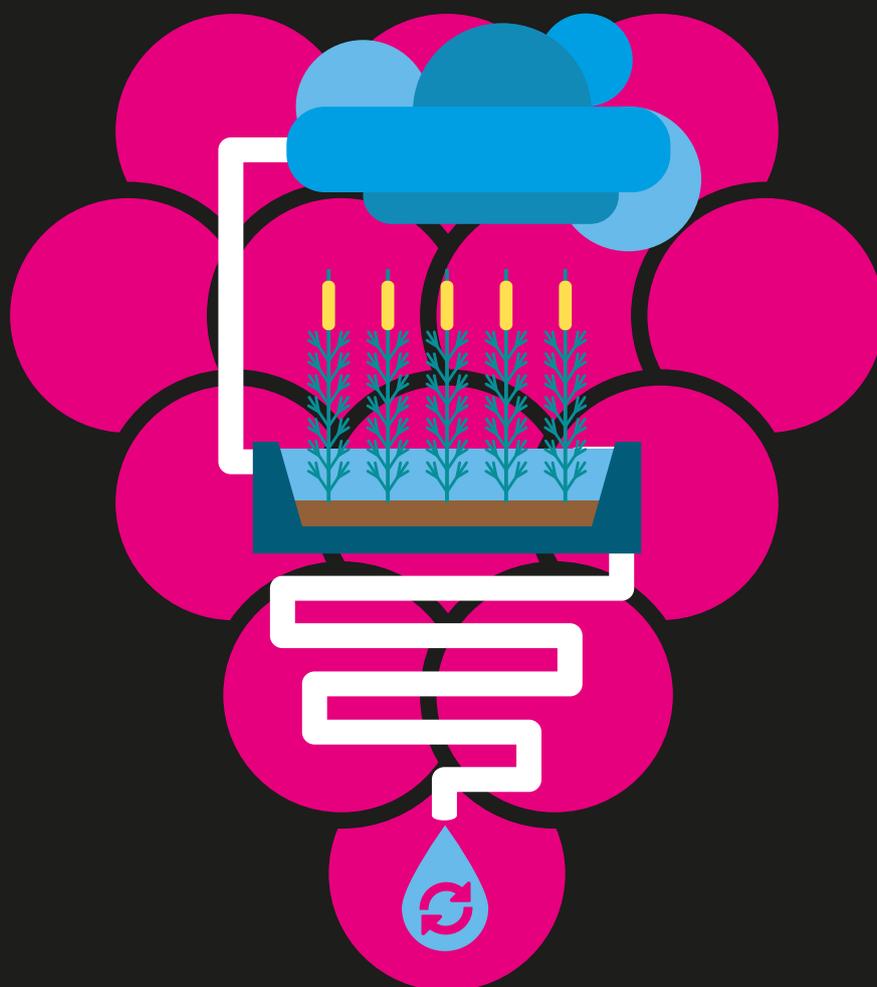


**DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES EN
DIGESTORES ANAEROBIOS Y HUMEDALES
CONSTRUIDOS: APLICACIÓN A LA
INDUSTRIA VITIVINÍCOLA**

David de la Varga Calvo



**DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES EN DIGESTORES ANAEROBIOS Y HUMEDALES
CONSTRUIDOS: APLICACIÓN A LA INDUSTRIA VITIVINÍCOLA**

Autor: David de la Varga Calvo

Tese de Doutoramento UDC/2014

Directores: Manuel Soto Castiñeira e Isabel Ruíz Bolaños

Programa de Doutoramento¹ en Ciencia e Tecnoloxía Ambiental



¹ Regulado polo *REAL DECRETO 1393/2007, de 29 de octubre, por el que se establece la ordenación de las enseñanzas universitarias oficiales*



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA E ENXEÑERÍA QUÍMICA I

Universidade da Coruña

Facultade de Ciencias

Rúa da Fraga 10 (Campus da Zapateira)

15008 A Coruña

Tfno: (+34) 981 16 70 00 ext. 2165

Fax: (+34) 981 16 70 65

e-mail: dptqfeq@udc.es

MANUEL SOTO CASTIÑEIRA, Catedrático de Universidade, e ISABEL RUÍZ BOLAÑOS, contratado doutora, ambos pertencentes ao Departamento de Química Física e Enxeñería Química I da Universidade da Coruña,

AUTORIZAN

A David de la Varga Calvo a presentar a memoria titulada : “DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES EN DIGESTORES ANAEROBIOS Y HUMEDALES CONSTRUIDOS: APLICACIÓN A LA INDUSTRIA VITIVINÍCOLA”, que foi realizada baixo a súa dirección no Laboratorio de Enxeñería Química na Facultade de Ciencias para optar ao grado de Doutor pola Universidade da Coruña.

E para que así conste aos efectos oportunos asinan a presente en

A Coruña, a 17 de setembro de 2014,

Asdo: Manuel Soto Castiñeira

Isabel Ruíz Bolaños

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todos los que han aportado su granito o montón de arena en la elaboración de esta tesis doctoral. Entre ellos:

A mis compañeros de laboratorio, por su ayuda y por hacer más llevaderas esas horas entre tubos de ensayo y muestras. A Tania, Marcos, Martín, María, las dos Martas, Haris, Fani, Eldom, Ana y Andrea. A Alberto y Pablo, profesores, pero compañeros entrañables, gracias por aportar vuestra ayuda, sonrisas y sabiduría.

A la bodega Pazo de Señoráns, a todo su personal, Marisol, Javier, Manuel, Amelia, Suso, etc, por darme todas las facilidades que estaban a su alcance para poder elaborar esta tesis.

A todos aquellos profesores y científicos que me aportaron y me aportan conocimiento y experiencia en temas de humedales, que siempre es útil para algún aspecto de esta tesis y de mi vida profesional. A Robert Kadlec, Tom Headley, Hans Brix, Brian Sorrel, Juan Álvarez, Eloy Bécares, Dion van Oirschot, Juan José Salas, y muy especialmente a Joan García y Carlos Arias. Gracias por vuestras formaciones, consejos y documentación en la que compartís vuestro conocimiento, y por los buenos ratos que hemos pasado trabajando y colaborando.

A mi co-directora de tesis, Isabel Ruíz, por ayudarme en todo lo posible, por estar siempre disponible y por facilitarme la elaboración de esta tesis.

A todos aquellos que pusieron trabas a la elaboración de esta tesis y que trataron de dificultar mi trabajo, gracias porque me hicisteis más fuerte.

A mis amigos, que son muchos y buenos, a mis ex compañeros de carrera, gracias especialmente a los “mongoles” de León y a la panda de Valladolid. Sin vuestros ánimos y buenos momentos de distracción me hubiera vuelto aún más loco. Tengo mucha suerte de teneros ahí.

