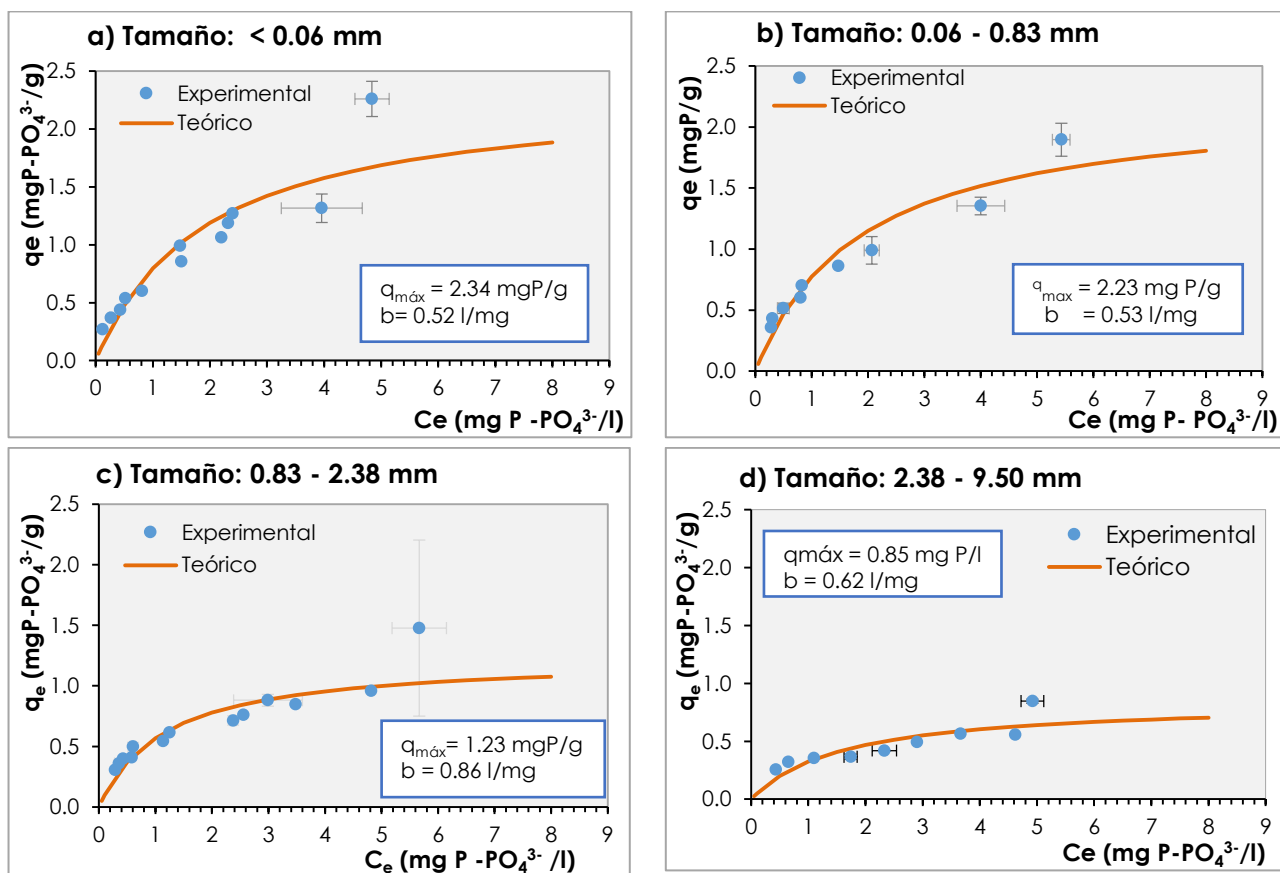
Por otro lado, los tamaños más grandes de 2.38 – 9.50 y 0.83 – 2.38 mm, mostraron capacidades de adsorción más bajas de 0.85 y 1.23 mg P- $\text{PO}_4^{3-}$ /g respectivamente, resultados que son de esperar dado que a un menor tamaño de partícula mayor será el área de contacto y por ende mayor la capacidad de adsorción.

**Tabla 5.2.** Parámetros del modelo de Langmuir de las isothermas de adsorción de fosfatos sobre el fango a diferentes tamaños de partícula.

Tamaño de partícula (mm)	$q_{\text{máx}}$ (mg P- $\text{PO}_4^{3-}$ /g)	$b$ (l/mg)	$R^2$
< 0.063	2.34	0.52	0.76
0.063 - 0.83	2.23	0.53	0.91
0.83 - 2.38	1.23	0.86	0.95
2.38 – 9.5	0.85	0.62	0.81



Los datos experimentales junto con el ajuste del modelo de Langmuir se muestran en la **Figura 5.4**. Como se observa, el modelo de Langmuir representa adecuadamente los datos experimentales.



**Figura 5.4.** Modelo de Langmuir de las isotermas de adsorción de fosfatos en el lodo de los tamaños a)  $< 0.06$  mm, b)  $0.06 - 0.83$  mm, c)  $0.83 - 2.38$  mm y d)  $2.38 - 9.50$  mm.

En la **Tabla 5.3** se compara los resultados obtenidos de la capacidad máxima de adsorción de fosfatos con otros estudios realizados a tamaños de partícula similares. Se observa, que el lodo evaluado en este estudio presenta una capacidad de adsorción superior a otros materiales de origen mineral como la zeolita, la caliza y la dolomita y, de subproductos industriales (escorias de horno), cuya capacidad de adsorción es más limitada. La capacidad de eliminación del lodo a un tamaño  $2.38 - 9.50$  mm ( $0.85$  mg P- $\text{PO}_4^{3-}$ /g) es superada sólo en un 16% por el filtralite P ( $1.018$  mg P- $\text{PO}_4^{3-}$ /g), producto de origen comercial.

En comparación, con las capacidades de adsorción de los lodos de ETAP, los resultados obtenidos son similares a los estudios de Yang (2006), Razali (2007) y Navarro (2014) con valores que varían entre  $0.7$  y  $3.5$  mg P- $\text{PO}_4^{3-}$ /g a pH entre 7 y 9. Sin embargo, la capacidad de adsorción obtenida en el estudio de Babatunde et al. (2009) es superior hasta 8 veces más ( $10.2$  mg P-  $\text{PO}_4^{3-}$ /g a pH 9) a las encontradas en este trabajo ( $1.23$  mg P-  $\text{PO}_4^{3-}$ /g a pH 8.6) para un tamaño de partícula de  $0.83$ - $2.38$  mm. Unas de las razones que puede describir este hecho, es que las concentraciones

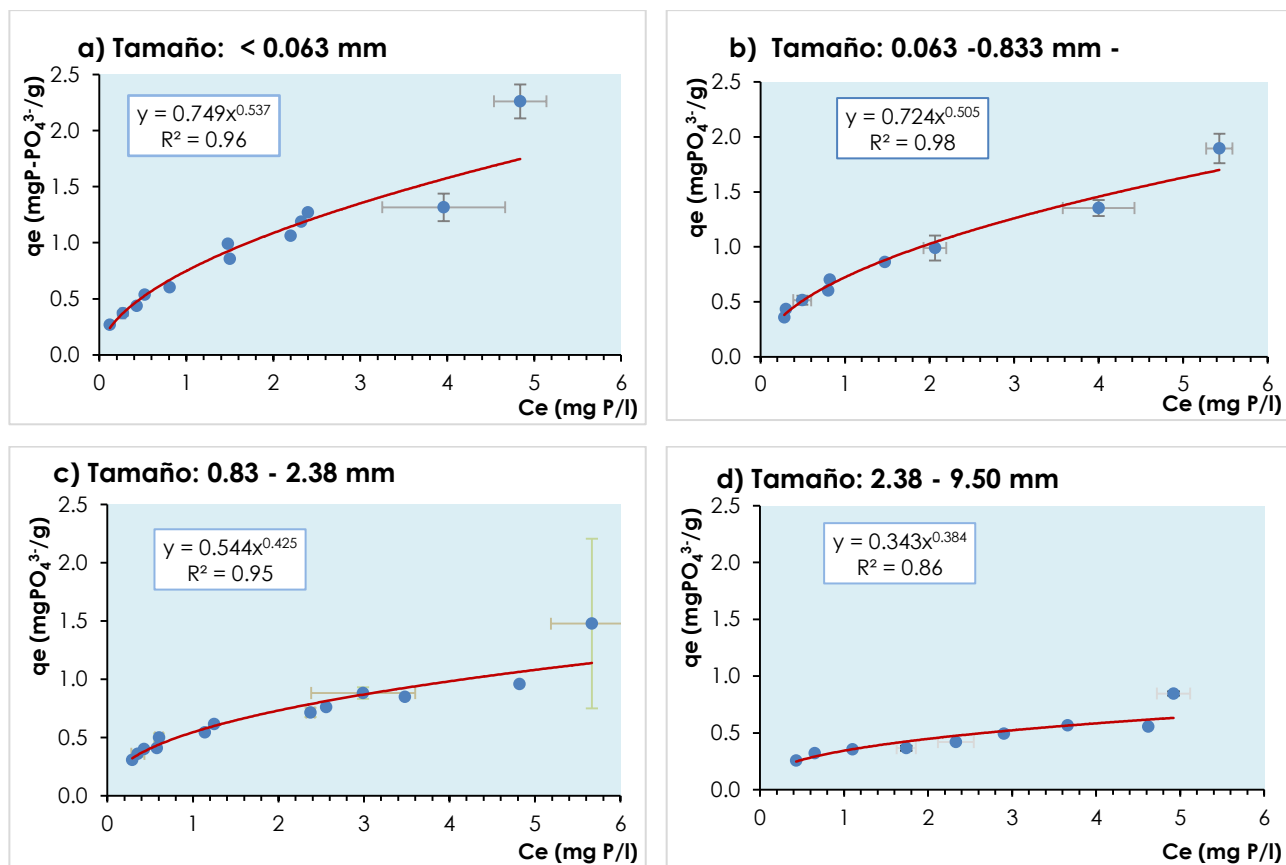
iniciales de fósforo que utilizó Babatunde et al. (2009) son muy elevadas (0 y 360 mg P- PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/l).

**Tabla 5.3.** Capacidades máximas de adsorción de fosfatos sobre diferentes materiales

Material	Tamaño de partícula (mm)	pH	q <sub>máx</sub> (mg P- PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /g)	Autor
<b>Zeolita</b>	4.2-12.2	6.5	0.46	Drizo et al., 1999
<b>Caliza</b>	6.8 -12.6	7.8	0.68	Drizo et al., 1999
<b>Dolomita</b>	1.2 – 26.3	7.8	0.168	Prochaska y Zouboulis, 2006
<b>Arenas con óxidos de hierro</b>	0.3 -0.4	5.37	0.37	Martín et al., 2013
<b>Escorias de horno</b>	0.125 – 4 mm	-	0.8 – 1 escoria cristalina 0.15 – 0.4 escoria amorfa	Johansson, 1999
<b>Filtralite P</b>	0.5 -4 mm	10.7	1.018	Adám, et al., 2007
<b>Lodo – Al</b> (C <sub>i</sub> = 4.8 mg P/l)	0.063 – 2.36	4.3 9	3.5 0.7	Yang et al., 2006
<b>Lodo – Al</b> (C <sub>i</sub> = 5 mg P/l T <sub>eq</sub> = 24 h)	< 2.36	9 4	2.05 3.33	Razali et al., 2007
<b>Lodo-Al</b> (C <sub>i</sub> = 0 -360 mg P/l T <sub>eq</sub> = 48 h)	0.4 -1.8	9 7	10.2 23	Babatunde et al., 2009
<b>Lodo – Al</b> (T <sub>eq</sub> = 24 h)	2.10 - 3.20	7	1.09 (C <sub>i</sub> =10 mg P/l) 2.58 (C <sub>i</sub> =20 mg P/l)	Navarro, 2014
<b>Lodo –Al</b> (C <sub>i</sub> = 20 mg P/l)	-	5	6.21	Nawar et al., 2015
<b>Lodo-Al</b> (C <sub>i</sub> = 7.6 mg P/l)	< 0.06 0.06 - 0.83 0.83 - 2.38 2.38 - 9.50	8.6	2.34 2.23 1.23 0.85	Este estudio

T<sub>eq</sub> = Tiempo de equilibrio y C<sub>i</sub>= concentración inicial de P- PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

El modelo matemático de Freundlich también representa apropiadamente los datos experimentales, como se muestra en la **Figura 5.5**. La ventaja que presenta el modelo de Langmuir es que permite determinar la capacidad máxima de adsorción.



**Figura 5.5.** Modelo de Freundlich de las isothermas de adsorción de fosfatos en el lodo de los tamaños a) < 0.06 mm, b) 0.06 - 0.83 mm, c) 0.83 - 2.38 mm y d) 2.38 - 9.50 mm.

Los valores de los parámetros del modelo de Freundlich se muestran en la **Tabla 5.4**, con  $R^2$  que varía entre 0.86 y 0.98 para tamaños de partícula de 2.38 – 9.50 mm y 0.06 – 0.83 respectivamente.

**Tabla 5.4.** Parámetros del modelo de Freundlich de las isothermas de adsorción de fosfatos sobre el fango a diferentes tamaños de partícula.

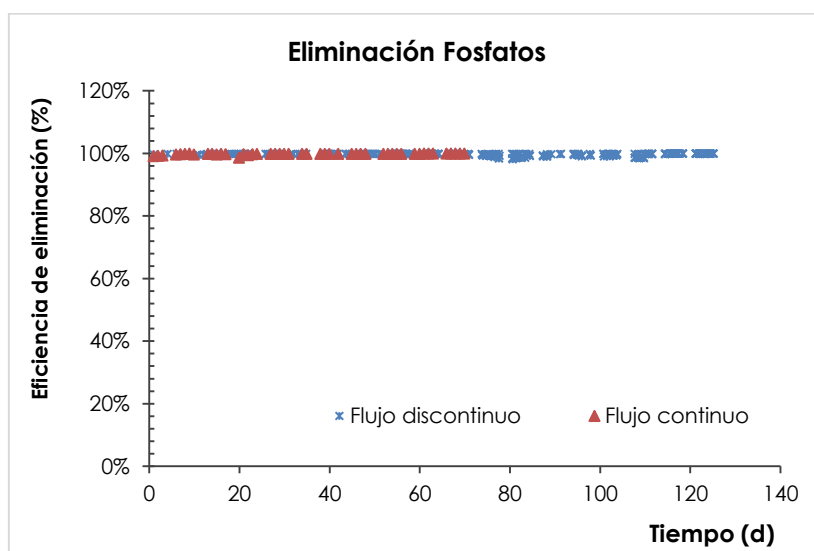
Tamaño de partícula (mm)	$K_f$ (l/g)	$1/n$	$R^2$
< 0.063	0.75	0.54	0.96
0.063 - 0.83	0.72	0.51	0.98
0.83 - 2.38	0.54	0.43	0.95
2.38 - 9.5	0.34	0.38	0.86

Según Ferrer y Polo (2005), los valores del exponente ( $1/n$ ) menores que la unidad se consideran favorables, ya que implican una alta tendencia a la adsorción para concentraciones bajas del soluto. Esta capacidad aumenta conforme aumenta el tamaño de partícula del adsorbente en este estudio. En cuanto a la constante  $K_f$ , que relaciona la afinidad entre el soluto y el material adsorbente, se puede observar que a menor tamaño de partícula mayor es el valor de  $K_f$ , indicando que hay una mayor afinidad del fosfato a un tamaño de partícula menor de lodo.

## 5.3.2. Ensayos en columna

### 5.3.2.1. Operación de las columnas en flujo continuo y discontinuo

En la **Figura 5.6** se muestra un gráfico de la eficiencia de eliminación del fósforo tanto de las columnas de flujo continuo y discontinuo en función del tiempo. Las dos columnas eliminaron fósforo eficazmente durante el tiempo del experimento (**125 y 70 días** para las columnas de flujo discontinuo y continuo respectivamente). Durante este periodo, la eficiencia media de eliminación de P-  $\text{PO}_4^{3-}$  fue del **99.7%** para ambos sistemas de operación. La concentración media de P en el influente durante los primeros 51 días para la columna en flujo discontinuo fue de 7.5 P-  $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$ , desde el día 52 hasta el día 115 se operó con una concentración media de 3.3 mg P-  $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$ . A partir de este momento se incrementó el P del influente con una solución de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , a **10 mg P- $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$** . Igualmente, para la columna de flujo continuo la concentración de P en el influente se incrementó de 3.3 a 10 mg P-  $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$  a partir del día 40. A pesar del incremento de P la eficiencia de eliminación permaneció constante.



**Figura 5.6.** Eficiencia de eliminación de fosfatos en las columnas experimentales en función del tiempo.

Por otro lado, la velocidad de eliminación de P en la columna de flujo discontinuo incrementó de 0.92 a 4.0 g P-  $\text{PO}_4^{3-}/\text{m}^2\text{d}$  cuando se aumentó la carga hidráulica superficial (CHS) instantánea media de 0.12 a 0.40  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$  y la concentración de P en el influente. En la columna de flujo continuo a CHS entre 0.09 y 0.22  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$  la velocidad media de P adsorbido fue de 0.33 g P- $\text{PO}_4^{3-}/\text{m}^2\text{d}$  (**Figura 5.7**), indicando que si se trabaja a mayor CHS en la columna de flujo continuo se obtendría igualmente, un buen rendimiento de eliminación de P y una mayor velocidad. Este resultado muestra que el lodo presenta buena capacidad para adsorber fósforo y es muy alta si se compara con sistema de humedales artificiales sin relleno adsorbente. En la EDAR de Carrícola, por ejemplo, la eliminación varía entre 0.05 y 0.15  $\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ , para una CHS de 0.035  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$ . En comparación con otros estudios de materiales

adsorbentes, la velocidad máxima de eliminación ( $4.0 \text{ g P-PO}_4^{3-}/\text{m}^2\text{d}$ ) obtenida se encuentra en los rangos teóricos que oscilan entre  $2.7$  y  $14.6 \text{ g P-PO}_4^{3-}/\text{m}^2\text{d}$  Babatunde et al. (2011b).