A mi familia, especialmente a mis padres, Andrés y Olga, por su apoyo eterno e incondicional, en todos los aspectos. Por educarme en los valores de respeto y honestidad, y darme las fuerzas necesarias para seguir, y porque sin ellos, no habría

DAVID DE LA VARGA CALVO

llegado a ningún sitio. Ojalá algún día llegue a tener la cuarta parte de la calidad humana que atesoráis. Os quiero.

A mi abuela, que allá donde esté, espero que se sienta orgullosa. Me quedo con la fuerza que has demostrado toda tu vida.

A mi novia Alejandra, por su apoyo, por su amor, su cariño, su fuerza, por su paciencia aguantando mis cambios de humor, sobre todo estos últimos meses, y por hacer de cada día un regalo. Gracias por hacerme sentir el hombre más afortunado del planeta.

Y finalmente, quiero agradecer a mi co-director de tesis, Manuel Soto, su paciencia, su trabajo y esfuerzo, gracias por confiar en mí, por haberme rescatado de las “garras del paro”, por todas sus aportaciones, por convencerme para hacer la tesis, por contar conmigo para cualquier tema profesional que pudiera surgir, por su ayuda en la empresa, y por ser tan buena persona y tan profesional. Eternamente agradecido, un honor tenerte como maestro, Manolo.

RESUMEN

Las aguas residuales de bodegas se caracterizan por una marcada estacionalidad, aumentando su caudal y carga contaminante hasta 10 veces durante la vendimia y trabajos posteriores. El periodo de alta carga varía entre 15 días y un par de meses, dependiendo de cada bodega. El resto del año, las cargas contaminantes son mucho menores, habiendo periodos sin agua residual. Es por esto que en ocasiones, los sistemas convencionales de tratamiento de aguas no son adecuados o tienen dificultades para conseguir alcanzar los parámetros legales de vertido.

En este trabajo se trata de evaluar el rendimiento de un sistema combinado de digestión anaerobia y humedales construidos (DA-HC) en una planta real de una bodega, al tiempo que se estudia la eliminación de metales pesados y la generación de emisiones de gases de efecto invernadero en otra depuradora DA-HC tratando aguas residuales urbanas.

Globalmente, los valores de caudal y cargas orgánicas superaron a los de diseño, excediendo el 122% en caudal y 175% en DBO₅ en el primer año, y el 204% en caudal y 383% en DBO₅ el segundo año. Debido a esta diferencia entre los parámetros de diseño y los reales, en algunos momentos se superaron los parámetros legales de vertido. A pesar de ello, el sistema global de humedales, constituido por un humedal de flujo vertical seguido de 3 humedales de flujo horizontal en paralelo, tuvo una eficiencia de eliminación promedio del 86,8% para sólidos en suspensión totales, 73,3% para demanda química de oxígeno (DQO) y 74,2% para la demanda biológica de oxígeno (DBO₅). El sistema también eliminó el 52,4% del nitrógeno total Kjeldhal (NTK), el 55,4% del amonio y el 17,4% de los fosfatos. A partir de los resultados obtenidos, se proponen una serie de modificaciones y mejoras de la planta depuradora para poder alcanzar los límites de vertido.

La principal función del digester anaerobio es la retención de sólidos en suspensión, evitando que lleguen a los humedales, y prevenir de esta forma el proceso de colmatación de los mismos. Este digester consiguió una eliminación del 60% de los sólidos en suspensión totales, y la acumulación de sólidos en los humedales fue reducida, manteniendo una elevada conductividad hidráulica.

RESUMO

As augas residuais de adegas caracterízanse por unha marcada estacionalidade, aumentando o seu caudal e carga contaminante ata 10 veces durante a vendima e traballos posteriores. O período de alta carga varía entre 15 días e un par de meses, dependendo de cada adega. O resto do ano, as cargas contaminantes son moito menores, con períodos sen auga residual. É por isto que en ocasións, os sistemas convencionais de tratamento de augas non son axeitados ou teñen dificultades para acadar os parámetros legais de verquido.

Neste traballo trátase de avaliar o rendemento dun sistema combinado de dixestión anaerobia y humidais construídos (DA-HC) nunha planta real dunha adega, ao tempo que estúdase a eliminación de metais pesados e a xeneración de emisións de gases de efecto invernadoiro noutra depuradora DA-HC tratando augas residuais urbanas.

Globalmente, os valores de caudal e cargas orgánicas superaron aos de deseño, excedendo o 122% en caudal e 175% en DBO_5 no primeiro ano, e o 204% en caudal e 383% en DBO_5 o segundo ano. Debido a esta diferenza entre os parámetros de deseño e os reais, nalgúns momentos superáronse os parámetros legais de verquido. A pesar disto, o sistema global de humidais, constituído por un humidal de fluxo vertical seguido de 3 humidais de fluxo horizontal en paralelo, tivo unha eficiencia de eliminación promedio do 86,8% para sólidos en suspensión totais, 73,3% para demanda química de osíxeno (DQO) e 74,2% para a demanda biolóxica de osíxeno (DBO_5). O sistema tamén eliminou o 52,4% do nitróxeno total Kjeldhal (NTK), o 55,4% do amonio e o 17,4% dos fosfatos. A partir dos resultados obtidos, propónse unha serie de modificacións e melloras da planta depuradora para poder acadar os límites de verquido.

A principal función do dixestor anaerobio é a retención de sólidos en suspensión, evitando que cheguen aos humidais, e previr desta forma o proceso de colmatación dos mesmos. Este dixestor conseguiu unha eliminación do 60% dos sólidos en suspensión totais, e a acumulación de sólidos nos humidais foi reducida, mantendo unha elevada conductividade hidráulica.

DAVID DE LA VARGA CALVO

ABSTRACT

Winery wastewaters have a great seasonality, increasing flow and organic load up to 10 times during vintage period and later works. High load period ranges between 15 days and two months, depending on the winery. Low loaded wastewater or even no wastewater generation occurs during the rest of the year. Because of that, conventional wastewater treatment systems often are not suitable or have difficulties to achieve legal discharge limits.

In this study, performance of a combined anaerobic digester and constructed wetlands system (AD-CW) in a real winery wastewater treatment plant is assessed. In addition, removal of heavy metals and greenhouse gas emissions are evaluated in other sewage AD-CW treatment plant.

Globally, flow and organic load values were higher than design's, exceeding 122% in flow, 175% in BOD₅ during first year, and 204% in flow and 383% in BOD₅ during second year. Legal discharge limits sometimes were not carried out due to the difference between real and theoretical design parameters. Despite of that, the hybrid system with a vertical flow and three horizontal flow constructed wetlands in parallel had an average removal of 86,8% of total suspended solids, 73,3% of chemical oxygen demand and 74,2% of biological oxygen demand (BOD₅). Hybrid system also removed 52,4% of total Kjeldhal nitrogen (TKN), 55,4% of ammonium and 17,4% of phosphates. Some modifications and improvements for the treatment plant to carry out legal discharge limits are proposed therefrom.

First goal of anaerobic reactor is the reduction of total suspended solids, avoiding their arrival to the constructed wetlands and preventing clogging. The anaerobic reactor achieved a 60% removal of total suspended solids, and accumulation of solids in treatment wetlands was low, with a high hydraulic conductivity.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	3
1.1	Aguas residuales en el sector del vino	3
1.1.1	<i>La producción y consumo de vino en España</i>	4
1.1.2	<i>Proceso productivo y diagrama de flujo</i>	5
1.1.2.1.	<i>Recolección de la uva</i>	7
1.1.2.2.	<i>Momento de la vendimia</i>	7
1.1.2.3.	<i>Transporte de la uva</i>	7
1.1.2.4.	<i>Recepción de la vendimia</i>	7
1.1.2.5.	<i>Despalillado</i>	7
1.1.2.6.	<i>Elaboración del "pie de cuba"</i>	8
1.1.2.7.	<i>Ecurrido de las uvas o prensado</i>	8
1.1.2.8.	<i>Desfangado de mostos</i>	9
1.1.2.9.	<i>Fermentación alcohólica</i>	10
1.1.2.10.	<i>Operaciones complementarias</i>	11
	Trasiegos	11
	Clarificación:	11
	Estabilización por frío:	11
	Filtración:	12
	Embotellado	12
1.1.3	<i>Relación de residuos y emisiones</i>	13
1.1.3.1.	<i>Residuos sólidos</i>	13
1.1.3.2.	<i>Emisiones gaseosas</i>	13
1.1.3.3.	<i>Ruido</i>	14
1.1.4	<i>Caracterización y cuantificación de las aguas residuales</i>	14
1.1.5	<i>Alternativas de depuración</i>	17
1.1.6	<i>Objetivos de depuración de efluentes vitivinícolas</i>	20
1.2	Depuración anaerobia	21
1.2.1	<i>Bases cinéticas y microbiológicas del proceso anaerobio</i>	21
1.2.1.1	<i>Hidrólisis</i>	22
1.2.1.2	<i>Acidogénesis</i>	23
1.2.1.3	<i>Acetogénesis</i>	23
1.2.1.4	<i>Metanogénesis</i>	23
1.2.1.5	<i>Balance energético</i>	24
1.2.1.6	<i>Aspectos cinéticos</i>	26
1.2.2	<i>Parámetros fisicoquímicos</i>	26
1.2.3	<i>Reactores UASB y HUSB para la digestión anaerobia. Aplicaciones</i>	28
1.2.3.1	<i>Tecnologías de la digestión anaerobia</i>	28
1.2.3.2	<i>Aplicaciones de la digestión anaerobia</i>	28
1.3	Tecnología de los humedales construidos	29
1.3.1	<i>Humedales de flujo superficial</i>	30
1.3.2	<i>Humedales de flujo subsuperficial</i>	31
1.3.2.1	<i>Humedales de flujo horizontal</i>	31
1.3.2.2	<i>Humedales de flujo vertical</i>	35
1.4	Mecanismos de eliminación de los contaminantes	39
1.4.1	<i>Materia en Suspensión</i>	39
1.4.2	<i>Materia Orgánica</i>	40
1.4.3	<i>Nitrógeno</i>	43
1.4.4	<i>Fósforo</i>	45
1.4.5	<i>Patógenos</i>	46
1.4.6	<i>Otros contaminantes</i>	47
1.5	Metales pesados	48

1.6	Emisión de gases con efecto invernadero en humedales construidos.	50
1.6.1	<i>Emisiones de gases de efecto invernadero en humedales</i>	50
1.6.2	<i>Metodologías utilizadas para la captación y medición de gases de efecto invernadero</i>	52
1.6.2.1	<i>Método de la cámara cerrada o estática</i>	52
1.6.2.2	<i>Método de las cámaras abiertas o dinámicas</i>	56
1.6.2.3	<i>Método de la covarianza de Eddy</i>	58
1.7	Bibliografía	60
2	MATERIALES Y MÉTODOS.....	75
2.1	Planta HUSB-HC para una bodega	75
2.1.1	<i>Descripción de la planta HUSB-HC para una bodega</i>	75
2.1.2	<i>Muestreo y análisis en la bodega</i>	76
2.2	Descripción de la planta experimental de A Silvouta	77
2.3	Análisis de parámetros físico-químicos	79
2.3.1	<i>Demanda Química de Oxígeno (DQO). Standard Methods (APHA, 1995), 5220</i>	79
2.3.1.1	<i>Reactivos</i>	79
2.3.1.2	<i>Material</i>	80
2.3.1.3	<i>Procedimiento</i>	80
2.3.2	<i>Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅). Standard Methods (APHA, 1995), 5210</i>	81
2.3.2.1	<i>Reactivos</i>	82
2.3.2.2	<i>Material</i>	82
2.3.2.3	<i>Procedimiento</i>	83
2.3.3	<i>Sólidos en suspensión totales y volátiles. Standard Methods (APHA, 1995), 2540</i>	84
2.3.3.1	<i>Material</i>	84
2.3.3.2	<i>Procedimiento</i>	85
2.3.4	<i>Elementos nutrientes: Fósforo total y Fósforo como Fosfatos (PO₄³⁻). Standard Methods (APHA, 1995), 4500</i>	85
2.3.4.1	<i>Fósforo Total:</i>	86
2.3.4.2	<i>Fósforo como Fosfatos (P-PO₄³⁻):</i>	86
2.3.5	<i>Elementos nutrientes: Nitrógeno total Kjendhal, Nitrógeno como Amonio (NH₄⁺) y Nitrógeno como Nitritos y Nitratos (NO₂⁻ y NO₃⁻). Standard Methods (APHA, 1995), 4500</i>	88
2.3.5.1	<i>Nitrógeno total Kjendhal: [NTK]</i>	88
2.3.5.2	<i>Nitrógeno como NH₄⁺: [N-NH₄⁺]</i>	91
2.3.5.3	<i>Nitrógeno como nitritos y nitratos: [N-NO₂⁻ y N-NO₃⁻]</i>	93
2.3.6	<i>Protocolo para el análisis de bromuro</i>	94
2.3.6.1	<i>Revisión rápida de la pendiente</i>	95
2.3.6.2	<i>Preparación de la recta de calibrado</i>	95
2.3.7	<i>Actividad metanogénica y biodegradabilidad anaerobia</i>	97
2.3.7.1	<i>Método de desplazamiento del líquido alcalino</i>	97
2.3.7.2	<i>Método de análisis cromatográfico de fase gas</i>	98
2.3.8	<i>Conductividad Hidráulica</i>	102
2.3.8.1	<i>Material</i>	102
2.3.8.2	<i>Procedimiento</i>	102
2.4	Protocolo para la determinación de emisiones gaseosas en los humedales	103
2.4.1	<i>Preparación de las campanas</i>	103
2.4.2	<i>Toma de muestras de gases</i>	104
2.4.3	<i>Extracción por septum</i>	108
2.4.4	<i>Análisis en laboratorio de las muestras por cromatografía de gases</i>	109
2.5	Bibliografía	109
3	TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE BODEGA EN UN SISTEMA HÍBRIDO DE HUMEDALES CONSTRUIDOS.....	111