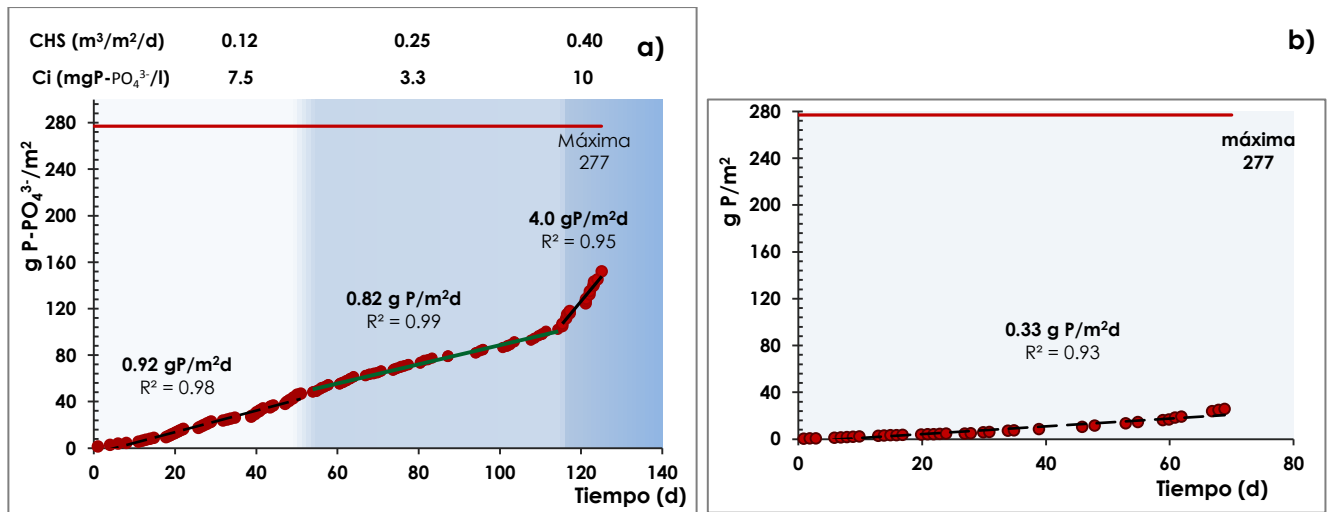
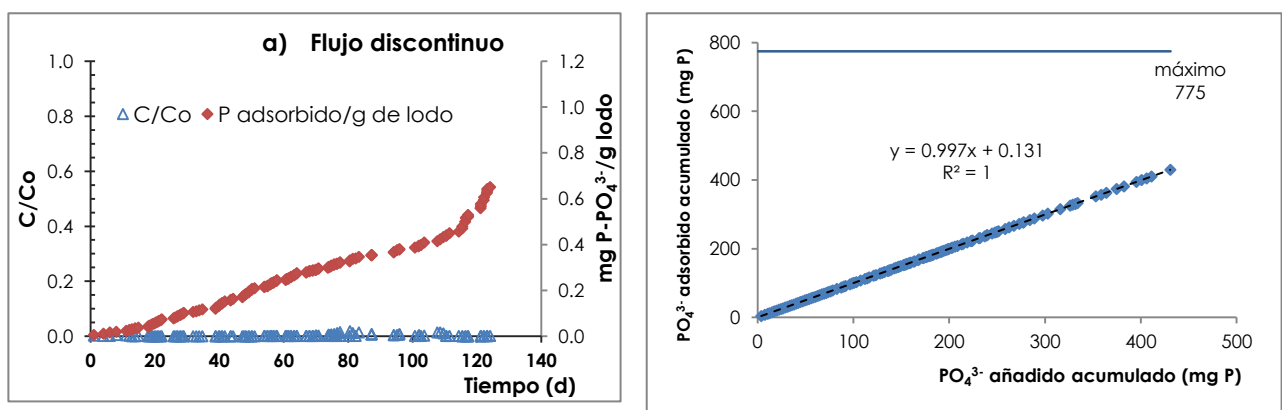
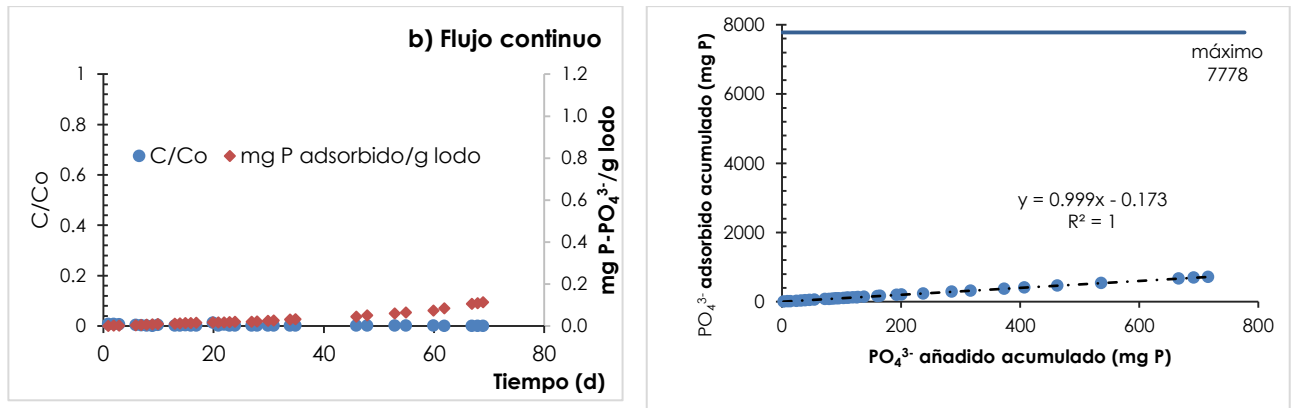


Figura 5.7. Masa de fosatos acumulada eliminada por  $\text{m}^2$  en las columnas: a) flujo discontinuo y b) flujo continuo.

Aunque los volúmenes de agua tratados durante el tiempo del experimento fueron significativos (**80 y 166 litros** en la columna de flujo discontinuo y continuo respectivamente), no se logró alcanzar el punto de saturación del P en el material adsorbente. Según la capacidad máxima de adsorción ( $1.23 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{g}$ ) el lodo adsorbe hasta  $277 \text{ g P-PO}_4^{3-}/\text{m}^2$ , lo que equivale a  $775 \text{ mg P}$  para la columna de flujo discontinuo y  $7778 \text{ mg P}$  para la de flujo continuo, lo que significa que se ha saturado sólo el **56 y 9%** de su capacidad de adsorción para cada columna (Figura 5.8).





**Figura 5.8.** Relación entre la concentración de efluente y el influente y acumulación de P añadido frente al adsorbido: a) flujo discontinuo y b) flujo continuo.

La relación entre la concentración de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> en el influente y en el efluente, es prácticamente cero (**Figura 5.8**), lo que significa que todo el fósforo añadido en las columnas (433 y 716 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) ha sido adsorbido por el lodo (432 y 715 mg P- PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> para la columna de flujo discontinuo y continuo respectivamente). A partir de lo cual y con la capacidad de adsorción, se calcula que es necesario **34 y 706 l** adicionales de agua residual en las columnas en discontinuo y continuo respectivamente para saturar el medio, siempre y cuando se tenga una concentración media del influente de 10 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/l.

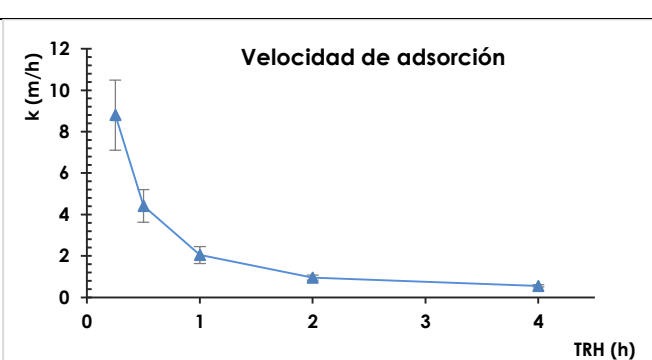
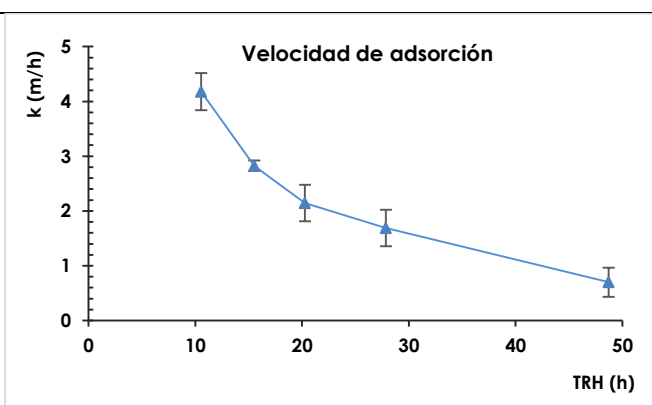
Es de señalar, que en los ensayos realizados como se mencionó en el apartado 5.2, la porosidad del material adsorbente disminuyó al comienzo del experimento pasando de 60 a 33%, y por ende su volumen útil. La primera aplicación de agua residual en la columna de flujo discontinuo fue de 0.52 l y tras su vaciado sólo se lixivió 0.3 l, momento en el cual se continuo aplicando el mismo volumen (0.3 l) hasta el día 70. En este momento se apreció una reducción de infiltración del medio, dado que se formaba una lámina libre de agua (0.8 -1.1cm) sobre la capa del material, correspondiente a un volumen entre 0.02 y 0.03 l, el cual no interaccionaba con el medio adsorbente. Por lo tanto, a partir del día 70 se optó por añadir el volumen necesario para saturar el medio, evitando que se formara una lámina de agua. El volumen de agua residual añadido en cada repetición varió entre 0.260 y 0.280 l.

### 5.3.2.2. Influencia del TRH en la velocidad de eliminación del fósforo.

La adsorción de fosfatos sobre el material adsorbente (fango) en la columna de flujo discontinuo se evaluó a diferentes tiempos de retención hidráulico (TRH) (24, 12, 4, 2, 1, 0.5 y 0.25 h). Los primeros ensayos se realizaron a TRH de 24 horas, pero tras evidenciar la adsorción de todo el P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> que ingresaba al sistema, se fue disminuyendo el TRH hasta 15 minutos, observándose que en este tiempo el P también era adsorbido.

La constante cinética de eliminación ( $k$ ) evaluada con la ecuación empírica (Ec.13) a diferentes TRH se muestra en la **Tabla 5.5**. Como se observa el valor de  $K$  disminuyó con el aumento del TRH, lo que se puede inferir que un aumento del TRH puede no mejorar la eliminación de P. El valor más alto (211 m/d) se obtuvo a un TRH de 0.25 h y a un TRH de 4 h fue de 13.4 m/d que comparado con los resultados del estudio de Babatunde et al. (2009), es superior un 38% (8.3 m/d a un TRH de 4 h), lo que ratifica que el lodo presenta una buena capacidad de adsorber fósforo.

**Tabla 5.5.** Relación de la velocidad de eliminación del P-  $\text{PO}_4^{3-}$  con el TRH.

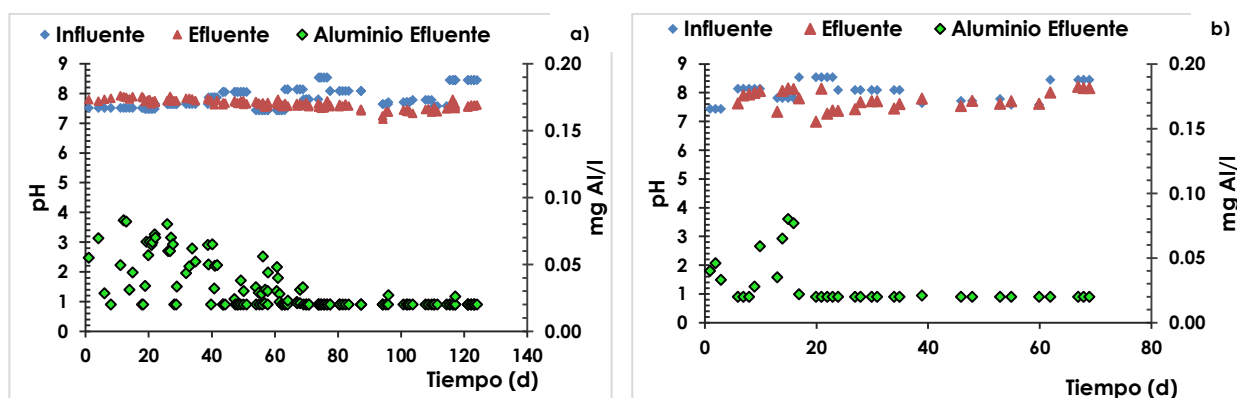
TRH (h)	K (m/h)	Representación
<b>Flujo discontinuo</b>		
0.25	8.80	
0.50	4.42	
1.0	2.04	
2.0	0.95	
4	0.56	
<b>Flujo continuo</b>		
11	4.18	
16	2.82	
20	2.15	
28	1.69	
49	0.70	

La velocidad de eliminación de P en la columna en flujo continuo se evaluó a TRH de 11, 16, 20, 28 y 49 horas. Igual que en la columna de flujo discontinuo, la velocidad disminuyó al aumentar el TRH (4.18 a 0.70 m/d), sugiriendo igualmente que un aumento del TRH no mejora la eliminación de P, lo que supondría que la columna de flujo continuo se puede trabajar a mayores CHS, sin embargo, no se realizaron ensayos aumentando la CHS dado que se tenía una limitación del volumen de agua residual tratada disponible.

#### 4.3.2.3. Comportamiento del pH y el aluminio en el efluente.

Se ha demostrado que el lodo de la ETAP La Presa en Manises tiene potencial para ser utilizado en sistemas de tratamiento a escala real para remover fósforo. Sin embargo, como el aluminio es el principal componente del lodo, se tiene la preocupación de que pueda ser lixiviado al reutilizarlo en el tratamiento de las aguas residuales y se convierta en una amenaza para el medio ambiente y la salud. Cabe señalar que los efectos tóxicos del aluminio afectan a todas las formas de vida incluidos los seres humanos, los animales, los peces y las plantas. En las plantas, por ejemplo, los efectos tóxicos del Al se observan en asociación con Al soluble ( $Al^{3+}$ ) que es biológicamente disponible en suelos y aguas ácidas ( $pH < 5.5$ ) pero es biológicamente inactivo a pH entre 5.5 y 8.5 (Babatunde et al., 2011a).

Por tanto, se realizó un seguimiento del Al en el efluente de las columnas al igual que el del pH (**Figura 5.9**), para evaluar si hay posible liberación del Al durante la reutilización del lodo para la adsorción del fósforo.



**Figura 5.9.** Seguimiento de pH y concentración del Al en el efluente de las columnas: a) flujo discontinuo y b) flujo continuo.

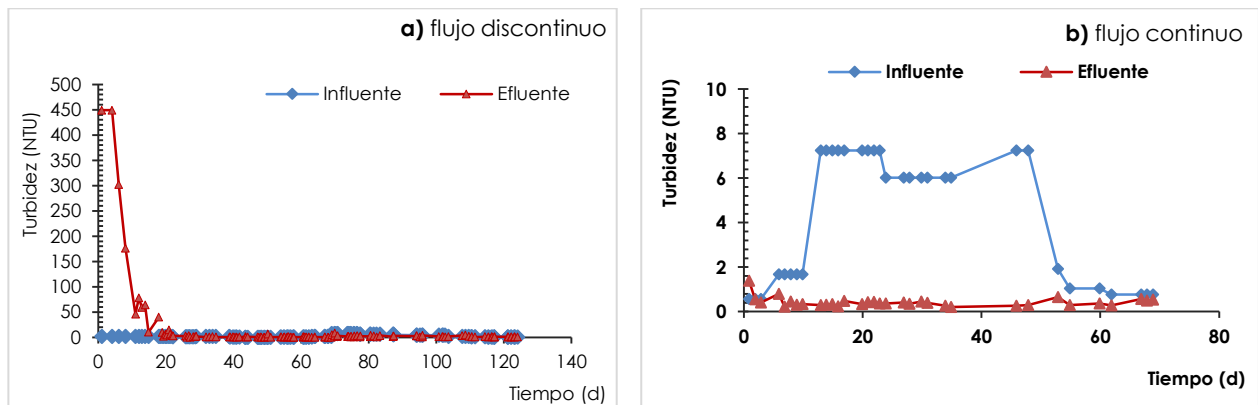
Los resultados muestran que, aunque se observó al principio de los experimentos cierta liberación de Al, el nivel de Al liberado en el efluente fue bastante bajo, con concentraciones que oscilaron entre 0.02 a 0.08 mg Al/l para ambas columnas (flujo discontinuo y continuo). Estos valores son inferiores al límite establecido en la referencia regulatoria de 0.2 mg/l como máximo aceptable para consumo humano (Real Decreto 140/2003). A pesar de que el pH en el influente y efluente permaneció casi constante durante el tiempo del experimento con valores entre 7 y 8.5, se presentó en las primeras semanas de operación, una variabilidad de la concentración de Al en el efluente (**Figura 5.9**) y, posteriormente, la concentración permaneció por debajo del límite de detección del espectrofotómetro (0.02 mg Al/l), por lo que se le ha asignado este valor. De lo anterior se puede inferir, al igual que en el estudio de Babatunde et al., (2011a) que la adsorción de fósforo en el lodo contribuye a reducir la liberación del Al, dado que a medida que el lodo acumula fósforo, se reduce su liberación.



#### 4.3.2.4. Evolución de la turbidez y conductividad eléctrica en el efluente

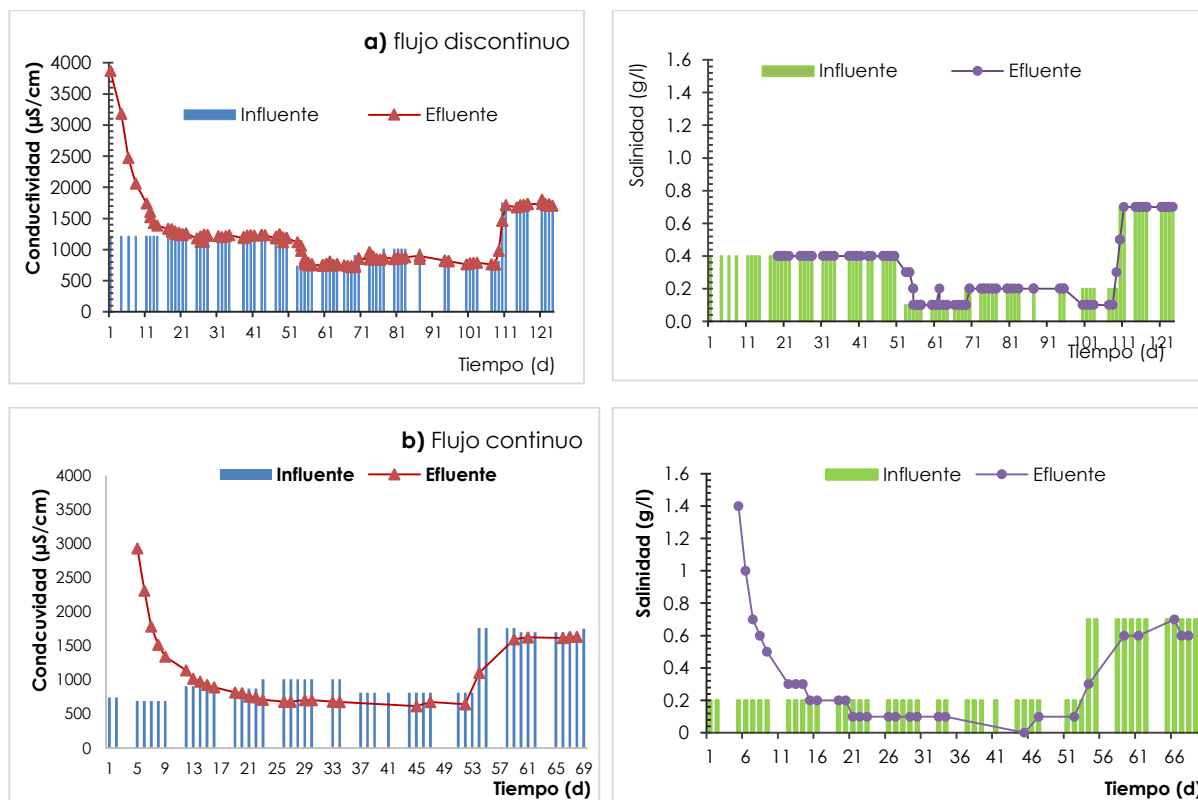
Se realizó un seguimiento a la turbidez del efluente durante la operación de las columnas (**Figura 5.10**). Como se observa, durante la primera semana de operación de la columna de flujo discontinuo hubo un aumento significativo de la turbidez en el efluente (449 NTU), con una concentración de sólidos en promedio de 74 mg SS/l. El aumento de la turbidez es debido al arrastre del material tras el vaciado de la columna. La turbidez disminuyó a partir de la segunda semana de operación hasta 1.5 NTU en promedio permaneciendo constante durante el tiempo del experimento, con valores inferior a la del influente (2.2 NTU). Esto sugiere la necesidad de realizar un lavado del material antes de la puesta en marcha de operación.