3.1	Introducción	112
3.2	Materiales y métodos	114
3.2.1	<i>Configuración del sistema híbrido de humedales y características</i>	114
3.2.2	<i>Muestreo y análisis</i>	116
3.2.3	<i>Método estadístico</i>	117
3.3	Resultados	117
3.3.1	<i>Operación en los humedales: concentraciones influentes y efluentes</i>	117
3.3.1.1	<i>Modo de recirculación (periodo VI)</i>	123
3.3.1.2	<i>Carga superficial y eficacia</i>	124
3.3.1.3	<i>Eliminación de nitrógeno y fósforo</i>	128
3.3.1.4	<i>Influencia de las variables del proceso en la eficacia y el rendimiento</i>	129
3.4	Discusión	132
3.4.1	<i>Rendimiento y configuraciones de los humedales</i>	132
3.5	Conclusiones	136
3.6	Bibliografía	136
4	TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE BODEGAS EN HUMEDALES DE FLUJO HORIZONTAL CON DIFERENTES PROFUNDIDADES	141
4.1	Introducción	141
4.2	Materiales y métodos	143
4.2.1	<i>Características y localización del humedal</i>	143
4.2.2	<i>Toma de muestras y análisis del agua residual</i>	144
4.2.3	<i>Medidas de acumulación de sólidos, conductividad hidráulica y emisiones de gases de efecto invernadero</i>	145
4.2.3.1	<i>Conductividad hidráulica</i>	145
4.2.3.2	<i>Emisiones de gases de efecto invernadero</i>	146
4.2.3.3	<i>Métodos estadísticos</i>	146
4.3	Rendimiento y eficacia de los HC	146
4.3.1	<i>Influencia de la concentración del influente y la VCOS en el rendimiento de las unidades FHSS</i>	150
4.3.1.1	<i>Modelo cinético de primer orden</i>	154
4.3.2	<i>Acumulación de sólidos y conductividad hidráulica</i>	155
4.3.3	<i>Emisiones de gases</i>	158
4.4	Discusión	159
4.5	Conclusiones	163
4.6	Bibliografía	164
5	PREVENCIÓN DE LA COLMATACIÓN EN HUMEDALES MEDIANTE PRETRATAMIENTO ANAEROBIO.....	169
5.1	Introducción	169
5.2	Materiales y métodos	172
5.3	Resultados y discusión	174
5.3.1	<i>La contribución del digestor anaerobio al proceso de tratamiento</i>	174
5.3.2	<i>Acumulación de sólidos y conductividad hidráulica en los humedales</i>	180

5.3.3	<i>Balance de masas para sólidos en suspensión y materia orgánica</i>	182
5.3.4	<i>Correlación entre los sólidos acumulados y la conductividad hidráulica</i>	185
5.4	Conclusiones	188
5.5	Bibliografía	188
6	ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN LA PLANTA UASB-HC	193
6.1	<i>Introducción</i>	193
6.2	<i>Materiales y métodos</i>	195
6.2.1	<i>Campañas</i>	196
6.2.2	<i>Técnica de análisis</i>	197
6.3	<i>Resultados y discusión</i>	199
6.3.1	<i>Normativa legal sobre metales pesados</i>	199
6.3.1.1	<i>Legislación Española sobre aguas</i>	199
6.3.1.2	<i>Legislación Gallega</i>	201
6.3.1.3	<i>Legislación sobre lodos</i>	202
6.3.2	<i>Parámetros generales de operación de la planta</i>	203
6.3.3	<i>Eliminación de metales en la línea de agua</i>	204
6.3.3.1	<i>Análisis con respecto a límites de vertido de la legislación española (RD 849/86)</i>	207
6.3.3.2	<i>El contenido en metales pesados en el agua residual influente: comparación con otros vertidos urbanos</i>	208
6.3.4	<i>Eliminación global y por unidad de tratamiento</i>	212
6.3.4.1	<i>Eliminación Global</i>	213
6.3.4.2	<i>Eliminación relativa de las unidades de tratamiento</i>	214
6.3.4.3	<i>Resultados por campañas</i>	216
6.3.4.4	<i>Eliminación en el digestor UASB</i>	217
6.3.4.5	<i>Eliminación en el humedal FHS</i>	219
6.3.4.6	<i>Eliminación en el humedal FHSS</i>	221
6.3.4.7	<i>Comparación frente a bibliografía</i>	222
6.3.5	<i>Contenido en metales en los lodos del digestor UASB</i>	225
6.3.5.1	<i>Perfil de lodos en el digestor UASB</i>	227
6.3.5.2	<i>La calidad del lodo del UASB en relación a su destino</i>	228
6.3.6	<i>Acumulación de metales en los sedimentos de los humedales</i>	229
6.3.6.1	<i>Comparación de concentraciones de MP en los lodos UASB y sedimentos FHS y FHSS</i> ..	231
6.3.7	<i>Balances de metales en las tres unidades</i>	232
6.3.7.1	<i>Balance de MP en el digestor UASB</i>	235
6.3.7.2	<i>Balance de MP para el humedal FHS</i>	235
6.3.7.3	<i>Balance para el humedal FHSS</i>	236
6.3.7.4	<i>Resumen de los balances</i>	237
6.4	Conclusiones	240
6.5	Bibliografía	241
7	EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO	247
7.1	<i>Introducción</i>	247
7.1.1	<i>Objetivo</i>	251
7.2	<i>Materiales y métodos</i>	251
7.2.1	<i>Descripción de la planta</i>	251
7.2.2	<i>Equipo de captación y muestreo</i>	252
7.2.3	<i>Cálculo del volumen de la atmósfera confinada</i>	254