A diferencia de la columna del flujo continuo, la turbidez en el efluente durante todo el tiempo del experimento fue inferior a la del influente, con valores entre 0.2 y 1.4 NTU.



**Figura 5.10.** Evolución de la turbidez a lo largo del tiempo del experimento de las columnas: a) flujo discontinuo y b) flujo continuo.

Por otro lado, se realizó seguimiento a la conductividad eléctrica del efluente de las columnas (**Figura 5.11**), comportamiento que está directamente relacionada con la salinidad (correlación de 0.99).



**Figura 5.11.** Evolución de la conductividad y salinidad a los largo del tiempo del experimento de las columnas: a) flujo discontinuo y b) flujo continuo.

Como se observa en la **Figura 5.11**, durante los primeros días de operación se presentó un aumento de la conductividad eléctrica en el efluente de las columnas, lo que explica la liberación de sales tras el lavado del mismo. Sin embargo, a partir de la segunda semana de operación la conductividad eléctrica y la salinidad en el efluente fueron ligeramente inferiores a la del influente.

El pH y la conductividad eléctrica oscilaron en promedio entre 7 y 8.5 y entre 717 y 1100 µS/cm respectivamente, lo que puede inferir que debe soportar el crecimiento de las plantas y el desarrollo del biofilm que son la base en el tratamiento de aguas residuales mediante humedales artificiales. El pH durante los experimentos estuvo en el rango típico (5.1 -8) para el tratamiento de aguas residuales y la conductividad eléctrica se mantuvo por debajo de los 4 ds/m, valor máximo aceptable para que se presente un buen desarrollo de las plantas por la salinidad (Babatunde et al, 2009) y más aún porque no hay una liberación de aluminio significativa que pueda afectar al desarrollo de las plantas.

#### 4.3.2.5. Comportamiento en la eliminación del nitrógeno

En la **Figura 5.12** se muestra la evolución del nitrógeno inorgánico disuelto (NID), representado por el nitrógeno amoniacal, nitratos y nitritos, durante el tiempo del experimento en las columnas de flujo discontinuo. El nitrógeno amoniacal en el

influyente representa el 89% del NID, mientras que los nitratos y nitritos el 10.7 y 0.3% respectivamente.

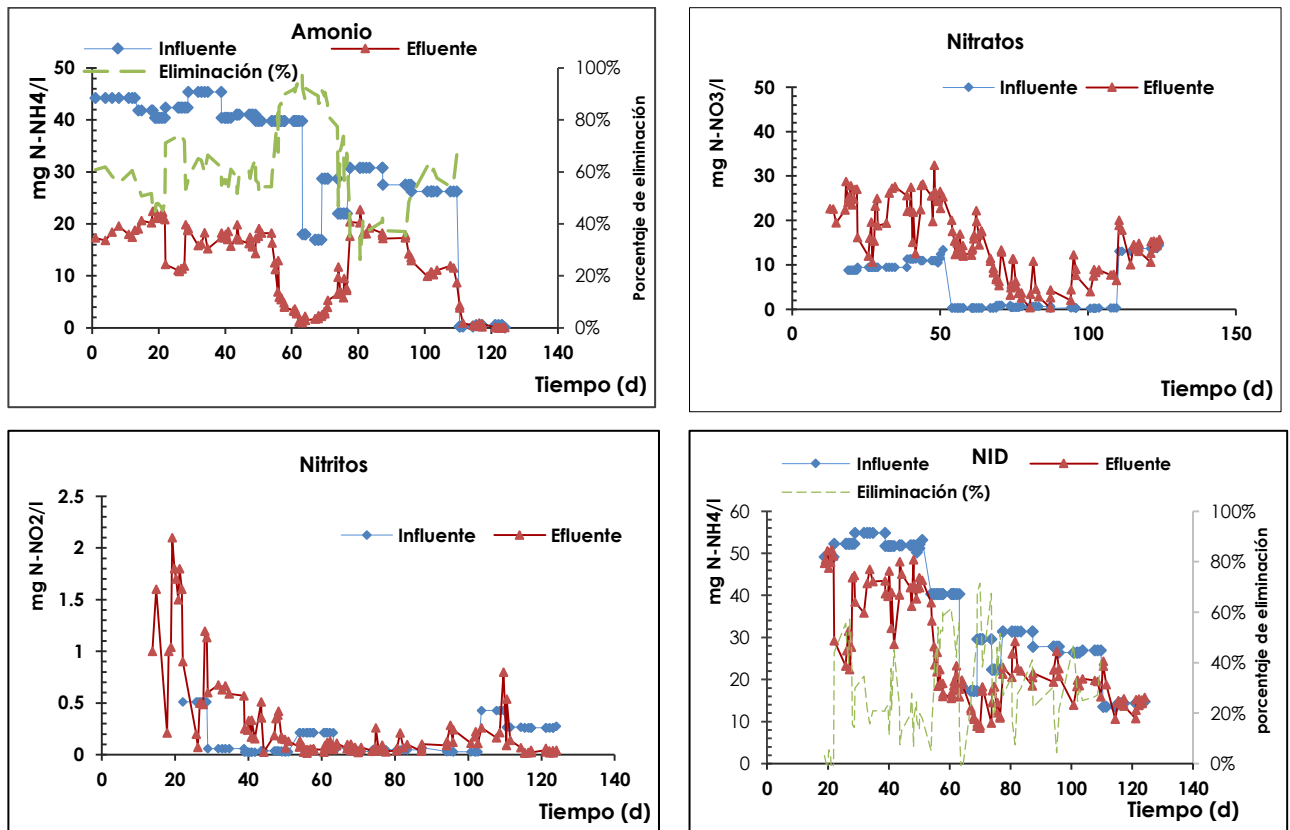


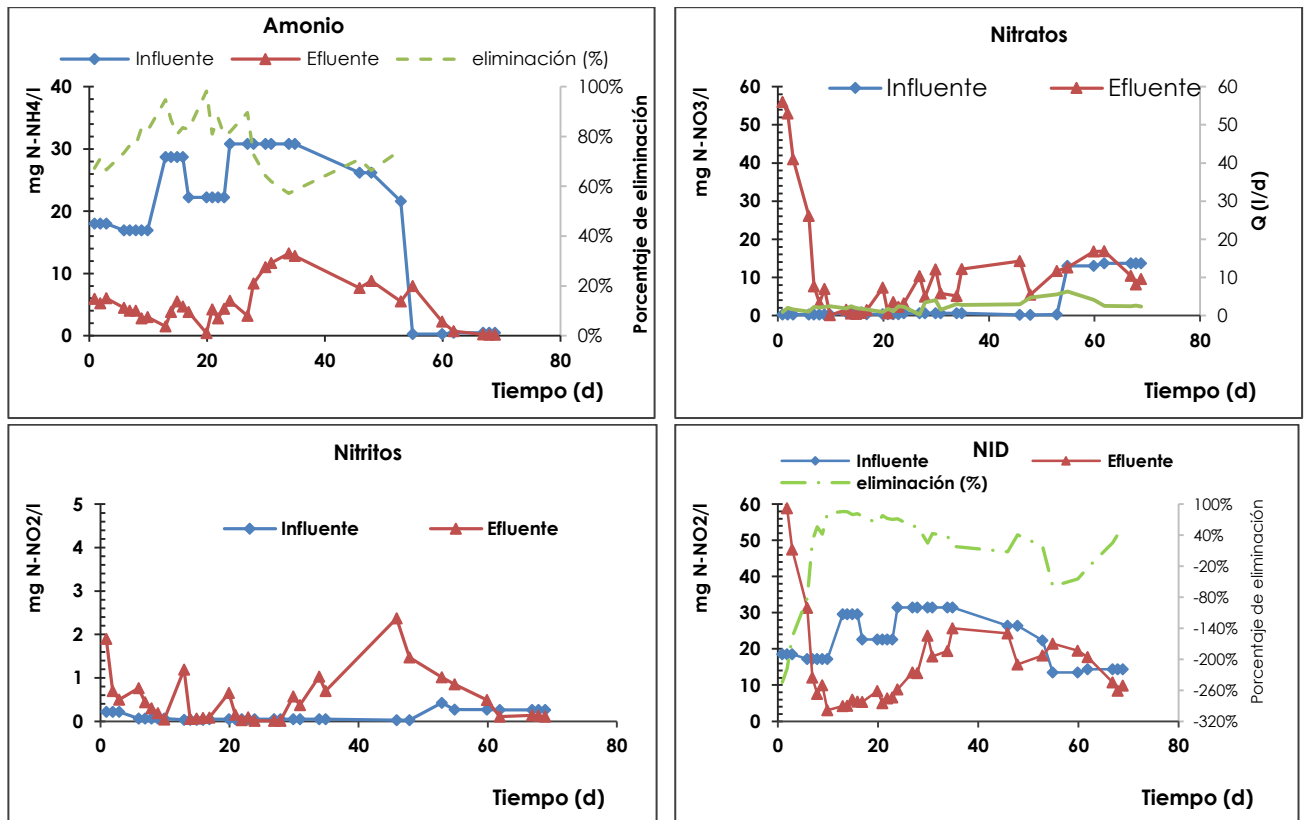
Figura 5.12. Evolución del NID en la columna de flujo discontinuo.

La eliminación en promedio del nitrógeno amoniacal en la columna de flujo discontinuo fue del 61.0% y del NID fue del 30.7% hasta el día 110. En este tiempo la concentración media del nitrógeno amoniacal en el influente fue de 35.1 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/l y durante este mismo periodo la concentración media de nitratos y nitritos en el efluente fue del 15.1 y 0.3 mg N/l, respectivamente, lo que representa un 73 y 57% más de lo que se ingresó al sistema. La eliminación de nitrógeno en humedales subsuperficiales se produce a través de diversos procesos: adsorción de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, asimilación microbiana, nitrificación/desnitrificación (Vymazal, 2007). En este caso se puede sugerir que el principal proceso de eliminación de nitrógeno en la columna de flujo discontinuo es probablemente debido a los procesos de nitrificación y desnitrificación, por el aumento de la concentración de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en el efluente.

No obstante, a partir del momento en el cual la concentración de amonio en el influente fue inferior a 0.5 mg N/l (día 111), hubo un aumento de su concentración y de nitratos en el efluente durante 10 días siguientes, liberándose aproximadamente 0.3% (2.5 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) del amonio total (783 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) que se había eliminado hasta el día 110. Se puede inferir, que el lodo adsorbió un porcentaje del amonio, pero que comparado con el total eliminado, el proceso principal que remueve el amonio del sistema, es la nitrificación. Lo anterior indica que el material adsorbente en estudio,

no sólo tiene la capacidad de adsorber fósforo sino también las condiciones óptimas para que se desarrolle el biofilm bacteriano y en especial las bacterias nitrificantes, que no requieren de materia orgánica biodegradable para su crecimiento, por la concentración baja que presenta el agua residual tratada en el influente del sistema.

En la **Figura 5.13** se muestra la evolución del NID en la columna de flujo continuo.



**Figura 5.13.** Evolución del NID en la columna de flujo continuo.

La concentración de NID en el efluente en la columna de flujo continuo durante los primeros 6 días fue mayor a la concentración del influente, que corresponde básicamente al aumento de nitratos (**Figura 5.13**), esto apunta que al inicio del experimento se liberó nitrógeno en forma de nitratos del nitrógeno total que tiene el lodo (6300 mg N/Kg).

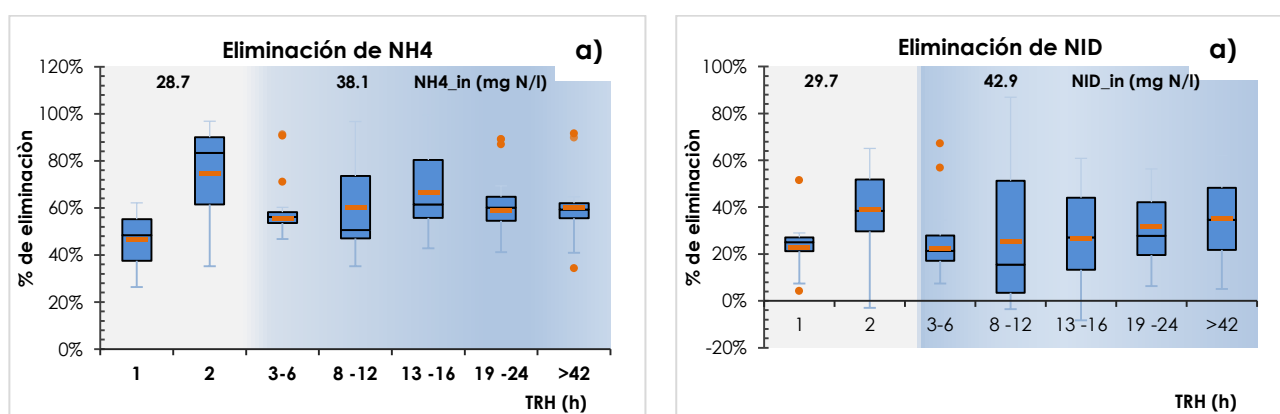
La eliminación de amonio y de NID hasta el día 27 fue del 81.3 y 68.8% respectivamente (para la eliminación del NID no se tuvieron en cuenta los primeros días de operación), momento en el cual disminuyó a 65.8 y 31.1% en promedio. Esta disminución del rendimiento parece estar relacionada con el aumento del caudal (Figura 5.13). Ello implica una disminución del TRH que podría no ser suficiente para lograr unos mejores rendimientos. Otra razón, puede deberse al agotamiento del oxígeno disuelto.

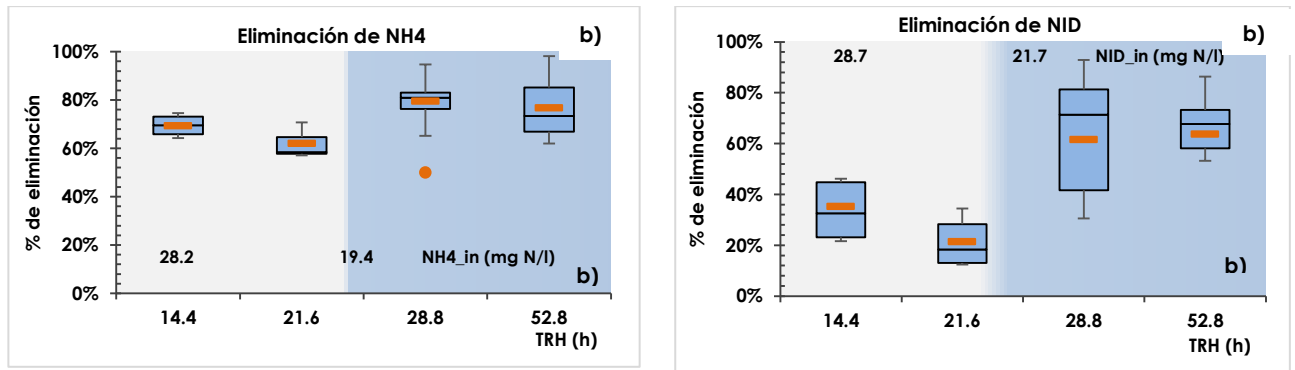
Una vez la concentración de amonio en el influente disminuyó de 24.2 a 0.4 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/l (día 55) la concentración en el efluente aumentó ligeramente, ratificando que el lodo podría haber adsorbido amonio. No obstante, lo liberado frente a lo eliminado no es significativo, por lo que se puede decir que el proceso principal de eliminación de nitrógeno es por la nitrificación y desnitrificación.

### Influencia del TRH en la eliminación de nitrógeno

En la **Figura 5.14** se muestra la relación entre el porcentaje de eliminación del amonio y del NID con el TRH, mediante box-plots. De esta manera es posible determinar la influencia del TRH con la eliminación del nitrógeno. En cada box-plot, la línea central naranja representa el porcentaje medio de eliminación. El extremo superior de la caja define el percentil 75%, la subdivisión intermedia la mediana y el extremo inferior el percentil 25% de los datos. Las barras de error o bigotes de caja muestran el límite superior e inferior (percentil 75% más 1.5 veces el rango intercuartílico y percentil 25% menos 1.5 veces el rango intercuartílico, respectivamente), siendo el rango intercuartílico la diferencia entre el percentil 75 y 25%. Los valores superiores e inferiores a dichos extremos se consideran valores anómalos (representados mediante puntos).

Para el análisis de los box-plots no se tuvieron en cuenta los datos en la que se presentó posibles liberaciones de amonio y de nitratos, es decir, cuando la concentración del amonio en el influente fue inferior a 0.5 mg N/l y los resultados de los primeros días de operación de la columna de flujo continuo, donde se evidenció liberación de nitratos.





**Figura 5.14.** Comparación de los box-plots de eliminación de amonio y de NID con el TRH de las columnas a) flujo discontinuo y b) flujo continuo.

Para interpretar los resultados en cuanto a la eliminación de amonio y de NID en las columnas de flujo discontinuo y continuo, se agruparon los datos de acuerdo a la concentración media del influente de  $\text{NH}_4^+$  y de NID con respecto al TRH (**Figura 5.14**). En la columna de flujo discontinuo, se observa que la eliminación de amonio, cuando la concentración en el influente es de 28.7 mg N/l es mejor a un TRH de 2 h y cuando su concentración aumenta (38.1 mg N/l), la eficiencia disminuye. Se alcanzó un mayor porcentaje de eliminación (66%) a un TRH entre 13-16 h y decrece levemente hasta un 60% a un TRH > de 24 h. Esta disminución parece indicar que a partir de las 16 horas se empieza a agotar el oxígeno disuelto y por ende se limita el proceso de nitrificación. Esto se ve reflejado en la eliminación del NID, la cual mejora ligeramente a un mayor TRH (eliminación de los nitratos, por el proceso de desnitrificación).

Según los resultados de ANOVA, existen diferencias significativas entre los TRH para la remoción del amonio en la columna de flujo continuo ( $P < 0.05$ ), pero no existe diferencias cuando se evalúa la remoción neta de NID ( $P = 0.056$ ). Sin embargo, analizando las diferencias entre cada grupo de datos, aplicando el test de rango múltiple se encontró que si hay diferencia para el porcentaje de eliminación de amonio. La diferencia se encuentra entre 1 y 2 h de TRH y entre 2 y 3-6 h, coincidiendo que en estos TRH se operó el sistema con una menor concentración de nitrógeno en el influente. El análisis estadístico no encontró diferencias significativas a partir de un TRH de 3 h, aunque se haya presentado un ligero aumento en el porcentaje de eliminación neta de nitrógeno (**Figura 5.14<sup>a</sup>**).

En la columna de flujo continuo (**Figura 5.14b**), al igual que en la de flujo discontinuo se observa que a menor concentración de nitrógeno en el influente, es mejor el porcentaje de eliminación. La eliminación del amonio disminuyó de 79.6 a 76.8% y la eliminación del NID aumentó de 61.6 a 63.6 a un TRH de 14.4 a 21.6 horas. A pesar de que la eficiencia de eliminación del  $\text{NH}_4^+$  disminuyó y aumentó ligeramente para el NID, se puede inferir que con el paso del tiempo se va agotando el oxígeno disuelto y con ellos se limita el proceso de nitrificación, pero mejora la desnitrificación, ratificando lo dicho anteriormente.

Por otro lado, el análisis estadístico ANOVA para los resultados de la columna de flujo continuo, muestra diferencias significativas con el TRH ( $P < 0.05$ ) en la eliminación de amonio ( $P = 0.02$ ) y de NID ( $P = 0.01$ ). No obstante, se analizó con el test de rangos múltiples el comportamiento entre los TRH y se encontró que no hay diferencias entre 14.4 y 21.6 h y entre 28.8 y 52.8 h.

### 5.3.3. Resultados del ensayo de la aplicabilidad del fango para eliminar fósforo en el tratamiento físico - químico de aguas residuales.

En la **Tabla 5.6** se muestran los resultados obtenidos en el ensayo de la aplicabilidad del fango en el tratamiento físico químico del agua residual. Como se observa se presentó una disminución del fósforo del 23% en la muestra que no tiene lodo (blanco), con respecto a las condiciones iniciales del agua residual (4.39 mg P/l). Esta disminución está principalmente asociada a la sedimentación de la fracción particulada del fósforo.

La solución con el lodo presentó una remoción de fósforo del 64%, indicando que el lodo en estudio puede llegar a ser viable para aplicarlo en los tratamientos físico - químicos donde se pretende eliminar fósforo de las aguas residuales. Esta aplicación podría verse reflejada en el ahorro del uso de coagulantes químicos, dependiendo de las condiciones de las instalaciones de la depuradora a la que se vaya a aplicar.

Por otro lado, se evaluó la velocidad de sedimentación empleando la siguiente expresión:

$$V_s = L \cdot K \quad \text{Ec. (15)}$$

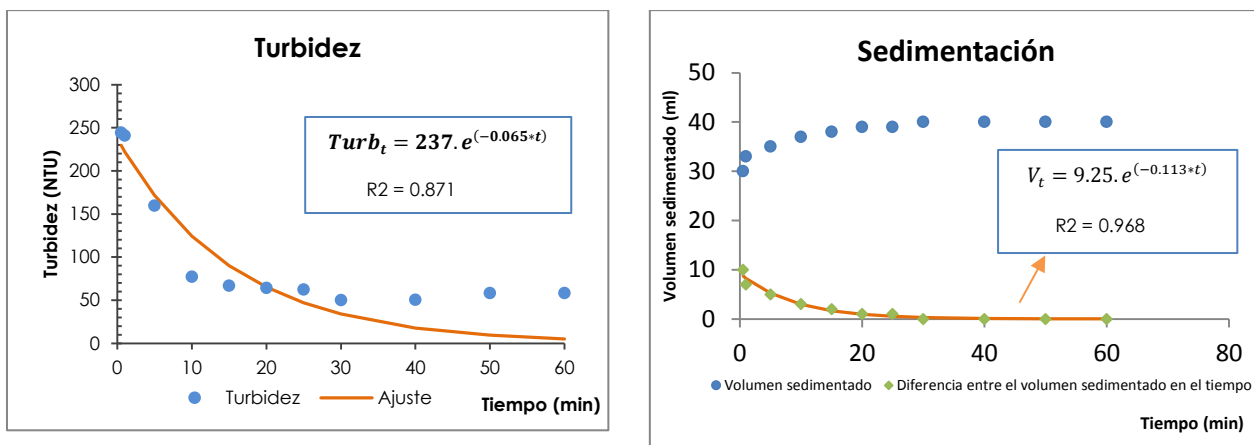
Siendo:

$V_s$  (m/min): velocidad de sedimentación.

$L$  (m): Profundidad de la capa de agua en el cono (0.38m).

$K$  ( $\text{min}^{-1}$ ): constante exponencial de sedimentación.

Para determinar la constante exponencial de sedimentación se realizó un ajuste exponencial de los datos experimentales tanto de la evolución de la turbidez a lo largo del tiempo, como del volumen de los sólidos sedimentados, como se muestran en la **Figura 5.15**.



**Figura 5.15.** Curva de sedimentación del lodo y de la variación de la turbidez.

El primer gráfico de la **Figura 5.15** representa la evolución de la turbidez en el tiempo, que a su vez se puede relacionar con la disminución de los sólidos en el tiempo y el segundo gráfico representa, por una parte, el volumen de sólidos sedimentados en el cono Imhoff y por otra, la diferencia entre el volumen sedimentado al final del ensayo y volumen sedimentado en cada momento.

Las constantes exponenciales halladas con el ajuste de la evolución de la turbidez ( $0.06 \text{ min}^{-1}$ ) y la del volumen de sólidos ( $0.11 \text{ min}^{-1}$ ) representan la tasa la variación de sólidos y la tasa de sedimentación respectivamente, las cuales miden la desaparición de los sólidos en el sobrenadante. Por lo tanto, para estimar la velocidad de sedimentación se tomó el valor medio de las dos constantes exponenciales ( **$0.08 \text{ min}^{-1}$** ), obteniéndose una velocidad de sedimentación de  $0.03 \text{ m/min}$  ( $1.82 \text{ m/h}$ ).

**Tabla 5.6.** Resultados del ensayo de la aplicabilidad del fango en el tratamiento físico-químico del agua residual para la eliminación del fósforo.

Parámetro	Inicial	Muestra Blanco		Muestra con Lodo 20 g lodo/l	
		final	% eliminación	final	% eliminación
PT (mg P/l)	4.39	3.38	23%	1.56	64%
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg P/l)	3.62	2.72	25%	1.22	66%
Turbidez (NTU)	86.6	48.9	44%	58	33%
SST (mg SS/l)	57	42	26%	64	-12%
K(m <sup>-1</sup> )	-		0.057		0.089
V (m/min)	-		0.02		<b>0.03</b>

### 5.3.4. Ensayo de plantaciones

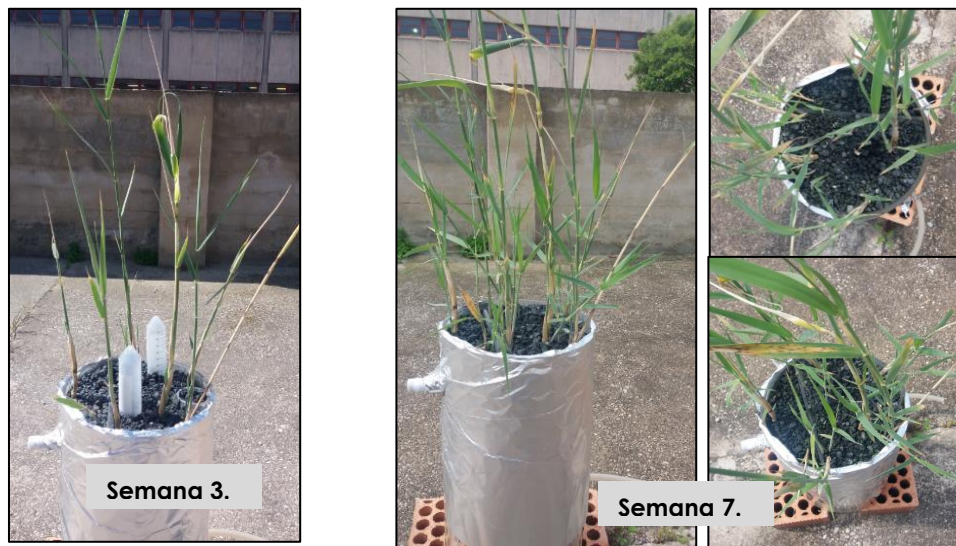
En la **Figura 5.16** se muestra la evolución del crecimiento de las plantas (carrizo común) durante las siete semanas de seguimiento sobre el fango. Como se observa las plantas han tenido un buen crecimiento. Durante este periodo de tiempo, han aparecido 20 tallos nuevos de los 6 que habían sido trasplantados, demostrando que el lodo a base de aluminio generado en el ETAP La Presa es un medio adecuado para



el desarrollo de las plantas y que se podría utilizar satisfactoriamente como sustrato en humedales artificiales.

Las plantas en los humedales artificiales juegan un papel muy importante, además de mejorar paisajísticamente el entorno, pueden alargar la vida útil del material, en el sentido de que todo el fósforo que es retenido por las plantas, es fósforo que no quedará adsorbido. Esta importancia depende de la carga contaminante en el influente. Si se tiene bajas concentraciones de fósforo en el influente, el papel de las plantas es relevante. Es decir, que si la carga de fósforo en el influente es de 1460 g P/m<sup>2</sup>año el porcentaje que eliminan las plantas es muy bajo (0.2%; con una velocidad de 3.5 g P/m<sup>2</sup>año suponiendo un cosechado al año) en comparación con los que se puede adsorber. Si la carga es inferior a 100 g P/m<sup>2</sup>año, la eliminación de fósforo por las plantas adquiere una mayor importancia (3.5%). La retirada de fósforo por parte de las plantas podría mejorar su rendimiento si se realizan varios cosechados en el año (Hernández et al., 2016).

Otras funciones de gran importancia que desempeña la vegetación en los sistemas de humedales artificiales son: el aporte de oxígeno a través de las raíces, soporte físico para el desarrollo de las comunidades bacterianas, mejora la estructura del relleno, aislamiento térmico, así como generar hábitat para fauna acuática, justificando todo ello su presencia en sistemas de este tipo y la posibilidad de eliminar otros tipos de compuestos como metales pesados, productos farmacéuticos, cosméticos, entre otros.



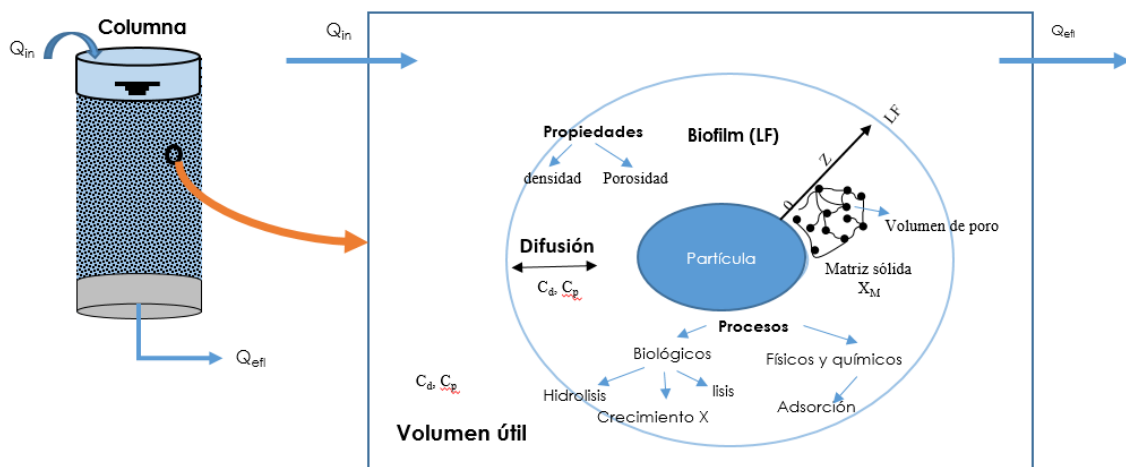
**Figura 5.16.** Evolución del crecimiento de las plantas durante siete semanas.

## 6. DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO

### 6.1.1. Descripción del modelo matemático

El modelo matemático desarrollado en este trabajo se aplicó en la columna de operación en discontinuo, el cual puede llegar a ser una herramienta útil para la predicción de los procesos que tienen lugar en un sistema de adsorción en columna y a la vez permite no sólo evaluar los procesos físicos y químicos sino también los biológicos. Las hipótesis y simplificaciones asumidas para el planteamiento del modelo son las siguientes:

1. El sistema está compuesto de una fase sólida inmóvil y una fase acuosa móvil.
2. Se asumió un proceso de flujo continuo para la modelación, dado que el software utilizado no permite realizar simulaciones en flujos discontinuos.
3. Se asumió un sistema de mezcla completa y una biopelícula (biofilm) que crece en la superficie del material.
4. En el sistema ocurren los procesos de nitrificación y desnitrificación.
5. Existe una entrada de oxígeno al sistema a través de los vaciados.
6. El proceso de adsorción de fosfatos se produce rápidamente y puede tener lugar bajo condiciones de equilibrio de adsorción y por transferencia de materia interna.



**Figura 6.1.** Esquema de los procesos que tiene lugar en cada partícula del fango.

La **Figura 6.1** representa a modo general, el funcionamiento del modelo. La biopelícula (biofilm) está conformada por una matriz sólida y por agua del poro en la que se encuentran sustancias disueltas ( $C_d$ ) y particuladas ( $C_p$ ), estas sustancias se mueven hacia y desde el volumen útil. El crecimiento o decadencia de los microorganismos que conforman la matriz sólida conducen al crecimiento del espesor del biofilm (LF), al igual con las sustancias particuladas, como la materia orgánica lentamente biodegradable ( $X_s$ ) y la inerte ( $X_i$ ). En el biofilm ocurren los procesos de transformación de las sustancias que ingresan al sistema. Dichos procesos se describen en la **Tabla 6.2**.

El modelo describe los procesos, las cinéticas y los coeficientes estequiométricos que en conjunto determinan las transformaciones de los componentes simulados, siguiendo el balance de materia en estado no estacionario y para un sistema de flujo continuo.

Algunos modelos como CWM1 engloban en una única variable los nitritos y los nitratos, porque consideran directamente el paso de amonio a nitrato, representada mediante el crecimiento de las bacterias autótrofas, sin embargo, como en el seguimiento y evaluación del funcionamiento de la columna se observó eliminación de nitrógeno amoniacal y a la vez la aparición de nitritos y nitratos, se decidió modelar los nitritos y los nitratos como dos variables distintas, representadas por los microorganismos amonio-oxidante y nitro-oxidantes respectivamente. Por otro lado, como el funcionamiento de la columna fue en condiciones aerobias y anóxicas no se tuvieron en cuenta los procesos anaerobios. Se consideró un proceso de re-aireación por el efecto del vaciado periódico.

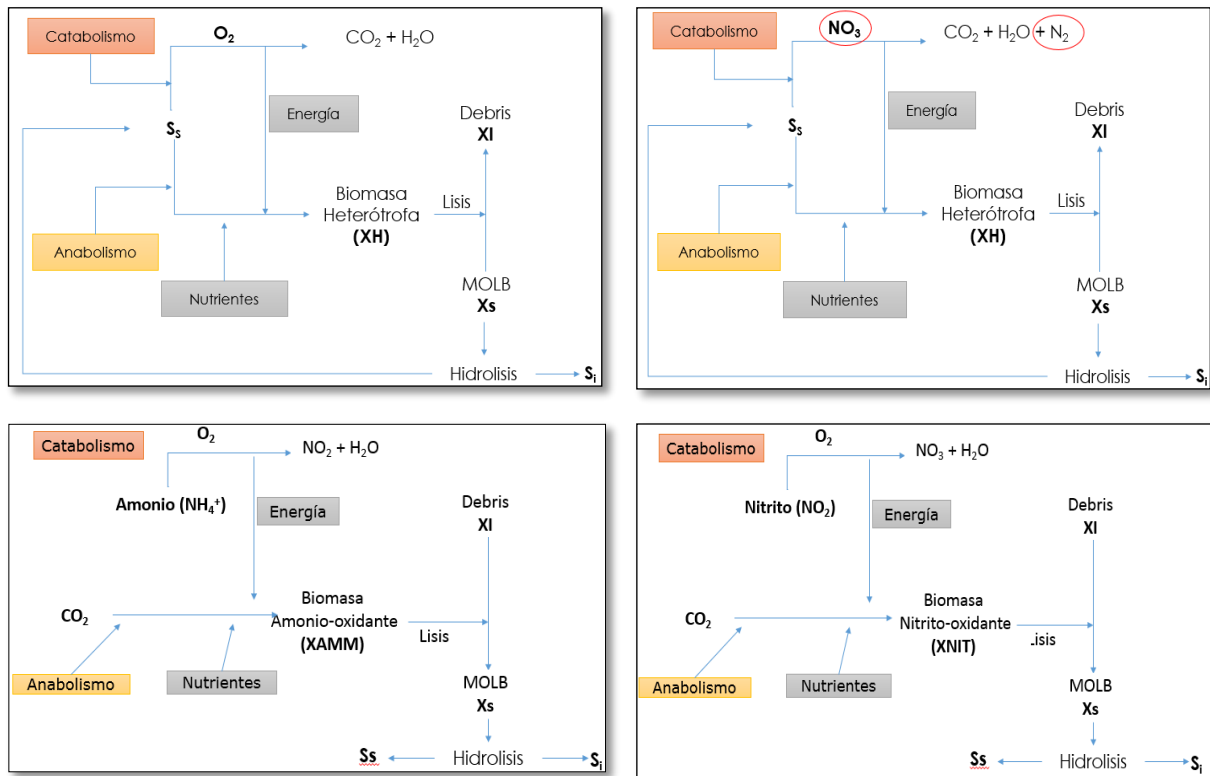
Los componentes que conforman la estructura del modelo, se describen en la **Tabla 6.1**. En total el modelo está conformado por 13 componentes (8 solubles y 5 particulados).

**Tabla 6.1.** Componentes utilizados para modelar el funcionamiento de la columna.

<b>Componente</b>	<b>Descripción</b>	<b>Unidad</b>
<b>S<sub>O2</sub></b>	Concentración de oxígeno disuelto	g O <sub>2</sub> /l
<b>S<sub>s</sub></b>	Concentración de materia orgánica soluble biodegradable	g DQO/m <sup>3</sup>
<b>S<sub>i</sub></b>	Concentración de materia orgánica soluble inerte	g DQO/m <sup>3</sup>
<b>S<sub>PO4</sub></b>	Concentración de fosfato	g P/m <sup>3</sup>
<b>S<sub>NH4</sub></b>	Concentración de nitrógeno amoniacal	g N/m <sup>3</sup>
<b>S<sub>NO3</sub></b>	Concentración de nitrato	g N/m <sup>3</sup>
<b>S<sub>NO2</sub></b>	Concentración de nitrito	g N/m <sup>3</sup>
<b>S<sub>N2</sub></b>	Concentración de nitrógeno gaseoso	g N/m <sup>3</sup>
<b>X<sub>H</sub></b>	Concentración de bacterias heterótrofas	g DQO/m <sup>3</sup>
<b>X<sub>AMM</sub></b>	Concentración de bacterias amonio-oxidantes	g DQO/m <sup>3</sup>
<b>X<sub>NIT</sub></b>	Concentración de bacterias nitro-oxidantes	g DQO/m <sup>3</sup>
<b>X<sub>s</sub></b>	Concentración de materia orgánica particulada lentamente biodegradable	g DQO/m <sup>3</sup>
<b>X<sub>i</sub></b>	Concentración de materia orgánica particulada inerte	g DQO/m <sup>3</sup>

Las bacterias heterótrofas (X<sub>H</sub>) utilizan la materia orgánica fácilmente biodegradable como fuente de carbono y de energía, mientras que las bacterias amonio-oxidantes

( $X_{AMM}$ ) y nitrito-oxidantes ( $X_{NIT}$ ) utilizan como fuente de carbono el  $CO_2$  y como fuente de energía el amonio y el nitrito respectivamente. La lisis de las bacterias genera materia orgánica inerte ( $X_i$ ) y materia orgánica lentamente biodegradable (MOLB,  $X_s$ ) como también nutrientes que son liberados al agua intersticial nuevamente. La MOLB ( $X_s$ ) es hidrolizada mediante los microorganismos heterótrofos en condiciones aerobias y anóxicas, este proceso a su vez produce materia orgánica soluble biodegradable e inerte ( $S_s$  y  $S_i$ ). En la **Figura 6.2** se muestra el metabolismo de las bacterias  $X_H$ ,  $X_{AMM}$  y las  $X_{NIT}$ .