7.2.4	<i>Cálculo de la tasa de emisión</i>	255
7.2.5	<i>Límites de detección</i>	256
7.3	Resultados y discusión	257
7.3.1	<i>Campañas realizadas y condiciones experimentales</i>	257
7.3.2	<i>Emisiones de metano</i>	259
7.3.3	<i>Emisiones globales</i>	261
7.3.3.1	<i>Influencia de la presencia de planta en el punto de medición</i>	263
7.3.3.2	<i>Período mínimo de medida</i>	264
7.3.3.3	<i>Prolongación del período de medida</i>	265
7.3.4	<i>Emisiones de CO₂</i>	266
7.3.4.1	<i>Efecto de la presencia de planta sobre las emisiones de CO₂</i>	268
7.3.4.2	<i>Efecto del periodo de medición</i>	269
7.3.4.3	<i>Efecto de la temperatura</i>	270
7.4	Conclusiones	271
7.5	Bibliografía	272
8	DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE UNA PLANTA HUSB-HC PARA EFLUENTES RESIDUALES DE UNA BODEGA	277
8.1	Introducción	278
8.2	Diseño inicial de la instalación	281
8.2.1	<i>Caracterización previa de las aguas residuales de la bodega</i>	281
8.2.2	<i>Carga contaminante a depurar</i>	282
8.2.3	<i>Velocidades de carga orgánica de diseño</i>	284
8.2.4	<i>El sistema HUSB-CW construido</i>	286
8.3	Capacidad de tratamiento y comparación con las previsiones de diseño	289
8.3.1	<i>Deficiencias de tipo práctico en el diseño inicial</i>	289
8.3.1.1	<i>Filtro del caudalímetro</i>	289
8.3.1.2	<i>Tuberías de entrada al digestor HUSB</i>	290
8.3.1.3	<i>Sustitución del sifón de alimentación al FV por una bomba</i>	290
8.3.2	<i>Caudal y carga orgánica generada en la instalación</i>	291
8.3.3	<i>Velocidad de eliminación de carga teórica vs real</i>	294
8.3.4	<i>Propuestas de mejora de la depuradora</i>	296
8.3.4.1	<i>Opción A: Transformación de los tanques de homogeneización en un reactor SBR y del humedal FHSS3 en dos humedales verticales FV2 y FV3</i>	297
8.3.4.2	<i>Opción B: convertir los humedales FHSS en humedales aireados</i>	299
8.4	Conclusiones	302
8.5	Bibliografía	303
	CONCLUSIONES	307

NOMENCLATURA

ARU: Aguas Residuales Urbanas.

ARI: Aguas Residuales Industriales.

C_u : d_{10}/d_{60} : Coeficiente de Uniformidad del suelo propuesto por Allen Hazen.

d_{10} : Llamado por Hazen diámetro efectivo; es el tamaño tal que sea igual o mayor que el 10 % en peso del suelo.

d_{60} : Tamaño tal, que el 60 % en peso, del suelo, sea igual o menor.

DA-HC: Digestor Anaerobio-Humedal Construido.

DBO₅: Demanda Biológica de Oxígeno.

DQO_T y DQO_S: Demanda Química de Oxígeno Total y Soluble.

EDAR: Estación Depuradora de Aguas Residuales.

FBOD₅: Demanda Biológica de Oxígeno Alimentada (de sus siglas en inglés Fed Biological Oxygen Demand).

FHSS: Humedal de Flujo Subsuperficial Horizontal.

FV: Humedal de Flujo Vertical.

GC-TCD: Cromatografía de Gases con Detector de Conductividad Térmica (de las siglas en inglés Gas Chromatography-Flame Ionization Detector).

GHG: Emisiones de Gases de Efecto Invernadero (de sus siglas en inglés Green-House Gas Emissions).

HC: Humedales construidos (de sus siglas en inglés Constructed Wetlands).

HUSB-CW: Digestor hidrolítico anaerobio-Humedal construido (de las siglas en inglés Hydrolytic Up-flow Sludge Blanket-Constructed Wetland).

IGP: Indicación Geográfica Protegida.

MP: Metales Pesados.

NTK: Nitrógeno Total Kjeldhal.

DAVID DE LA VARGA CALVO

NOMENCLATURA

OD: Oxígeno disuelto.

ORP: Potencial Redox.

SST: Sólidos en Suspensión Totales.

SSV: Sólidos en Suspensión Volátiles.

SSF: Sólidos en Suspensión Fijos.

Tª: Temperatura.

UASB: reactor anaerobio de flujo ascendente (de sus siglas en inglés Up-flow Anaerobic Sludge Blanket).

UDC: Universidade da Coruña.

VCS: Velocidad de Carga Superficial.

VCH: Velocidad de Carga Hidráulica.

VCOS: Velocidad de Carga Orgánica Superficial.

VCOV: Velocidad de Carga Orgánica Volumétrica.

V.C.P.R.D: Vino de Calidad Producido en una Región Determinada. Equivalente a la Denominación de Origen Protegida (D.O.P.).

RESUMEN Y OBJETIVOS

RESUMEN Y OBJETIVOS

RESUMEN Y OBJETIVOS

Introducción y objetivos

Las aguas residuales de bodegas se caracterizan fundamentalmente por una marcada estacionalidad, en la que las cargas de materia orgánica y de sólidos son muy elevadas durante la vendimia, descendiendo de forma importante durante el resto del año. De este modo, resulta complicado diseñar una planta depuradora sin sobredimensionarla para que funcione adecuadamente durante las épocas de alta carga, y sin que permanezca ociosa el resto del año.

Los digestores anaerobios son sistemas de depuración en los que se consiguen buenos rendimientos de depuración, aunque insuficientes para obtener una calidad óptima del efluente. A pesar de ello, tienen múltiples ventajas, como su bajo coste de implantación y mantenimiento, y su alta retención de sólidos, que los hacen muy interesantes como tratamiento primario.

Los humedales construidos son canales o balsas poco profundos, en los que el agua residual circula a través de un medio filtrante compuesto por arenas y gravas plantadas con especies vegetales adaptadas a ambientes acuáticos. Gracias a procesos biológicos, químicos y físicos que se producen en el medio filtrante, el agua consigue elevados rendimientos de depuración. Son sistemas sencillos de mantener y operar, presentan bajos costes de operación, consiguen una buena integración paisajística y normalmente no necesitan adición de productos químicos. Estos sistemas naturales están ampliamente distribuidos en diferentes países, sobre todo en Europa y Estados Unidos, tratando tanto aguas residuales urbanas como industriales, contribuyendo a la mejora de los medios acuáticos y al aumento de la biodiversidad en determinadas zonas.

El principal objetivo de esta tesis doctoral es evaluar el rendimiento y la operación de una planta depuradora real compuesta por una combinación de digestor anaerobio y humedales construidos (DA-HC) para tratar el agua residual de una industria bodeguera y obtener criterios para futuros diseños de depuradoras con humedales en el sector vitivinícola. Los objetivos concretos fueron los siguientes:

RESUMEN Y OBJETIVOS

- 🌿 Diseño, construcción y optimización de un sistema de depuración DA-HC para tratar los vertidos de una industria vitivinícola (D.O. Rias Baixas) que además recibe aguas residuales de actividad hostelera situada en la misma explotación.
- 🌿 Evaluación de un pretratamiento mediante un digestor anaerobio hidrolítico que limite la entrada de sólidos en suspensión a los humedales y evite la colmatación de los mismos.
- 🌿 Evaluación de un sistema híbrido de humedales (una primera etapa de flujo vertical seguido de una segunda de flujo horizontal) con el objetivo de alcanzar una depuración avanzada de un vertido de media o alta carga como es el efluente vitivinícola.
- 🌿 Evaluación del efecto de la profundidad del medio filtrante sobre la operación de los humedales de flujo horizontal.