**Figura 6.2.** Esquema del metabolismo de las bacterias  $X_H$ ,  $X_{AMM}$  y  $X_{NIT}$   
Fuente: Adaptado de Ferrer y Seco, 2007

En cuanto al proceso de adsorción de fosfatos, en una primera etapa, el modelo se resolvió asumiendo que la adsorción tiene lugar bajo **condiciones de equilibrio** y en consecuencia, la concentración de fosfatos en la fase líquida y en la fase sólida está relacionadas mediante la isoterma de equilibrio. En este caso, el equilibrio de adsorción se evaluó con el modelo de Langmuir (Ec. 1), el cual indica que la velocidad de adsorción ( $R_{ad}$ ) es igual a la velocidad de desorción ( $R_{de}$ ).

La velocidad de adsorción viene representada por la siguiente ecuación:

$$R_{ad} = k_{ad} M_s c_d (q_m - q) \quad \text{Ec. (16)}$$

Siendo  $C_d$  (g/m<sup>3</sup>) la fracción disuelta del soluto,  $K_{ad}$  la velocidad de adsorción (m<sup>3</sup>/g.d),  $M_s$  (Kg) la masa del sólido y  $q_{max}$  y  $q$  (g/Kg), la capacidad máxima de adsorción y concentración del soluto en el sólido respectivamente.

La velocidad de desorción por unidad de tiempo viene dada por:

$$R_{de} = k_{de}M_sq \quad \text{Ec. (17)}$$

Siendo  $K_{de}$  (1/d) la velocidad de desorción de primer orden.

Según Chapra (1997) la curva del modelo de la isoterma de Langmuir representa dos regiones, para niveles altos de contaminante, la curva es de cinética de orden 0 y la otra región viene representada por una cinética de 1er orden o lineal. La región lineal puede ser modelada asumiendo que cuando  $q \ll q_{max}$  existen gran cantidad de espacios disponibles para que tenga lugar el proceso de adsorción. Lo que se deduce que la tasa de desorción es independiente de la concentración de sólidos (fango) y depende únicamente de la concentración disuelta, por tanto la concentración del soluto en el sólido ( $q$ ) se estima con la siguiente ecuación:

$$q = k_d c_d \quad \text{Ec. (18)}$$

Siendo  $K_d$  (m<sup>3</sup>/kg) el coeficiente de partición, el cual representa la pendiente de la parte lineal de la isoterma de adsorción e indica que la concentración de sólidos es proporcional a la concentración disuelta, de esta manera se establece que la fracción del soluto permanece constante tanto en su forma particulada como disuelta.

Dada las ecuaciones anteriores se puede relacionar la fracción particulada y disuelta del soluto en función del coeficiente de partición ( $K_d$ ), como se muestra a continuación:

$$V \frac{dc_d}{dt} = Qc_{d,in} - Qc_d + k_{de}M_sq - k'_{ad}M_sc_d \quad \text{Ec. (19)}$$

$$V \frac{dc_p}{dt} = Qc_{p,in} - Qc_p - k_{de}M_sq + k'_{ad}M_sc_d \quad \text{Ec. (20)}$$

Siendo  $K'_{ad} = K_{ad}q_{max}$  (m<sup>3</sup>/kg.d)

Asumiendo el equilibrio local, se deduce un balance general (Ec. 21), el cual resulta de la suma de las ecuaciones que se encuentran en función de la fracción disuelta y particulada (Ec. 19 y Ec. 20).

$$V \frac{dC}{dt} = QC_{in} - QC \quad \text{Ec. (21)}$$

Donde

$$C = C_d + C_p \quad \text{Ec. (22)}$$

$$C_d = F_d C \quad \text{Ec. (23)}$$

$F_d$  es la fracción disuelta y se expresa mediante la ecuación 24

$$F_d = \frac{1}{1+k_d m} \quad \text{Ec. (24)}$$

Siendo  $m$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) la concentración de sólidos (fango).

En una segunda etapa, el modelo se resolvió asumiendo que el proceso de adsorción está gobernado por la **transferencia de materia** en el interior de los poros del adsorbente, en la cual se utilizó una expresión cinética lineal que se describe mediante la ecuación 25.

$$\frac{\partial qV}{\partial t} = K_p * q \quad \text{Ec. (25)}$$

Donde

$K_p$  ( $\text{d}^{-1}$ ): coeficiente de primer orden de transferencia de materia intrapartícula.

$q$  ( $\text{g}/\text{kg}$ ): concentración del soluto en el sólido.

En la **Tabla 6.2** se muestra la matriz estequiométrica en la que se representan los componentes y los procesos incluidos en el modelo, en la **Tabla 6.3** se relacionan las cinéticas de reacción que tiene lugar a los procesos modelados y en la **Tabla 6.4** los coeficientes estequiométricos.

**Tabla 6.2.** Matriz estequiométrica del modelo que describe los procesos que tiene lugar en una columna de lecho fijo.

Proceso	S <sub>O2</sub>	S <sub>s</sub>	S <sub>I</sub>	S <sub>PO4</sub>	S <sub>NH4</sub>	S <sub>NO3</sub>	S <sub>NO2</sub>	S <sub>N2</sub>	X <sub>H</sub>	X <sub>AMM</sub>	X <sub>NIT</sub>	X <sub>s</sub>	X <sub>I</sub>	Cinética
<b>1. Hidrolisis aerobia</b>		1-fSi	fSi	$v_{1PO4}$	$v_{1NH4}$							-1		$r_1$
<b>2. Hidrolisis anóxico</b>		1-fSi	fSi	$v_{2PO4}$	$v_{2NH4}$							-1		$r_2$
<b>3. Crecimiento aerobio de X<sub>H</sub></b>	1 -1/Y <sub>H</sub>	-1/Y <sub>H</sub>		$v_{3PO4}$	$v_{3NH4}$				1					$r_3$
<b>4. Crecimiento anóxico de X<sub>H</sub></b>		-1/Y <sub>H</sub>		$v_{4PO4}$	$v_{4NH4}$	$\left[\frac{1-1/Y_H}{2.86}\right]$		$\left[\frac{-1+1/Y_H}{2.86}\right]$	1					$r_4$
<b>5. Lisis de X<sub>H</sub></b>				$v_{5PO4}$	$v_{5NH4}$					-1		1-f <sub>xi</sub>	f <sub>xi</sub>	$r_5$
<b>6. Crecimiento de X<sub>AMM</sub></b>	$1 - \frac{3.42}{Y_{AMM}}$			-i <sub>PBM</sub>	$-\frac{1}{Y_{AMM}} - i_{NBM}$		1/Y <sub>AMM</sub>			1				$r_6$
<b>7. Lisis de X<sub>AMM</sub></b>				$v_{7PO4}$	$v_{7NH4}$					-1		1-f <sub>xi</sub>	f <sub>xi</sub>	$r_7$
<b>8. Crecimiento de X<sub>NIT</sub></b>	$1 - \frac{1.15}{Y_{NIT}}$			-i <sub>PBM</sub>	-i <sub>NBM</sub>	1/Y <sub>NIT</sub>	-1/Y <sub>NIT</sub>				1			$r_8$
<b>9. Lisis de X<sub>NIT</sub></b>				$v_{9PO4}$	$v_{9NH4}$					-1		1-f <sub>xi</sub>	f <sub>xi</sub>	$r_9$
<b>10. Re-aireación</b>	1													$r_{10}$
<b>11. Adsorción de S<sub>PO4</sub></b>				-1										$r_{11}$

**Tabla 6.3.** Cinéticas de los procesos que representa el modelo

Proceso	Cinética del proceso
1. Hidrolisis aerobia	$r_1 = K_h \cdot \theta_{Kh}^{t-20} \cdot \frac{X_s/X_H}{K_x + X_s/X_H} \cdot \frac{S_{O2}}{K_{O2h} + S_{O2}} \cdot X_H$
2. Hidrolisis anóxica	$r_2 = K_h \cdot \eta_{O3h} \cdot \theta_{Kh}^{t-20} \cdot \frac{X_s/X_H}{K_x + X_s/X_H} \cdot \frac{K_{O2h}}{K_{O2h} + S_{O2}} \cdot \frac{S_{NO3}}{K_{NO3h} + S_{NO3}} \cdot X_H$
7. Crecimiento aerobio de XH	$r_3 = \mu_H \cdot \theta^{t-20} \cdot \frac{S_{O2}}{K_{O2H} + S_{O2}} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{S_{NH4}}{K_{NH4H} + S_{NH4}} \cdot \frac{S_{PO4}}{K_{PO4H} + S_{PO4}} \cdot X_H$
8. Crecimiento anóxico de XH	$r_4 = \mu_H \cdot \eta_{O3H} \cdot \theta_H^{t-20} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot \frac{K_{O2H}}{K_{O2H} + S_{O2}} \cdot \frac{S_{NO3}}{K_{NO3H} + S_{NO3}} \cdot \frac{S_{NH4}}{K_{NH4H} + S_{NH4}} \cdot \frac{S_{PO4}}{K_{PO4H} + S_{PO4}} \cdot X_H$
9. Lisis de XH	$r_5 = b_H \cdot \theta_H^{t-20} \cdot X_H$
6. Crecimiento de XAMM	$r_6 = \mu_{AMM} \cdot \theta_{AMM}^{t-20} \cdot \frac{S_{O2}}{K_{O2AMM} + S_{O2}} \cdot \frac{S_{NH4}}{K_{NH4H} + S_{NH4}} \cdot \frac{S_{PO4}}{K_{PO4H} + S_{PO4}} \cdot X_H$
7. Lisis de XAMM	$r_7 = b_{AMM} \cdot \theta_{AMM}^{t-20} \cdot X_{AMM}$
8. Crecimiento de XNIT	$r_8 = \mu_{NIT} \cdot \theta_{NIT}^{t-20} \cdot \frac{S_{O2}}{K_{O2NIT} + S_{O2}} \cdot \frac{S_{NH4}}{K_{NH4NIT} + S_{NH4}} \cdot \frac{S_{PO4}}{K_{PO4NIT} + S_{PO4}} \cdot \frac{S_{NO2}}{K_{NO2NIT} + S_{NO2}} \cdot X_{NIT}$
9. Lisis de XNIT	$r_9 = b_{NIT} \cdot \theta_{NIT}^{t-20} \cdot X_{NIT}$
10. Re-aireación	$r_{10} = K_a \cdot (S_{O2sat} - S_{O2})$
11. Adsorción de SPO4	$r_{11} = K_{Ad} \cdot S_{PO4}$

**Tabla 6.4.** Coeficientes estequiométricos del modelo

$$v_{1PO4} = v_{2PO4} = i_{PXS} - i_{PSS} \cdot (1 - f_{SI}) - i_{PSI} \cdot f_{SI}$$

$$v_{3PO4} = v_{4PO4} = \frac{1}{Y_H} i_{PSS} - i_{PBM}$$

$$v_{5PO4} = v_{7PO4} = v_{8PO4} = i_{PBM} - i_{PXS} \cdot (1 - f_{XI}) - i_{PXI} \cdot f_{XI}$$

$$v_{1NH4} = v_{2NH4} = i_{NXS} - i_{NSS} \cdot (1 - f_{SI}) - i_{NSI} \cdot f_{SI}$$

$$v_{3NH4} = v_{4NH4} = \frac{1}{Y_H} i_{NSS} - i_{IBM}$$

$$v_{5NH4} = v_{7PO4} = v_{9NH4} = i_{NBM} - i_{NXS} \cdot (1 - f_{XI}) - i_{NXI} \cdot f_{XI}$$



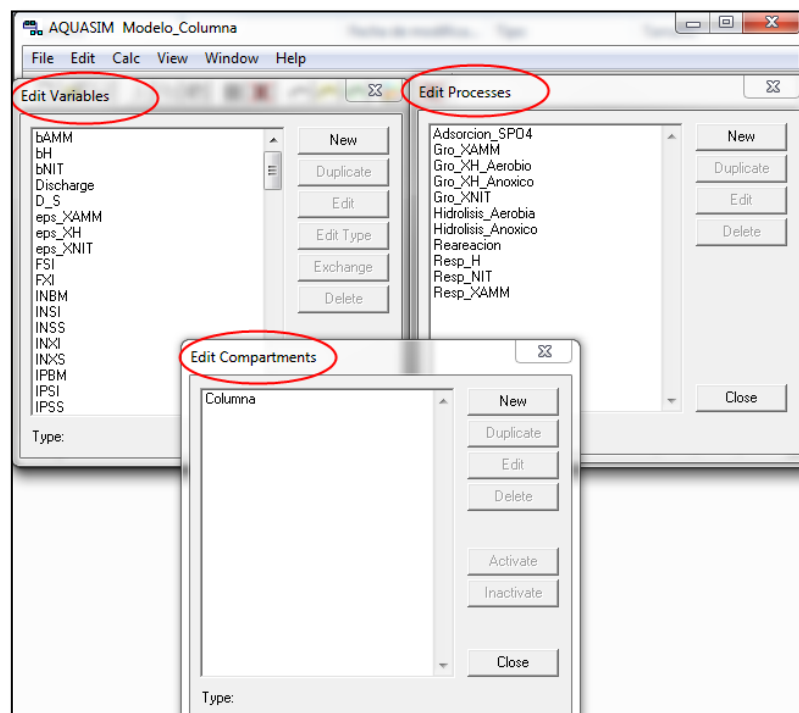
## 6.1.2. Software utilizado: AQUASIM

Se utilizó el software AQUASIM para la implementación de la matriz estequiométrica descrita en la **Tabla 6.2**. AQUASIM es un programa diseñado para la simulación e identificación de sistemas acuáticos que son de gran importancia en las ciencias ambientales. Aquasim es un programa de libre distribución que fue desarrollado entre los años de 1991 – 1994 por el Instituto Federal de Ciencia y Tecnología del Medio Ambiente (EAWAG).

Se caracteriza por trabajar con un lenguaje de programación flexible, donde es posible simular procesos de transformación, así como modelos especificados por el usuario (Reichert P, 1998).

### 5.1.2.1. Simulación

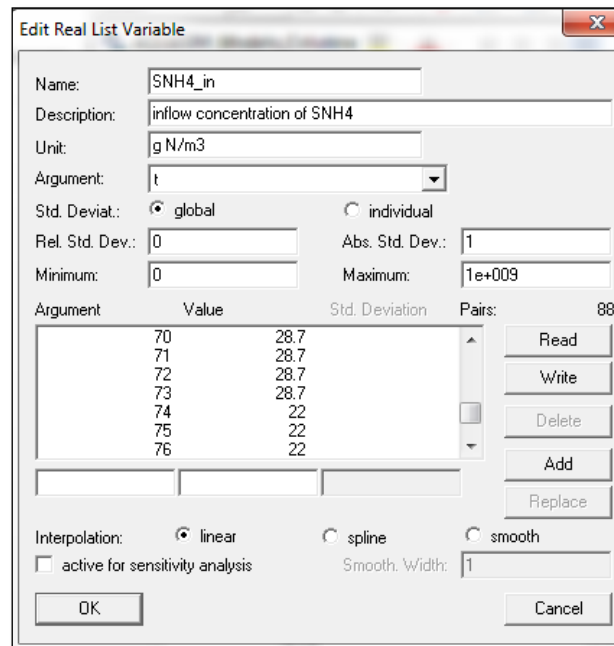
La modelación en Aquasim requirió definir tres elementos: La variables, los procesos y el compartimento (**Figura 6.3**), para poder realizar las simulaciones.



**Figura 6.3.** Cuadro de diálogo de Aquasim donde se define las variables, los procesos y compartimento.

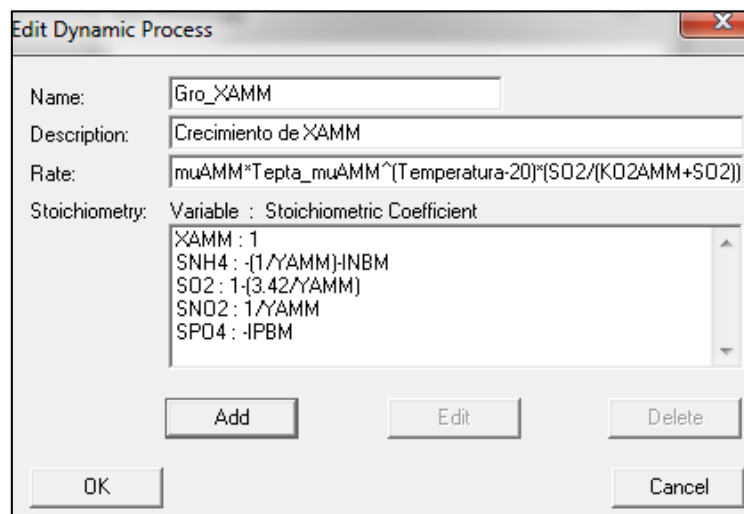
- **Variables:** Las variables representan las concentraciones de las sustancias y los parámetros del modelo. Los componentes del modelo se ingresan al programa como variables de estado que son las calculadas por el modelo. Las concentraciones de entrada como variable tipo lista real con el tiempo como

argumento. Los parámetros objeto del análisis de sensibilidad y de calibración se introdujeron como variable constante y el resto de parámetros como variables de programa o fórmula.



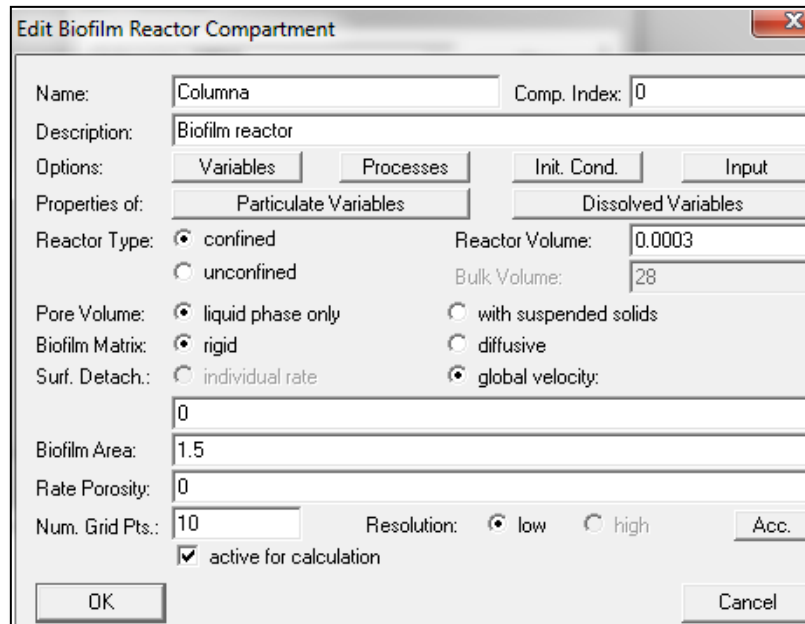
**Figura 6.4.** Ejemplo de definición de una variable tipo lista real, concentración de entrada de NH4.

- **Procesos:** Los procesos (físico-químicos y biológicos) definidos en el modelo se ingresaron como procesos dinámicos (**Figura 6.5**), modalidad que permite describir la expresión cinética común de cada proceso y sus coeficientes estequiométricos correspondientes, de acuerdo a la matriz estequiométrica (**Tabla 6.2**).



**Figura 6.5.** Ejemplo de la edición de un proceso dinámico, crecimiento de las bacterias amonio-oxidantes.

- **Compartimento:** La modelación se realizó en el compartimento “*Biofilm Reactor compartment*” el cual describe un reactor con un volumen de agua completamente mezclado y con un biofilm que crece en la superficie del sustrato, permitiendo no sólo evaluar la transformación de los procesos si no también la colmatación del sistema. La colmatación es un aspecto muy importante en aplicación de humedales artificiales subsuperficiales. En el compartimento se definen las variables, los procesos activos, las condiciones iniciales y las cargas de entrada, así como de la densidad de las variables particuladas y la difusividad de las variables solubles. (**Figura 6.6**).



**Figura 6.6.** Cuadro de diálogo donde se especifica las características del compartimento “Biofilm reactor”.

### 5.1.2.2. Análisis de Sensibilidad

Esta opción permite realizar un análisis de sensibilidad lineal de las variables en relación a cada parámetro incluido en el modelo. Este análisis además permite estimar la incertidumbre de cualquier variable en función de los errores lineales de propagación (Reichert, 1998).

El análisis de sensibilidad en Aquasim se encuentra en función de la sensibilidad absoluta – relativa (**Ec. 26**), la cual mide el cambio absoluto en  $y$  (variable dependiente) por un 100% de cambio en  $p$  (parámetro estimado).

$$\delta_{y,p}^{a,r} = p \frac{dy}{dp} \quad \text{Ec. (26)}$$

### 5.1.2.3. Calibración

Aquasim permite estimar los parámetros del modelo (variables constantes) mediante la minimización de la suma de los cuadrados del peso de las desviaciones entre los resultados calculados por el modelo y las observaciones medidas, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$X^2(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{y_{obs,i} - y_i(\mathbf{p})}{\sigma_{obs,i}} \right)^2 \quad \text{Ec. (27)}$$

Donde:

$Y_{obs,i}$ : Es el valor observado de la variable dependiente al tiempo  $i$ .

$\sigma_{obs,i}$ : Es la desviación estándar de los valores observados.

$Y_{i(p)}$ : Es el valor calculado por el modelo en función del parámetro  $(p)$ .

Aquasim hace posible la comparación simultánea de las variables medidas en base a diferentes parámetros  $(p)$ . Para la estimación, la minimización de la suma de los cuadrados es realizado teniendo en cuenta las posibles restricciones del modelo y/o de los parámetros objeto de calibración (valores mínimos y máximos que puede adoptar el parámetro constante,  $p$ )

$$p_{min,i} \leq p_i \leq p_{max,i}$$

Para la minimización del cuadrado de la suma de las desviaciones de los datos, AQUASIM, tiene incorporado 2 algoritmos de optimización: Algoritmo Simplex (Nelder y Mead, 1965) y Algoritmo de la Secante (Ralston y Jennrich, 1978). El más empleado es el Simplex porque puede ser aplicado incluso empezando con valores de parámetros muy pobres los cuales dan lugar a suma de cuadrados de desviaciones muy elevadas. En cambio, el algoritmo de la secante, si empieza con valores de parámetros muy lejos del valor que produzca un resultado óptimo global adecuado, minimiza deficientemente el error  $X^2$ .

### 6.1.3. Análisis de sensibilidad del modelo.

En el análisis de sensibilidad se identifican los parámetros que tienen mayor influencia sobre las variables objeto de simulación. Se recomienda realizar el análisis de sensibilidad antes de iniciar la calibración dado que permite focalizar los esfuerzos de calibración en los parámetros más influyentes (Gargallo, 2017).

La sensibilidad del modelo se realizó con los parámetros que se describen en la **Tabla 6.5** y **Tabla 6.6**. Los valores de los parámetros fueron tomados del manual de DESASS versión 7.1. Los resultados de sensibilidad que arroja el programa (Aquasim) son en función de cada componente establecido en el modelo, por lo que se empleó la ecuación (28), para determinar la importancia de cada parámetro en el análisis de

sensibilidad con todos los componentes evaluados, sin embargo, sólo se aplicó en función de las componentes de  $\text{SNH}_4$ ,  $\text{SNO}_3$  y  $\text{SNO}_2$ .

$$\sigma_k = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (S_K)^2} \quad \text{Ec. (28)}$$

Donde

$\sigma_k$ : sensibilidad

N: número total de componentes considerados en el análisis de sensibilidad.

**Tabla 6.5.** Valores de los parámetros cinéticos y estequiométricos para el análisis de sensibilidad.

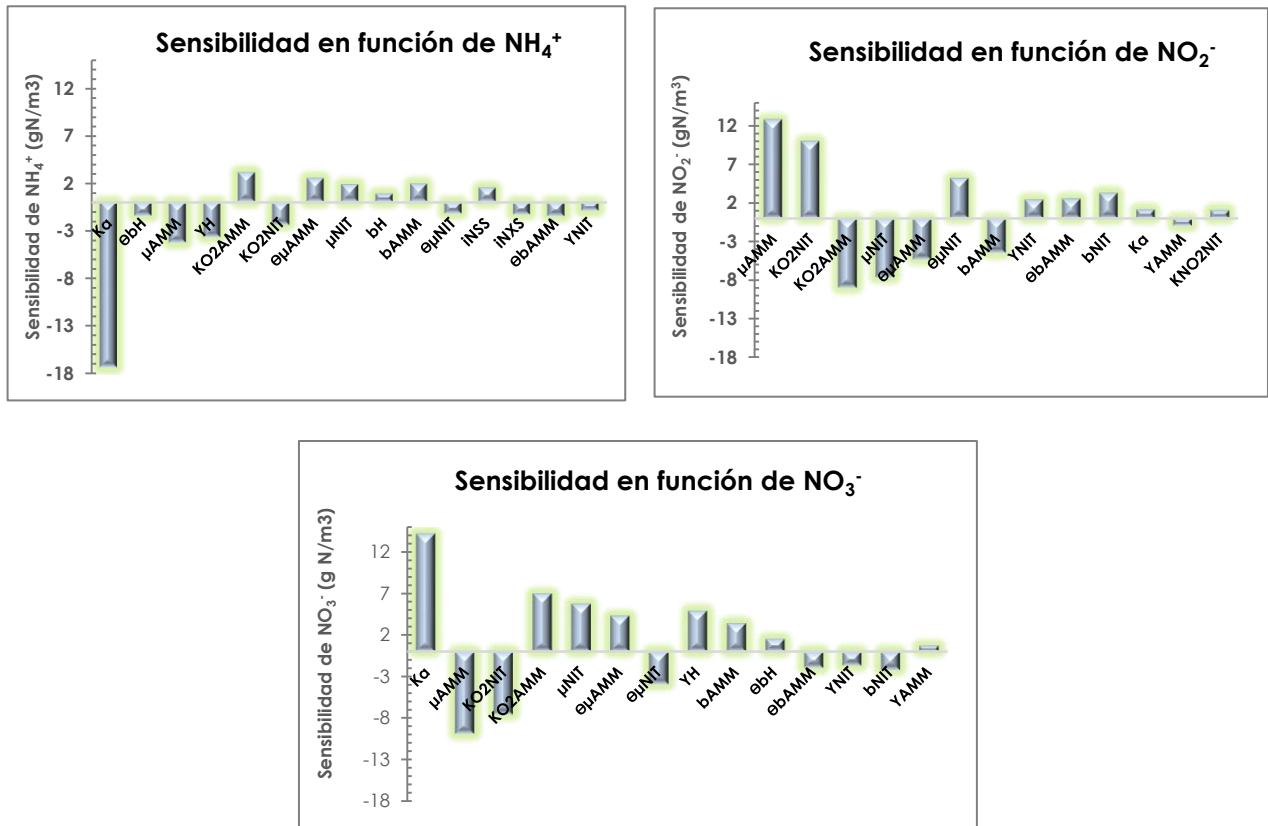
Parám.	Descripción	Unidad	Valor	Referencia
<b>Re-aireación</b>				
$K_a$	Constante de re-aireación	$\text{d}^{-1}$	-	-
<b>Hidrólisis</b>				
$K_h$	Constante de velocidad de hidrólisis	$\text{d}^{-1}$	3	ASM2d
$K_x$	Coefficiente de saturación/inhibición para la hidrólisis	$\text{g DQO/g DQO}$	0.1	ASM2d
$K_{O_2h}$	Coefficiente de saturación/inhibición para el oxígeno	$\text{g O}_2/\text{m}^3$	0.2	ASM2d
$\eta_{NO_3h}$	Factor de corrección de la hidrólisis anóxica		0.6	ASM2d
$K_{NO_3h}$	Coefficiente de saturación/inhibición para $\text{SNO}_3$	$\text{g N/m}^3$	0.5	ASM2d
$\theta_h$	Coefficiente de corrección de la temperatura para hidrólisis		1.014	Henze et al., 2000
$F_{SI}$	Fracción generada de SI generada en la hidrólisis	0		ASM2d
<b>Bacterias heterótrofas</b>				
$Y_H$	Coefficiente de rendimiento de XH	$\text{g DQO/g DQO}$	0.63	ASM2d
$\mu_H$	Velocidad máxima de crecimiento	$\text{d}^{-1}$	4	Ferrer y Seco 2007
$b_H$	Constante de velocidad de lisis	$\text{d}^{-1}$	0.4	ASM2d
$K_s$	Coefficiente de saturación para SS	$\text{g DQO/m}^3$	4	ASM2d
$\eta_{NO_3H}$	Factor de corrección de la desnitrificación.		0.4	ASM2d
$\theta_{bH}$	Coefficiente de corrección de la temperatura para la lisis		1.072	Ferrer y Seco 2007
$\theta_{\mu H}$	Constante de velocidad de lisis	$\text{d}^{-1}$	1.072	Ferrer y Seco 2007
$K_{O_2H}$	Coefficiente de saturación/inhibición para OD	$\text{g O}_2/\text{m}^3$	0.2	ASM2d
$K_{NO_3H}$	Coefficiente de saturación/inhibición para $\text{SNO}_3$	$\text{g N/m}^3$	0.5	ASM2d
$K_{NH_4H}$	Coefficiente de saturación para $\text{SNH}_4$	$\text{g N/m}^3$	0.05	ASM2d
$K_{PO_4H}$	Coefficiente de saturación para $\text{SPO}_4$	$\text{g P/m}^3$	0.01	ASM2d
$F_{XI}$	Fracción de Xi generada en la muerte y respiración de XH	$\text{g DQO/g DQO}$	0.1	ASM2d
<b>Bacterias amonio-oxidantes</b>				

Parám.	Descripción	Unidad	Valor	Referencia
$Y_{AMM}$	Coeficiente de rendimiento de $X_{AMM}$	g DQO/g DQO	0.17	ASM2d
$\mu_{AMM}$	Velocidad máxima de crecimiento	$d^{-1}$	1	Jiménez, 2010
$b_{AMM}$	Constante de velocidad de lisis	$d^{-1}$	0.15	Jiménez, 2010
$K_{O_2AMM}$	Coeficiente de saturación/inhibición para OD	g $O_2/m^3$	0.52	Jiménez, 2010
$K_{NH_4AMM}$	Coeficiente de saturación para $SNH_4$	g N/ $m^3$	0.54	Jiménez, 2010
$K_{PO_4NIT}$	Coeficiente de saturación para $SPO_4$	g P/ $m^3$	0.01	Jiménez, 2010
$\theta_{\mu AMM}$	Coeficiente de corrección de la temperatura para el crecimiento		1.11	
$\theta_{b AMM}$	Coeficiente de corrección de la temperatura para la lisis		1.11	
$F_{XI}$	Fracción de $X_i$ generada en la muerte y respiración de $X_{AMM}$	g DQO/g DQO	0.1	Jiménez, 2010
<b>Bacterias nitrato-oxidantes</b>				
$Y_{NIT}$	Coeficiente de rendimiento de $X_{NIT}$	g DQO/g DQO	0.07	ASM2d
$\mu_{NIT}$	Velocidad máxima de crecimiento		0.5	Jiménez, 2010
$b_{NIT}$	Constante de velocidad de lisis	$d^{-1}$	0.0075	Jiménez, 2010
$K_{O_2NIT}$	Coeficiente de saturación/inhibición para OD	g $O_2/m^3$	0.67	Jiménez, 2010
$K_{NH_4NIT}$	Coeficiente de saturación para $SNH_4$	g N/ $m^3$	0.01	Jiménez, 2010
$K_{NO_2NIT}$	Coeficiente de saturación para $SNO_3$	g N/ $m^3$	0.26	Jiménez, 2010
$K_{PO_4NIT}$	Coeficiente de saturación para $SPO_4$	g P/ $m^3$	0.01	Jiménez, 2010
$\theta_{\mu NIT}$	Coeficiente de corrección de la temperatura para el crecimiento		1.11	Ferrer y Seco, 2007
$\theta_{b NIT}$	Coeficiente de corrección de la temperatura para la lisis		1.11	Ferrer y Seco, 2007
$F_{XI}$	Fracción de $X_i$ generada en la muerte y respiración de $X_{NIT}$	g DQO/g DQO	0.1	Jiménez, 2010

**Tabla 6.6.** Valores de los factores de conversión

Parámetro	Descripción	Unidad	Valor	Parámetro	Descripción	Unidad	Valor
$i_{NSS}$	Contenido de N en SS	g N/g DQO	0.03	$i_{PSS}$	Contenido de P en SS	g N/g DQO	0.01
$i_{NXS}$	Contenido de N en XS	g N/g DQO	0.04	$i_{PXS}$	Contenido de P en XS	g N/g DQO	0.01
$i_{NXI}$	Contenido de N en XI	g N/g DQO	0.03	$i_{PXI}$	Contenido de P en XI	g N/g DQO	0.01
$i_{NBM}$	Contenido de N en los microorganismos	g N/g DQO	0.07	$i_{PBM}$	Contenido de P en los microorganismos	g N/g DQO	0.02

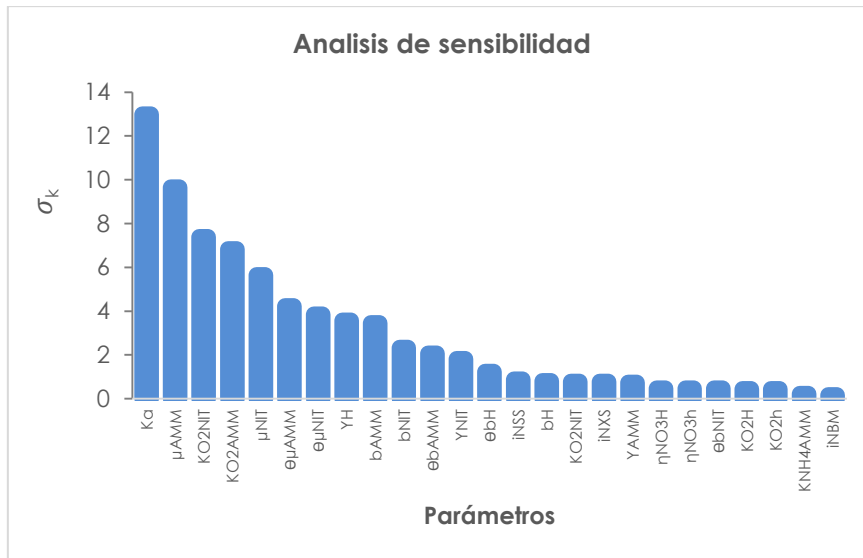
Los resultados de la sensibilidad de los parámetros en cada uno de los componentes ( $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}_3$ ) se muestran en la **Figura 6.7**, es de notar que sólo se ha representado aquellos parámetros que afectan considerablemente la sensibilidad del modelo.



**Figura 6.7.** Análisis de sensibilidad en función del  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}_3$

Los signos de cada parámetro indican que las concentraciones calculadas aumentan o decrecen. En el caso del análisis de sensibilidad en función de  $\text{NH}_4$ , los parámetros que presentan una mayor sensibilidad son: la constante de re-aireación ( $k_a$ ), seguido de la velocidad máxima de crecimiento de las bacterias heterótrofas ( $\mu_{AMM}$ ). Resultados que son coherentes, dado que la oxidación del amonio lo hacen las bacterias amonio-oxidantes en condiciones aerobias, lo que indica que a un valor menor de estas constantes aumenta la concentración del  $\text{NH}_4$  en el sistema.

En la **Figura 6.8**, se relaciona de mayor a menor la importancia de los parámetros en la determinación de las concentraciones de los componentes de manera global.



**Figura 6.8.** Análisis de sensibilidad del modelo.

De acuerdo a la **Figura 6.8** los parámetros más sensibles del modelo son la constante de re-aireación ( $k_a$ ), las velocidades de crecimiento y muerte de las bacterias amonio-oxidantes ( $\mu_{AMM}$ ,  $b_{AMM}$ ) y nitro-oxidantes ( $\mu_{NIT}$ ,  $b_{NIT}$ ), así como los coeficientes de rendimiento ( $Y_H$ ,  $Y_{NIT}$ ) y los coeficientes de saturación de oxígeno disuelto ( $K_{O2NIT}$ ,  $K_{O2AMM}$ ). Según el análisis, el modelo también es sensible a los coeficientes de corrección por temperatura para el crecimiento y muerte de los microorganismos ( $\theta_{\mu_{AMM}}$ ,  $\theta_{b_{AMM}}$ ,  $\theta_{\mu_{NIT}}$ ,  $\theta_{b_{NIT}}$ ,  $\theta_{b_H}$ ). Sin embargo, en este trabajo desarrollado no ejerce mayor influencia dado que la temperatura bajo la cual operó la columna estuvo siempre dentro del rango de variación pequeño (16 -21 °C).

#### 6.1.4. Calibración del modelo

La calibración del modelo se realizó para aquellos parámetros para los cuales el modelo resultó ser muy sensible. El rango de los valores de estos parámetros ingresados al programa Aquasim, se estimó en un 20% por debajo y un 20% por encima del valor establecido en las referencias bibliográficas (**Tabla 6.5**).

Para comparar los resultados arrojados por el programa y corroborar la bondad del ajuste entre los valores, se utilizó, el coeficiente adimensional de eficiencia Nash-Sutcliffe (NSE) (**Ec. 29**) y se calculó la raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) (**Ec. 30**).

$$NSE = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_{Obs} - Y_{Sim})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_{Obs} - \bar{Y}_{Obs})^2} \quad \text{Ec. 29}$$

Donde  $Y_{Obs}$  y  $Y_{Obs}$  son la serie de datos observados y simulados respectivamente y  $\bar{Y}_{Obs}$  es el valor medio de  $\bar{105}$  datos observados.



Los valores de NSE corresponden a rangos de  $-\infty$  hasta 1.0, el ajuste es adecuado cuando es  $NSE > 0.75$ . Para valores de 1.0 el ajuste es perfecto y para valores inferiores a 0.0 indican que la varianza residual obtenida en la simulación es mayor que la varianza de los datos observados (Gargallo, 2017). En la **Tabla 6.7** se muestra la clasificación de la bondad en función de los valores de NSE.

**Tabla 6.7.** Bondad del ajuste según el valor de NSE obtenido

NSE	Bondad del ajuste
$> 0.75$	Bueno
$0.36 - 0.75$	satisfactorio
$< 0.36$	No satisfactorio

**Fuente:** tomado de Gargallo, 2017 (Motovlov et al., 1999)

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_{obs} - Y_{sim})^2}{n}} \quad \text{Ec. 30}$$

Donde,  $n$  es el número total de observaciones

El valor del RMSE varía entre 0 e  $\infty$  y cuanto menor sea el valor mejor es el ajuste siendo un valor de  $RMSE = 0$  un ajuste perfecto.