Además, se abordan dos aspectos de gran importancia en la evaluación de los humedales construidos, como son la eliminación de metales pesados y la generación de emisiones de gases de efecto invernadero, recurriendo para esto a otra depuradora DA-HC tratando aguas residuales urbanas.

Descripción de la depuradora, características del agua residual de bodega y optimización de la instalación

La planta depuradora de la bodega (Figura 1) consiste básicamente en dos tanques de homogenización ($8,6 \text{ m}^3$ cada uno) unidos por el fondo, un digestor anaerobio hidrolítico de flujo ascendente (6 m^3), un humedal de flujo vertical FV (48 m^2) seguido de tres humedales de flujo horizontal FHSS (100 m^2 cada uno) operando en paralelo. Para el diseño de la planta, y ante la escasez de experiencias en este sector, se utilizaron criterios de diseño empleados en aguas urbanas, junto con una tasa de generación de materia orgánica por litro de vino.

RESUMEN Y OBJETIVOS

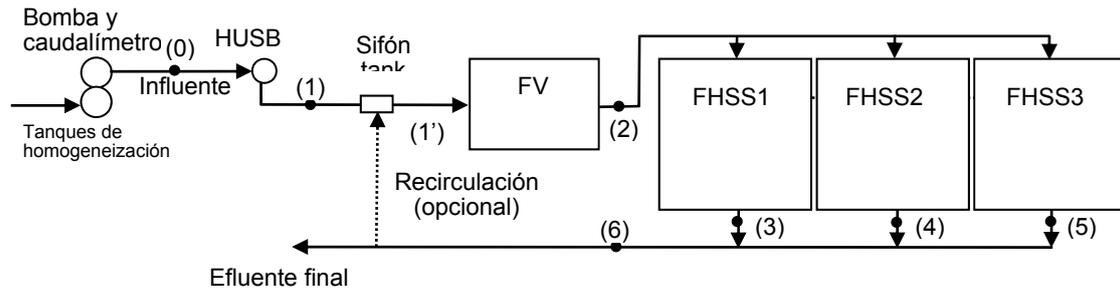


Figura 1: Representación esquemática del sistema de humedales construidos en la bodega (0-6: puntos de muestreo).

Las concentraciones de DQO y DBO₅ del agua bruta alcanzaron máximos de 7642 mg DQO/L y 4675 mg DBO₅/L, con valores promedio de 2107 ± 1497 mg DQO/L y 1194 ± 955 mg DBO₅/L. Los niveles de SST en el agua bruta estuvieron por lo general por debajo de 1000 mg/L, mientras que el promedio global fue de 387 ± 365 mg SST/L.

El caudal de diseño para la vendimia fue de 20 m³/d y para el resto del año fue de 4 m³/d. Sin embargo, los caudales medios para las vendimias de los años 2008 y 2009 fueron 7,09 ± 1,41 y 10,74 ± 3,13 respectivamente. Por contra, los valores más elevados de forma continuada se registraron en febrero de 2009 (9-14 m³/d) y marzo de 2010 (13-18 m³/d). Esto indica que los valores de caudal son menores en vendimia y mayores el resto del año, en comparación con los estimados en el diseño.

En cuanto a las cargas orgánicas de diseño, para la vendimia se estimaron en 26.000 g DBO₅/d (durante 15-20 días) y para el resto del año en 2.000 g DBO₅/d. La realidad mostró unas cargas más elevadas en vendimia, pasando de 10.000 g DBO₅/d en 2008 a más de 30.000 g DBO₅/d en 2009. Además, se comprobó que los periodos de alta carga correspondientes a la vendimia fueron más amplios, alcanzando los 2-2,5 meses. El resto del año se registraron valores máximos de 10.000 g DBO₅/d, siendo la carga media interanual de 5.800 g DBO₅/d y 12.700 g DBO₅/d para 2008 y 2009. Globalmente, los valores de caudal y cargas orgánicas superaron a los de diseño, excediendo el 122% en caudal y 175% en DBO₅ en el primer año, y el 204% en caudal y 383% en DBO₅ el segundo año.

Por otra parte, las concentraciones de nitrógeno en el agua bruta eran reducidas (62,28 ± 37,71 mg NTK/L y 33,85 ± 49,09 mg NH₃-N/L), así como las de fosfatos (3,10 ±

RESUMEN Y OBJETIVOS

2,82 mg PO₄²⁻). El valor promedio de pH del agua bruta fue de 6,20 ± 0,87, alcanzándose un valor máximo de 8,70 y un mínimo de 3,47.

Una vez determinada la capacidad de eliminación de materia orgánica (según se describe en los siguientes apartados), al final de la investigación se ha comparado esta capacidad con la estimada en el diseño inicial, y se han estudiado diferentes opciones para mejorar la capacidad de depuración. En cuanto a la eliminación de materia orgánica, la planta alcanzó mayores velocidades superficiales que las estimadas inicialmente, sobre todo el humedal vertical. Sin embargo, las cargas generadas en la bodega han sido superiores y la instalación no alcanzaba la calidad requerida para el vertido durante la vendimia. Una de las opciones de mejora evaluada consiste en transformar el tanque de homogeneización en un reactor secuencial SBR introduciendo aireación, y transformar el humedal horizontal menos profundo en un humedal vertical. Otra opción consistiría en transformar los humedales horizontales en humedales aireados.

Operación y rendimiento del sistema híbrido FV-FHSS

El principal objetivo del digester anaerobio es la retención de sólidos en suspensión, para prevenir o retrasar la colmatación de los humedales. Este digester consiguió reducir un 60% la concentración de sólidos suspendidos totales (SST) que entraron al humedal vertical. Así, el sistema híbrido FV+FHSS ha recibido concentraciones de entrada que oscilaron entre 72-172 mg SST/L, 422-2178 mg DQO/L y entre 216-1379 mg DBO₅/L. Las velocidades de carga orgánica superficial (VCOS) fueron de 30,4 g DQO/m²·d y 18,4 g DBO₅/m²·d, mientras que las eficiencias promedio del sistema global FV+FHSS fueron del 86,8% para SST, 73,3% para DQO y 74,2% para DBO₅. El sistema también eliminó el 52,4% del nitrógeno total Kjeldhal (NTK), el 55,4% del NH₃-N y el 17,4% de los fosfatos.

Mientras que la unidad FV mostró elevadas tasas de eliminación, las unidades FHSS operaron a menores tasas de eliminación de las previamente indicadas. Las unidades de humedales mostraron una rápida adaptación a valores bajos de pH. Un análisis de regresión lineal indica que las variables independientes velocidad de carga orgánica superficial (VCOS) y temperatura determinaron más del 95% de la variación en el

RESUMEN Y OBJETIVOS

rendimiento y eficiencia del sistema de humedales y ofrece modelos matemáticos simples para el diseño de futuros sistemas de depuración.