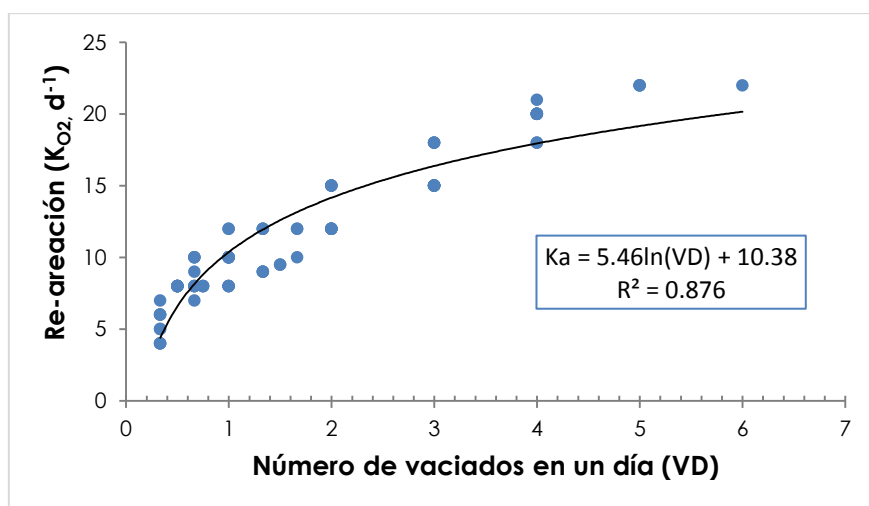
La constante de re-aireación ( $K_a$ ) en  $d^{-1}$  fue ajustada manualmente, dado que ésta varía de acuerdo al TRH. La  $K_a$  se estimó en función del número de vaciados en el día que tuvo lugar la operación de la columna. Una vez realizado varias simulaciones para ajustar los valores en los cuales está variable predice adecuadamente los componentes simulados, se realizó un ajuste entre el valor de la constante  $K_a$  y el número de vaciados mediante una línea de tendencia logarítmica con un  $R^2$  de 0.87, indicando que los valores se ajustan adecuadamente al número de vaciados (**Figura 6.9**). Mediante dicho ajuste se obtiene la Ec. (31), que permite estimar la contante  $K_a$  de acuerdo a la operación de las columnas.

$$K_a = 5.46 \ln(VD) + 10.39 \quad \text{Ec. (31)}$$

Donde

$K_a$  ( $d^{-1}$ ): constante de velocidad de re-aireación.

VD: número de vaciados en el día.



**Figura 6.9.** Relación de la constante de re-aireación y el número de vaciados en la operación de la columna en flujo discontinuo.

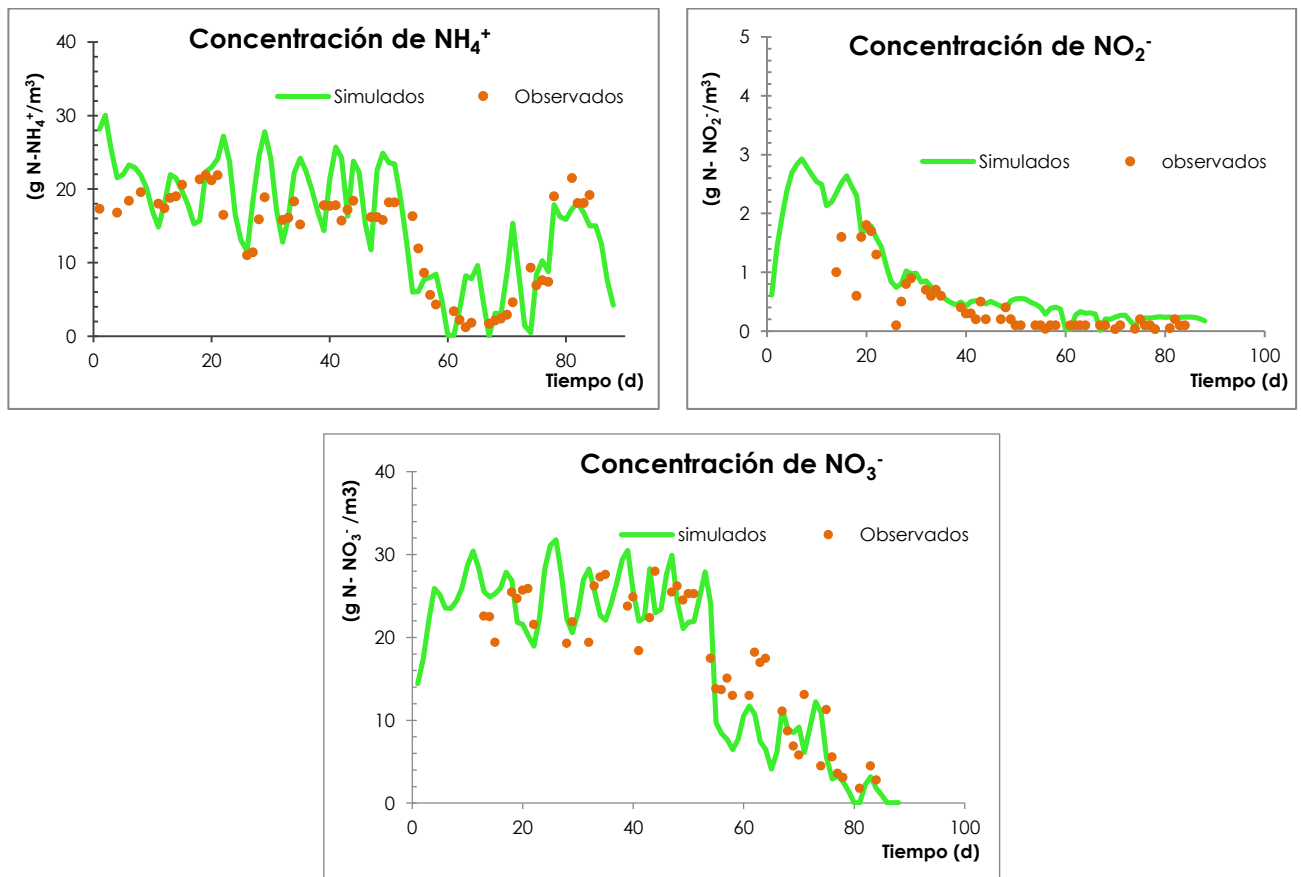
Los valores obtenidos de los parámetros objetos de calibración mediante el programa Aquasim se detallan en la **Tabla 6.8**. Los valores obtenidos son similares a los establecidos en la bibliografía (**Tabla 6.5**). Por ejemplo, como en el caso del parámetro  $b_H$ , que el valor obtenido en la calibración ( $0.3 \text{ d}^{-1}$ ) se encuentra en el rango de  $0.2$  y  $0.4 \text{ d}^{-1}$  establecidos por Ferrer y Seco (2007) y Gargallo (2017), respectivamente.

**Tabla 6.8.** Valores de los parámetros obtenidos en la calibración del modelo.

Parámetro	Descripción	Unidad	Valor
<b>Adsorción</b>			
$K_p$	Coeficiente de transferencia de materia intrapartícula.	$\text{d}^{-1}$	130
$K_d$	Coeficiente de partición	$\text{m}^3/\text{Kg s.m.s}$	20
<b>Bacterias heterótrofas</b>			
$Y_H$	Coeficiente de rendimiento de XH	$\text{g DQO/g DQO}$	0.743
$b_H$	Constante de velocidad de lisis	$\text{d}^{-1}$	0.300
$\theta_{bH}$	Coeficiente de corrección de la temperatura para la lisis		0.825
<b>Bacterias amonio-oxidantes</b>			
$Y_{AMM}$	Coeficiente de rendimiento de XAMM	$\text{g DQO/g DQO}$	0.195
$\mu_{AMM}$	Velocidad máxima de crecimiento	$\text{d}^{-1}$	1.164
$b_{AMM}$	Constante de velocidad de lisis	$\text{d}^{-1}$	0.103
$K_{O2AMM}$	Coeficiente de saturación/inhibición para OD	$\text{g O}_2/\text{m}^3$	0.300
$\theta_{\mu AMM}$	Coeficiente de corrección de la temperatura para el crecimiento		0.988
$\theta_{b AMM}$	Coeficiente de corrección de la temperatura para la lisis		1.093
<b>Bacterias nitrito-oxidantes</b>			
$Y_{NIT}$	Coeficiente de rendimiento de XNIT	$\text{g DQO/g DQO}$	0.089
$\mu_{NIT}$	Velocidad máxima de crecimiento		1.199

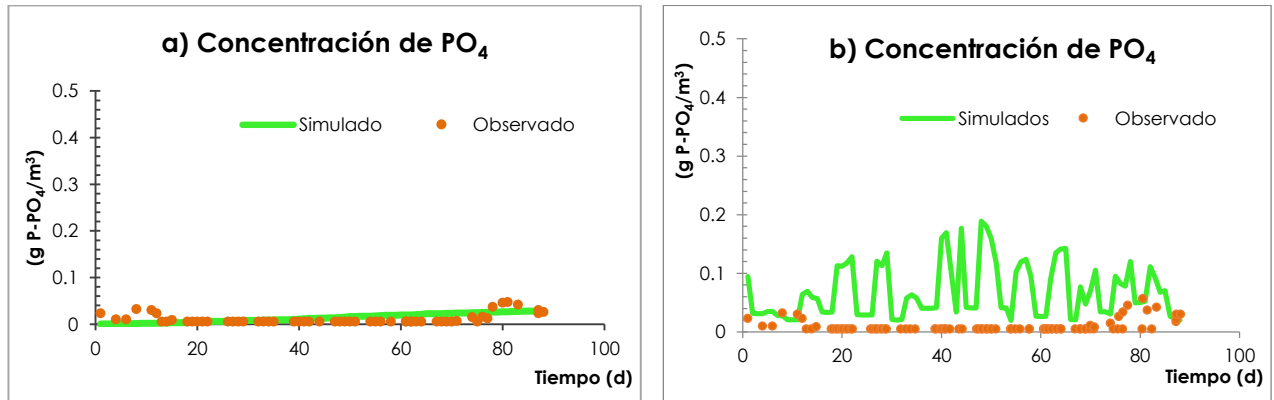
Parámetro	Descripción	Unidad	Valor
$b_{NIT}$	Constante de velocidad de lisis	$d^{-1}$	0.020
$K_{O_2NIT}$	Coefficiente de saturación/inhibición para OD	$g\ O_2/m^3$	0.510
$\theta_{\mu NIT}$	Coefficiente de corrección de la temperatura para el crecimiento		1.021
$\theta_{bNIT}$	Coefficiente de corrección de la temperatura para la lisis		1.11
<b>Factores estequiométricos y factores de conversión</b>			
$i_{Nss}$	Contenido de N en SS	$g\ N/g\ DQO$	0.012
$i_{Nxs}$	Contenido de N en XS	$g\ N/g\ DQO$	0.056
$i_{NBm}$	Contenido de N en los microorganismos	$g\ N/g\ DQO$	0.087
$F_{Xi}$	Fracción de Xi generada en la muerte y respiración de $X_{AMM}$ , $X_H$ y $X_{NIT}$	$g\ DQO/g\ DQO$	0.01

En las **Figura 6.10** se observa el ajuste entre los datos observados y los simulados para las especies de nitrógeno amoniacal, nitrito y nitrato, que se determinaron en función del algoritmo de optimización simplex que Aquasim emplea para la estimación de los parámetros.

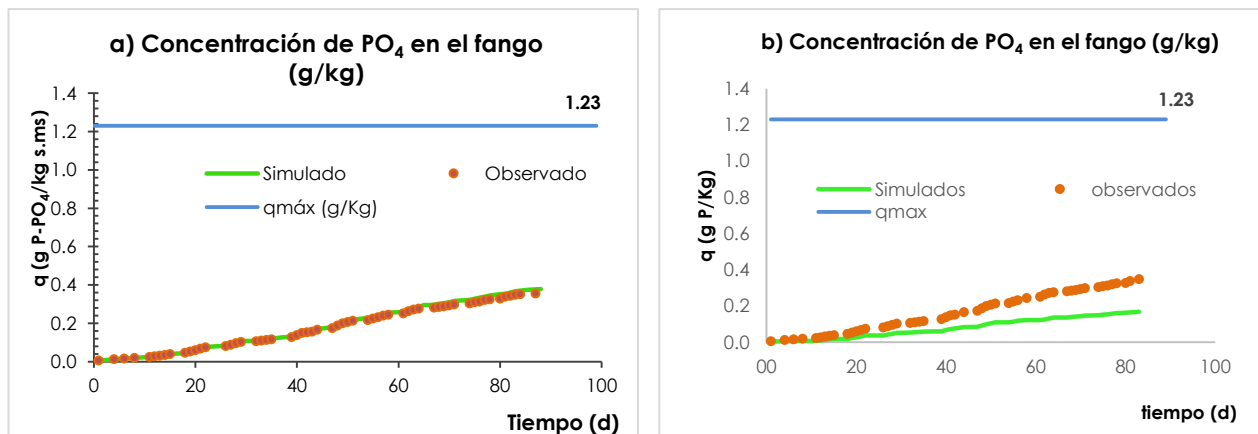


**Figura 6.10.** Evolución temporal de las concentraciones observadas y simuladas de  $NH_4$ ,  $NO_2$  y  $NO_3$ .

En la **Figura 6.11** se muestran las concentraciones de fosfatos obtenidas en la simulación de la adsorción gobernada por la transferencia de materia y en equilibrio. Como se observa, ambos procesos representan adecuadamente los resultados, sin embargo, en cuanto a la concentración del fosfato en la superficie del material adsorbente (fango) hay un mejor ajuste a los resultados experimentales cuando se asume que la adsorción es gobernada por el equilibrio (**Figura 6.12**).



**Figura 6.11.** Evolución temporal de la concentración observada y simulada de  $PO_4$ . Adsorción gobernada por: a) equilibrio y b) transferencia de materia.



**Figura 6.12.** Evolución temporal de la concentración de  $P-PO_4$  adsorbida en la superficie del material adsorbente. Adsorción gobernada por: a) equilibrio y b) transferencia de materia.

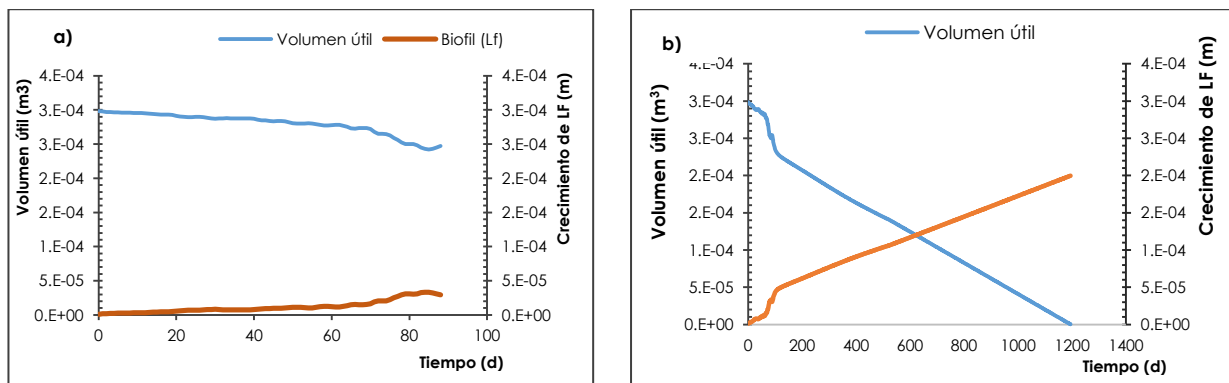
El valor del coeficiente de partición ( $K_d$ ) obtenido en la simulación de la adsorción de fósforo gobernada por el equilibrio es de 20 m<sup>3</sup>/kg, valor comparable con datos en la bibliografía que oscilan entre 1 y 16 m<sup>3</sup>/kg (Martín y Marzal, 1999), indicando que el lodo presenta una alta afinidad con el fósforo. Por otro lado, en cuanto al coeficiente de transferencia de materia intrapartícula ( $K_p$ ) es de 11 min (130 d<sup>-1</sup>), indicando que la adsorción es un proceso rápido y que no existe resistencia de transferencia de materia por el interior de los poros del lodo. El resultado del coeficiente de transferencia obtenido es alto si se compara con otros estudios de materiales adsorbentes que varían entre 0.8 y 10 d<sup>-1</sup> (Izquierdo, 2010), pero dicho valor se aproxima a muy bien a los datos experimentales dado que en los ensayos entre los 10 y 15 min la eliminación de fósforo fue más del 99%.

Los valores de las concentraciones medias simuladas y las observadas se muestran en la **Tabla 6.9**, al igual que los resultados de las medidas de bondad de ajuste. En general, la calibración del modelo presenta un ajuste satisfactorio, con un NSE entre 0.37 y 0.65 y con un RMSE que varía entre 0.01 y 5.33. Comparando el promedio de las concentraciones simuladas y observadas, éstas no difieren significativamente. En el caso del amonio, el promedio del valor simulado ( $15.93 \text{ g/m}^3$ ) es subestimado en un 14.8% con respecto a los valores observados ( $13.87 \text{ g/m}^3$ ).

**Tabla 6.9.** Concentración media y resultados de las medidas de bondad de ajuste obtenidos en la calibración

	Amonio (g N/m <sup>3</sup> )	Nitrito (g N/m <sup>3</sup> )	Nitrito (g N/m <sup>3</sup> )	Fosfato (g P /m <sup>3</sup> )		Cantidad de P-PO <sub>4</sub> adsorbido en el fango (g P/Kg s.ms)	
				equilibrio	Transferencia de materia	equilibrio	Transferencia de materia
Concentración media en el influente	29.90	0.11	3.61	5.5	5.5	0.00	0.00
Concentración media observada	13.87	0.41	17.29	0.01	0.01	0.18	0.18
Concentración media simulada	15.93	0.65	16.13	0.01	0.08	0.19	0.09
<b>NSE</b>	0.37	0.43	0.65	-0.02	-58.66	0.99	0.00
<b>RMSE</b>	5.33	0.41	4.76	0.01	0.09	0.01	0.11
<b>R2</b>	0.61	0.72	0.74	0.22	0.08	1.00	0.97

Por otra parte, evaluando la colmatación del sistema que viene dado por el aumento de la biopelícula (biofilm) en el sistema, éste aumenta conforme disminuye el volumen útil y como se muestra en la **Figura 6.13**, el volumen útil ha disminuido un 17% con respecto al inicial (300 ml) en los 90 días simulados. Haciendo una proyección del tiempo en cual la columna se colmata y asumiendo unas concentraciones medias y constantes en el tiempo de los componentes, con un caudal diario de 1 litro aproximadamente y asumiendo que no existe desprendimiento del biofilm, se puede decir que la columna se colmatará a los 1200 días (40 meses) (Figura 6.13b). Lo que significa que se agotará primero el material por la adsorción de fósforo que por la colmatación debido al crecimiento de la biopelícula en la superficie del mismo.



**Figura 6.13.** Representación del crecimiento del biofilm y disminución del volumen útil de la columna. a) Simulación y b) proyección del tiempo de colmatación por aumento del biofilm.

## 7. CONCLUSIONES

A partir del análisis y discusión de los resultados obtenidos en este trabajo final de máster, se exponen las siguientes conclusiones:

- El lodo a base de aluminio generado en la Estación de tratamiento de Agua Potable (ETAP) La Presa, Manises, Valencia, residuo de la potabilización del agua en la que se utiliza policloruro de aluminio como coagulante, presentan características físico-químicas adecuadas para ser utilizado como medio adsorbente en humedales artificiales subsuperficiales. El lodo tiene una capacidad máxima de adsorción de fósforo que varía entre 0.85 y 2.34 mg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/g en función del tamaño de partícula, que comparada con otros materiales adsorbentes puede considerarse alta.
- La eliminación de fosfatos en las columnas de lecho fijo con un tamaño del material de 0.83 -2.38 mm fue superior al 99%, demostrando el potencial que tiene el lodo para adsorber el fósforo, alcanzándose una velocidad de eliminación máxima de 4.0 g P/m<sup>2</sup>d a una CHS de 0.40 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d en los ensayos realizados. Los resultados en la columna de flujo discontinuo demostraron además que este porcentaje de remoción de fósforo se mantiene incluso a TRH muy bajos (15 min). Un resultado colateral es que se ha observado la nitrificación de hasta un 665.8% de amonio y la remoción de un 31.1% de NID.
- El lodo disgregado a un tamaño de partícula de 0.83 – 2.38 mm presenta una buena conductividad hidráulica (158 m/d), con capacidad de infiltración suficiente para tratar altas cargas hidráulicas superficiales sin necesidad de ser mezclado con otros materiales. Este resultado es un aspecto muy positivo ya que implica el aprovechamiento de su capacidad máxima de adsorción de fósforo, al poder utilizarse en estado puro. Una ventaja adicional es que, al no emplear otros materiales, no se generaría una mayor cantidad de residuo.
- Desde el punto de vista del crecimiento de las plantas, el lodo es un medio adecuado para su desarrollo. Por una parte, el pH y la conductividad eléctrica en el efluente de las columnas no cambió de forma significativa respecto a las condiciones del influente y sus valores son aptos para el crecimiento de las plantas. Por otra, la liberación de aluminio fue muy pequeña, inferior a 0.2 mg Al/l que es lo máximo aceptable para consumo humano, y no se ha observado efectos tóxicos en las plantas. Muestra de ello, es que el carrizo tuvo un buen crecimiento durante las siete semanas de seguimiento.
- Dado que las plantas presentan un buen crecimiento sobre este sustrato, se pone de manifiesto que es un buen material para utilizarlo como relleno en sistema de humedales artificiales. La importancia de las plantas en estos sistemas de

humedales aumenta cuando se trabaja con bajas concentraciones de fósforo que ayudan a aumentar la vida útil del medio adsorbente. Por tanto, estos sistemas son muy apropiados en pequeñas poblaciones que requieran de un tratamiento de afino adicional al tratamiento secundario con humedales artificiales sin relleno adsorbente u otras tecnologías de bajo coste como los biodiscos o los filtros percoladores. Pero son poco viables en instalaciones de grandes poblaciones (> 2000 he).

- Adicionalmente, también se demostró que el lodo puede ser utilizado como sustituto de un coagulante químico en el tratamiento físico- químico de las aguas residuales para la eliminación de fósforo. El beneficio económico que se podría obtener depende del tipo de instalaciones a las que se vaya aplicar, del caudal a tratar, de la ubicación de la depuradora y de los costos de la trituración del material.

Sobre el modelo matemático desarrollado:

- El modelo desarrollado muestra que la eliminación de nitrógeno en el sistema es principalmente por procesos de nitrificación y desnitrificación. Por un lado, los valores de las constantes son razonables y, por otro, los resultados de las concentraciones de amonio, nitrito y nitrato simulados se ajustan adecuadamente a los datos experimentales. El modelo permite predecir la existencia de una biopelícula adherida a la superficie del material (lodo), sin la cual no se puede simular el funcionamiento del mismo. La biopelícula va aumentando su espesor progresivamente, lo que implica una disminución del volumen útil.
- En cuando a la adsorción del fósforo, la calibración del modelo ha permitido obtener un coeficiente de transferencia interna de 11 min (velocidad con la que se elimina el fósforo del sistema), lo que demuestra que es un proceso muy rápido. Por otra parte, en cuanto al coeficiente de partición calibrado, 20 m<sup>3</sup>/kg, indica una alta afinidad del material por el fósforo y que el proceso aún se encuentra en el tramo lineal de la isoterma de Langmuir.
- Una simulación a muy largo plazo mostró que el sustrato llega a saturarse de fósforo antes de que se colmate, por lo que su vida útil no dependerá de su posible colmatación por el crecimiento de la biopelícula sino del agotamiento de la capacidad de adsorción.
- En general, el modelo desarrollado es una herramienta que puede ser utilizada para diseñar y gestionar humedales artificiales a escala piloto, lo cual sería el siguiente paso de este estudio.

## 8. DESARROLLOS FUTUROS

Se ha demostrado que el lodo a base de aluminio de la ETAP La Presa (Manises, Valencia) es un medio con potencial para remover fósforo y no presenta un riesgo ambiental significativo al ser utilizado en humedales artificiales de flujo subsuperficial. Sin embargo, para que esta opción sea factible, es necesario un estudio a largo plazo en un sistema de humedales artificiales a escala piloto, para demostrar la eficacia del tratamiento, como también un seguimiento de la posible liberación de cualquier sustancia tóxica, en especial el aluminio. No obstante, el seguimiento podría complementarse con otros estudios dirigidos a analizar la influencia de otros parámetros. Entre estos estudios estarían:

- Influencia de la concentración del influente, del pH y la temperatura sobre la adsorción de fósforo, para evaluar su aplicación en aguas residuales industriales, por ejemplo, que tiene otras características a las aguas residuales urbanas.
- Evaluación de remoción de otros contaminantes, como por ejemplo los emergentes o metales pesados.
- Evaluación y desarrollo de las plantas, además de un estudio de la acumulación del aluminio en las raíces y tallos de las mismas.
- Es importante evaluar los posibles procesos de desorción que de manera natural se pueda presentar, por ejemplo, durante episodios de lluvia.
- Análisis del fango al final de los experimentos a escala de laboratorio, para evaluar su composición química.



## 9. REFERENCIAS

- ADLER, E. (2002). Gestion des boues d'eau potable: à la recherche des bonnes pratiques. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, (257), 59-65.
- Afridi, M. A. (2008). Phosphorus removal from wastewater using Absol. A novel reactive filter material. Tesis de maestría, Royal Institute of Technology (KTH), Department of land and water resources engineering, Estocolmo.
- 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.
- Ayala, F., Schouwenaars, R., Rojas, M. N., & Ramirez, R.M. (2014). Valorización de residuos generados en plantas potabilizadoras en el proceso de producción de zeolitas de intercambio iónico para tratamiento de agua. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Babatunde, A. O., & Zhao, Y. Q. (2007). Constructive approaches toward water treatment works sludge management: an international review of beneficial reuses. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(2), 129-164.
- Babatunde, A. O., Kumar, J. L., & Zhao, Y. (2011a). Constructed wetlands using aluminium-based drinking water treatment sludge as P-removing substrate: should aluminium release be a concern?. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(6), 1775-1783.
- 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.
- Babatunde, A. O., Zhao, Y. Q., Doyle, R. J., Rackard, S. M., Kumar, J. L. G., & Hu, Y. S. (2011b). Performance evaluation and prediction for a pilot two-stage on-site constructed wetland system employing dewatered alum sludge as main substrate. *Bioresource technology*, 102(10), 5645-5652.
- Brovelli, A., Baechler, S., L., R., D.A., B. (2009). Comprehensive process-based modelling of sand filters and subsurface flow constructed wetlands, in: *Proceedings of the 3rd International symposium on wetland pollutant dynamics and control*, Barcelona, Spain.
- Cano, A. L. (2003). Depuración de aguas residuales mediante humedales artificiales: La EDAR de los Gallardos (Almería). In *Ecología, manejo y conservación de los humedales* (pp. 99-112). Instituto de Estudios Almerienses.
- Cerón, O., Millán, S., Espejel, F., Rodríguez, A., & Ramírez, R. (2007). Aplicación de lodos de plantas potabilizadoras para elaborar materiales de construcción. Instituto de Ingeniería, UNAM. Coordinación de Ingeniería Ambiental, Edif, 5.

Chapra, S.C. (1997). Surface Water Quality Modelling. Mc-Graw Hill. New York.

Colombia. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (17 de marzo de 2015) por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. [Resolución 0631 de 2015].

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.

Departamento Administrativo Nacional de estadística DANE. Colombia. <http://www.dane.gov.co/>. [Consulta: 09 de diciembre de 2016].

Díaz del Toro, S., González Estevan, M. T., & Martín González, A. M. (2014). Aprendiendo metabolismo microbiano en una EDAR (Estación Depuradora de Aguas Residuales). *REDUCA (Biología)*, 7(1).

Drizo, A., Frost, C. A., Grace, J., & Smith, K. A. (1999). Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems. *Water Research*, 33(17), 3595-3602.

Dunne, E. J., & Reddy, K. R. (2005). Phosphorus biogeochemistry of wetlands in agricultural watersheds. *Nutrient Management in Agricultural Watersheds: a Wetland Wolution*, 105-119.

Eberl, H., Morgenroth, E., Noguera, D., Picioareanu, C., Rittmann, B., van Loosdrecht, M., & Wanner, O. (2006). Mathematical modeling of bio\_lms. IWA Scienti\_c and Technical Rep. 18. Technical Report. International Water Association. London, UK.

El consejo de las comunidades Europeas. (12 de junio de 1986) relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura . [Directiva 86/278/CEE]. DO: 4.7.86.

El consejo de las comunidades Europeas. (21 de mayo de 1991) sobre el tratamiento de las aguas urbanas. [Directiva 91/271/CEE]. DO: 30.5.91.

El Parlamento Europeo y el consejo de la unión Europea. (23 de octubre de 2000) por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. [Directiva 2000/60/CE]. DO: 22.12.20 00.

Entidad de Saneamiento de Aguas (EPSAR). España. <http://www.epsar.gva.es/>. [Consulta: 06 de enero de 2017].

España. Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales al sistema integral de saneamiento. BOE, 30 de diciembre de 1993, núm. 312, p. 37578 – 37587.

España. Orden MAM/304/2002, de 08 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos. BOE, 19 de febrero de 2002, núm. 43, p. 6494 -6515.

- España. Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. BOE, 21 de febrero de 2003, núm. 45, p. 7228 – 7245.
- España. Real Decreto 1310/1990, de 29 de octubre, por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario. BOE, 1 de noviembre de 1990, núm. 262, p. 32339 – 32340.
- España. Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. BOE, 8 de diciembre de 2007, núm. 24, p. 50639 – 50661.
- España. 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. BOE, 29 de marzo de 1996, núm. 77, p. 12038 – 12041.
- Ferrer Polo, J., & Seco Torrecillas, A. (2005). Tratamientos físicos y químicos de aguas residuales. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia (España).
- Ferrer Polo, J., & Seco Torrecillas, A. (2007). Tratamientos biológicos de aguas residuales. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia (España).
- Gabriels, D., Lobo, D., & Pulido, M. (2011). Métodos para determinar la conductividad hidráulica saturada y no saturada de los suelos. *Venesuelos*, 14(1), 7-22.
- Gallo Ramirez, J. A. & Uribe Hurtado, J. C. (2003). *Reutilización de lodos de planta de potabilización en el tratamiento de aguas residuales*. Trabajo de grado. Universidad Nacional, Manizales, Colombia.
- García, J., & Corzo, A. (2008). Guía práctica de diseño, construcción y explotación de sistemas de humedales de flujo subsuperficial.
- Gargallo Bellés, S. (2012). Estudio para la eliminación de fósforo total mediante procesos de adsorción. Aplicación al efluente del tratamiento terciario de la EDAR de Pinedo (Valencia). Trabajo de fin de Máster. Universidad Politécnica de Valencia, España.
- Gargallo Bellés, S. G. (2017) Modelación de la calidad de las aguas en los humedales artificiales de flujo superficial (HAFS). Aplicación a los HAFS del Tancat de la Pipa en l'Albufera de València. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, España.
- Gerba C. P., Thurston J.A., Falabi J.A., Watt P.M. y Kar-piscak M.M. (1999). Optimization of artificial wetlands design for removal of indicator microorganisms and pathogenic protozoa. *Wat. Sci. Tech.* 40, 363–368.
- Giraldi, D., de Michieli Vitturi, M., Iannelli, R. (2010). FITOVERT: A dynamic numerical model of subsurface vertical flow constructed wetlands. *Environmental Modelling & Software* 25, 633–640.

- Gutiérrez-Rosero, J. A., Ramírez-Fajardo, Á. I., Rivas, R., Linares, B., & Paredes, D. (2014). Tratamiento de lodos generados en el proceso convencional de potabilización de agua. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 13(25), 13-27.
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T. & Loosdrecht, M. van (2000). Iwa Task Group on Mathematical Modelling for Design and.
- Hernández-Crespo, C., Oliver, N., Bixquert, J., Gargallo, S., & Martín, M. (2016). Comparison of three plants in a surface flow constructed wetland treating eutrophic water in a Mediterranean climate. *Hydrobiologia*, 774(1), 183-192.
- Houses of parliament. Parliamentary office of Science & Technology. POSNOTE number 477. 22 de agosto de 2014. Phosphate Resources. <http://researchbriefings.parliament.uk/ResearchBriefing/Summary/POST-PN-477> [Consulta: 16 de enero de 2017].
- Hussein, A., & Fatlawi, M. M. N. (2015). Batch Experiment and Adsorption Isotherm of Phosphate Removal by Using Drinking Water Treatment Sludge and Red Mud. *Engineering and Technology*. 557-571.
- Instituto Nacional de Estadística. España. <http://www.ine.es/>. [Consulta: 6 de diciembre de 2016].
- Instituto Valenciano de Investigaciones Agrarias (riesgosivia). [Consulta: 15 de marzo de 2017].
- Izquierdo Sanchis, M. (2010). Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso. Tesis Doctoral. Universidad de Valencia, España.
- Janus, L. L., & Vollenweider, R. A. (1982). OECD Cooperative Programme on Eutrophication, Canadian contribution; summary report (Vol. 131). IWD.
- Johansson, L. (1999). Industrial by-products and natural substrata as phosphorus sorbents. *Environmental Technology*, 20(3), 309-316.
- Kadlec, R. H., & Wallace, S. (2008). *Treatment wetlands*. CRC press.
- La comisión de las comunidades Europeas. (27 de febrero de 1998) por la que se modifica la Directiva 91/271/CEE del Consejo en relación con determinados requisitos establecidos en su anexo I. [Directiva 98/15/CE]. DO: 7.3.98.
- Macián Cervera, V. J. (2015). Desarrollo de una herramienta de análisis de riesgo microbiológico en plantas potabilizadoras de agua como soporte a la toma de decisiones de inversión y operación. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, España.
- Martín, M., Gargallo, S., Hernández-Crespo, C., & Oliver, N. (2013a). Phosphorus and nitrogen removal from tertiary treated urban wastewaters by a vertical flow constructed wetland. *Ecological Engineering*, 61(10), 34-42.

- Martín, M., Oliver, N., Hernández-Crespo, C., Gargallo, S., & Regidor, M. C. (2013b). The use of free water surface constructed wetland to treat the eutrophicated waters of lake L'Albufera de Valencia (Spain). *Ecological Engineering*, 50, 52-61.
- 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., Sánchez-Ramos, D., Rousseau, D.P., van Bruggen, J.J., Thumbi, G., Stein, O.R., Hook, P.B., Lens, P.N. (2012). Simulation of carbon, nitrogen and sulphur conversion in batch-operated experimental wetland mesocosms. *Ecological Engineering* 42, 304–315.
- Metcalf & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse* (Cuarta ed.). McGrawHill, New York, EUA.
- Miranda R.M. (2000). *Desarrollo, situación actual y aplicaciones potenciales de los humedales artificiales de flujo horizontal de México*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Monod, J. (1949). The Growth of Bacterial Cultures. *Annual Review of Microbiology*. 3 (1). p.pp. 371–394.
- 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.
- Nawar, N., Ahmad, M.E., El Said, W.M, & Moalla, S.M.N. (2015). Adsorptive removal of phosphorous from wastewater using drinking water treatment-alum sludge (dwt-as) as low cost adsorbent. *American Journal of Chemistry and Application*, 2(6), 79-85.
- Nelder, J. A., & Mead, R. (1965). A simplex method for function minimization. *The computer journal*, 7(4), 308-313.
- Oberkampf, W.L. & Trucano, T.G. (2002). Verification and validation in computational uid dynamics. *Progress in Aerospace Sciences* 38, 209-272.
- Organización de las Naciones Unidad.  
<http://www.un.org/sustainabledevelopment/es/water-and-sanitation/>.  
[Consulta: 26 de octubre de 2016].
- Prochaska, C. A., & Zouboulis, A. I. (2006). Removal of phosphates by pilot vertical-flow constructed wetlands using a mixture of sand and dolomite as substrate. *Ecological Engineering*, 26(3), 293-303.
- Quirós, F. R. (2008). Lodos producidos en el tratamiento del agua potable. *Técnica Industrial*, 275, 47.
- Ralston, M. L., & Jennrich, R. I. (1978). DUD, a derivative-free algorithm for nonlinear

- least squares. *Technometrics*, 20(1), 7-14.
- Ramakrishnaiah C. R. & Vismitha. (2012). Removal of phosphate from wastewater using low-cost adsorbents. *International Journal of Engineering Inventions*, 1(7), 44-50.
- Ramirez. Z. R. M., & Durán. M. A, (2008). Optimization of the preparation conditions of ceramic products using drinking water treatment sludges. *American Journal of Environmental Sciences*, 4(3), 223-228.
- Razali, M., Zhao, Y. Q., & Bruen, M. (2007). Effectiveness of a drinking-water treatment sludge in removing different phosphorus species from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 55(3), 300-306.
- Reddy, K. R., Kadlec, R. H., Flaig, E., & Gale, P. M. (1999). Phosphorus retention in streams and wetlands: a review. *Critical reviews in environmental science and technology*, 29(1), 83-146.
- Reichert, P. (1998). AQUASIM 2.0 - User Manual. Computer Program for the Identification and Simulation of Aquatic Systems. Dübendorf: Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG).
- Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminante (PRTR). España. <http://www.prtr-es.es/>. [Consulta: 09 de noviembre de 2016].
- Salas, J. J., Pidre, J. R., & Sánchez, L. (2007). Manual de tecnologías no convencionales para la depuración de aguas residuales. Capítulo IV: Humedales artificiales.
- Samsó Campá, R. (2014). Numerical modelling of constructed wetlands for wastewater treatment. Tesis Doctoral. Universidad Politècnica de Catalunya, Barcelona, España.
- Samsó, R. & García, J., 2013. Bacteria distribution and dynamics in constructed wetlands based on modelling results. *Science of The Total Environment* 461-462, 430-440.
- Torres, P., Hernández, D., & Paredes, D. (2012). Uso productivo de lodos de plantas de tratamiento de agua potable en la fabricación de ladrillos cerámicos. *Revista ingeniería de construcción*, 27(3), 145-154.
- Villegas, J. D., Castaño, J. M., & Cuervo, D. P. (2005). Recuperación de sulfato de aluminio a partir de lodos generados en Plantas de potabilización de agua. *Scientia et Technica*, 2(28).
- Vohla, C., Kõiv, M., Bavor, H. J., Chazarenc, F., & Mander, Ü. (2011). Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review. *Ecological Engineering*, 37(1), 70-89.
- Vymazal, J. (1995). *Algae and Element Cycling in Wetlands*. Chelsea, Michigan.
- Vymazal, J. (2007). Removal of nutrients in various types of constructed

wetlands. *Science of the total environment*, 380(1), 48-65.

Xiong, J. B., & Mahmood, Q. (2010). Adsorptive removal of phosphate from aqueous media by peat. *Desalination*, 259(1), 59-64.

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.

Ramirez, Z. R. M., & Durán, M. A. (2008). Optimization of the preparation conditions of ceramic products using drinking water treatment sludges. *American Journal of Environmental Sciences*, 4(3), 223-228.

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.