Rendimiento de los humedales horizontales e influencia de la profundidad

El humedal horizontal FHSS1 tiene 0,3 m de profundidad de lámina de agua, mientras que los humedales FHSS2 y FHSS3 tienen 0,6 m. Las cargas superficiales oscilaron en los rangos 4-85 g DQO/m²·d, 2-49 g DBO₅/m²·d y 0,5-6 g SST/m²·d. La eficacia de eliminación de la DBO₅ se redujo cuanto mayor era la concentración alimentada, llegando a una tasa de eliminación superficial máxima de 8 g DBO₅/m²·d para un rango de 10-20 g DBO₅/m²·d alimentada. A elevadas concentraciones o velocidades de carga orgánica, el humedal FHSS1, menos profundo, fue el que menor eficacia de eliminación de materia orgánica mostró. También se estudiaron la acumulación de sólidos en el medio filtrante, la conductividad hidráulica y las emisiones de gases de efecto invernadero durante un periodo de 2,8 años de operación. Para estos parámetros, el humedal menos profundo fue el que mayor acumulación de sólidos y mayor tasa de emisión de gases de efecto invernadero mostró. A pesar de ello, en ninguno de los humedales se observaron efectos propios de colmatación.

Prevención de la colmatación mediante el uso del digestor anaerobio como pretratamiento

Uno de los mayores problemas a los que se enfrenta la tecnología de los humedales construidos es la colmatación o atasco del medio filtrante. Consiste en la acumulación de diferentes sólidos en el lecho, que hacen que disminuya su eficacia y la capacidad de infiltración. Para prevenir la colmatación es esencial dotar a la instalación de un buen sistema de pretratamiento que reduzca los sólidos de entrada a los humedales, retrasando así el fenómeno de colmatación. En este sentido, los digestores anaerobios de flujo ascendente parecen ser un buen sistema, barato y sencillo de operar, que puede retener una gran cantidad de sólidos.

Durante 2,8 años, los humedales operaron a elevadas cargas orgánicas y bajas cargas de sólidos, manteniendo una adecuada conductividad hidráulica y bajas tasas de acumulación de sólidos. La velocidad de infiltración en el humedal vertical se mostró constante en el tiempo, lo que indica una ausencia de colmatación en esa unidad. Por

RESUMEN Y OBJETIVOS

otra parte, después de los dos primeros años de operación, la acumulación de sólidos en los humedales horizontales resultó reducida (4,61 kg SST/m² y 0,51 kg SSV/m²) mientras que la conductividad hidráulica se mantuvo elevada (rango de 124 a 141 m/d), sin mostrar signos de colmatación.

A partir de datos publicados en la bibliografía, se encontró una correlación significativa entre la acumulación de sólidos y la conductividad hidráulica (CH): los sólidos totales acumulados explican el 70% de la variación en la conductividad hidráulica. Una CH menor de 20 m/d podría ser alcanzada cuando la acumulación de sólidos oscila entre 5 y 15 kg SST/m², lo que es indicativo del inicio de signos de colmatación tales como encharcamiento y flujo superficial.

Eliminación de metales pesados en un sistema DA-HC

La eliminación de metales pesados se estudió en una planta piloto compuesta también por una combinación de digester anaerobio-humedales construidos que trataba aguas residuales urbanas. La depuradora consistía en tres unidades en serie: el digester anaerobio UASB (Up-flow anaerobic sludge blanket), un humedal de flujo horizontal superficial (FHS) y finalmente otro humedal de flujo horizontal subsuperficial (FHSS) en serie. Se ha determinado tanto la eliminación de metales pesados del agua residual, como su acumulación en el lodo del digester y en los sedimentos de los humedales durante un periodo de hasta 4 años.

Los resultados indicaron altas eliminaciones para algunos metales (Sn>Cr>Cu>Pb>Zn>Fe, oscilando entre el 71-94%), eliminaciones medias para el Ni (49%), Hg (42%) y Ag (40%), y eliminaciones negativas para el Mn y el As. La eliminación de metales pesados fue más elevada en el digester UASB, seguida del humedal superficial y muy reducida en el humedal subsuperficial horizontal.

Emisión de gases de efecto invernadero en humedales construidos

Se ha utilizado la metodología de la cámara cerrada para medir las emisiones de gases de efecto invernadero en humedales construidos (FHS+FHSS) tratando aguas urbanas, y se ha estudiado la influencia de la posición de la cámara, la presencia de plantas y el tiempo recomendado de medición.

RESUMEN Y OBJETIVOS

Las emisiones de metano oscilaron entre 96 y 966 mg CH₄/m²·d, dependiendo de la posición en el humedal, la estación del año y el tiempo de operación. Se comprobó que las emisiones de metano aumentan con la edad del sistema, de los 267±188 mg CH₄/m²·d en el segundo año de operación, hasta los 543±161 mg CH₄/m²·d a los 5 años de operación, siendo máximas en primavera. No se encontraron diferencias significativas en cuanto a la presencia de planta. El periodo de medición de 24 horas parece adecuado y suficiente, mientras que periodos de 5-6 horas son suficientes si las emisiones superan los 200 mg CH₄/m²·d.

En cuanto a las emisiones de CO₂, el promedio se situó en 3500-5800 mg CO₂/m²·d, alcanzando valores de 30.000 g CO₂/m²·d en una de las campañas. No se encontraron diferencias significativas en cuanto a la posición de la medida en el humedal. Para el periodo de medida, debe ser como mínimo de 24 horas, para tener en cuenta las diferencias en el ciclo día-noche y obtener datos significativos.

CAPÍTULO 1

Introducción

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Aguas residuales en el sector del vino

En las bodegas se genera agua residual en operaciones de limpieza de equipos y botellas, y también en purgas durante el proceso de enfriamiento (Pretuccioli *et al*, 2002). Tanto los caudales como las cargas contaminantes varían en función de la actividad que se realiza en la bodega (vendimia, prensado, embotellado...), de la tecnología usada y el tipo de vino y otros productos (vino blanco, tinto o vinos especiales y licores), así como de la preocupación de la entidad por el ahorro de agua y la prevención de la contaminación.

Las aguas residuales contienen por lo general una concentración media o baja de sólidos en suspensión, pero presentan elevadas concentraciones de materia orgánica rápidamente biodegradable. Las concentraciones en DQO varían en el rango de 500 a 45,000 mg/L (Shepherd *et al*, 2001; Pretuccioli *et al*, 2002; Masi *et al*, 2002), si bien los valores más altos se corresponden con picos de concentración y no con valores medios. La DBO₅ atañe valores de aproximadamente el 50% de la DQO, lo que indica una elevada biodegradabilidad y potencial de depuración mediante tratamientos biológicos. En este tipo de aguas residuales, la concentración de nitrógeno y fósforo es habitualmente baja, pero puede verse incrementada por vertidos de restos de levaduras, o por las componentes de tipo doméstico engendradas en la propia instalación. Los pH son por lo general bajos, situándose en el rango de 3,5 a 7.

Según un estudio realizado por CEMAGREF en Francia, los efluentes en época de vendimia se caracterizan por una carga orgánica elevada (valores punta de DQO entre 10,000 y 35,000 mg/L, DBO entre 5,000 y 20,000 mg/L; valores medios entre 1600-2100, DBO 1000-1200 mg/L). La carga orgánica del efluente es función del tipo de vino producido, siendo generalmente mayor en la producción de vino blanco. La materia orgánica es fácilmente biodegradable, encontrándose la mayor parte en disolución. Los sólidos en suspensión encuentran valores medios de 100-600 mg/L, creciendo considerablemente durante el período de trasiegos.

1.1.1 La producción y consumo de vino en España

Echando un vistazo a la producción de vino por zona geográfica vemos que la mitad del vino joven producido proviene de Castilla La Mancha en la campaña 2006-2007.

Comunidad Autónoma	Producción (miles de hL.)
Andalucía	1,448
Aragón	1,461
Asturias	1
Baleares	44
Canarias	125
Cantabria	-
C. la Mancha	18,770
C. León	1,824
Cataluña	3,512
C.	2,263
Valenciana	2,892
Extremadura	2,892
Galicia	373
Madrid	248
Murcia	867
Navarra	1,074
País Vasco	737
Rioja	2,119
TOTAL	37,757



Figura 1-1: Producciones declaradas. Abril de 2007, Fuente: Fondo Español de Garantía Agraria.

La producción de vinos en España por color se muestra ascendente en los primeros años de la década, descendiendo y equilibrándose en los últimos años analizados. Con respecto al año 2009, se observa como el vino blanco aumenta su producción en un 16%, mientras que la de tinto y rosado disminuye en un 7,5%.

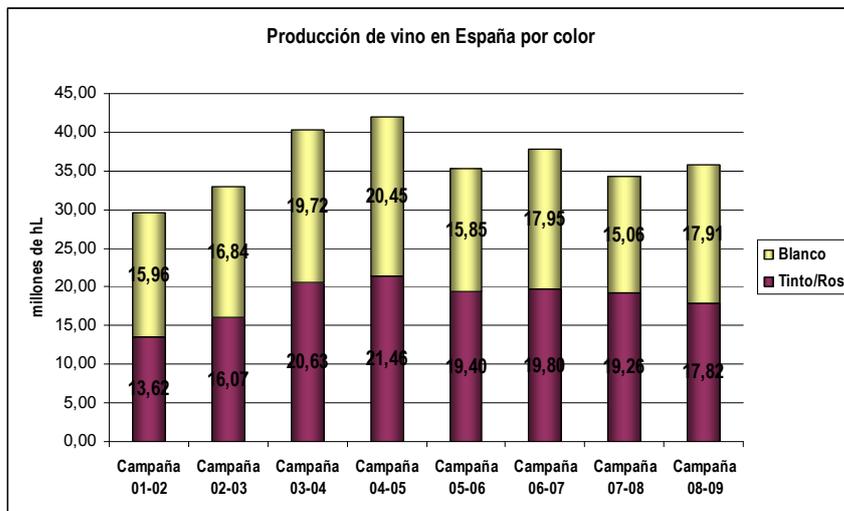


Figura 1-2: Producción de vino en España por color.

Con respecto al consumo per cápita, vemos que los mayores consumos se dan en el noreste de la Península, en la zona de Cataluña y Aragón. En Galicia este consumo se sitúa cerca de los 25 litros por persona y año.

Consumo per cápita (litros/persona) 2006	
Nordeste	48,7
Levante	19,6
Andalucía	18,7
Centro-Sur	19,6
Castilla y León	27,5
Noroeste	23,6
Norte	32,6
Canarias	17,9
TOTAL	24,6

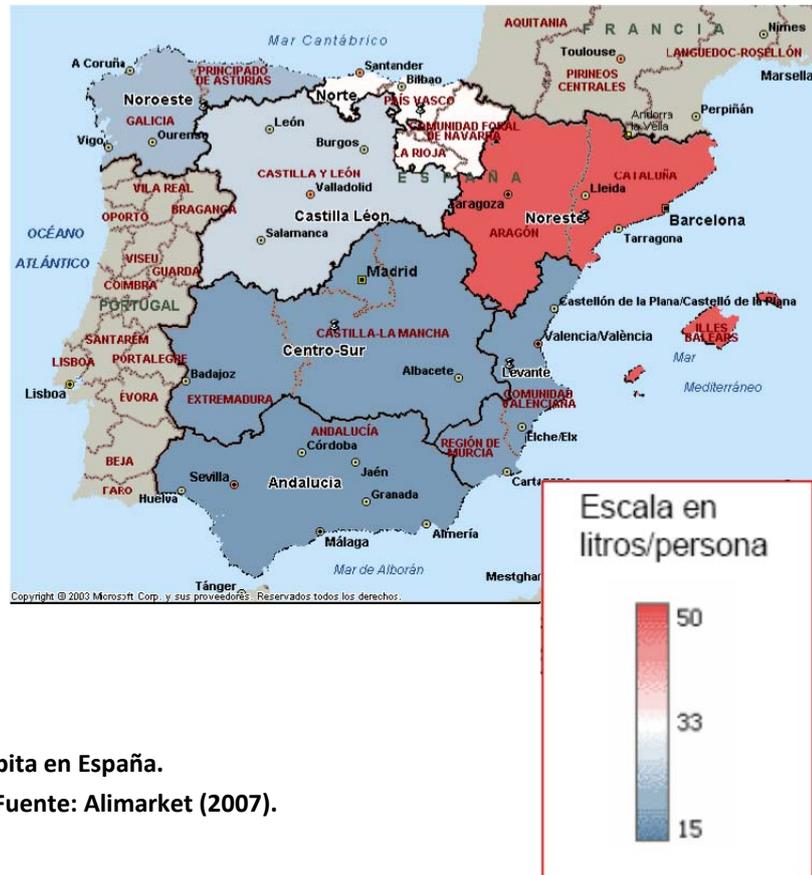


Figura 1-3: Consumo per cápita en España.
Fuente: Alimarket (2007).

1.1.2 Proceso productivo y diagrama de flujo

El proceso de elaboración comienza con la recogida de la uva, o lo que es lo mismo, con la vendimia. Las características del vino dependen de un conjunto de factores donde la calidad de la uva es el elemento más importante. Podemos ver el proceso productivo en un diagrama de flujo:

VENDIMIA

NO VENDIMIA

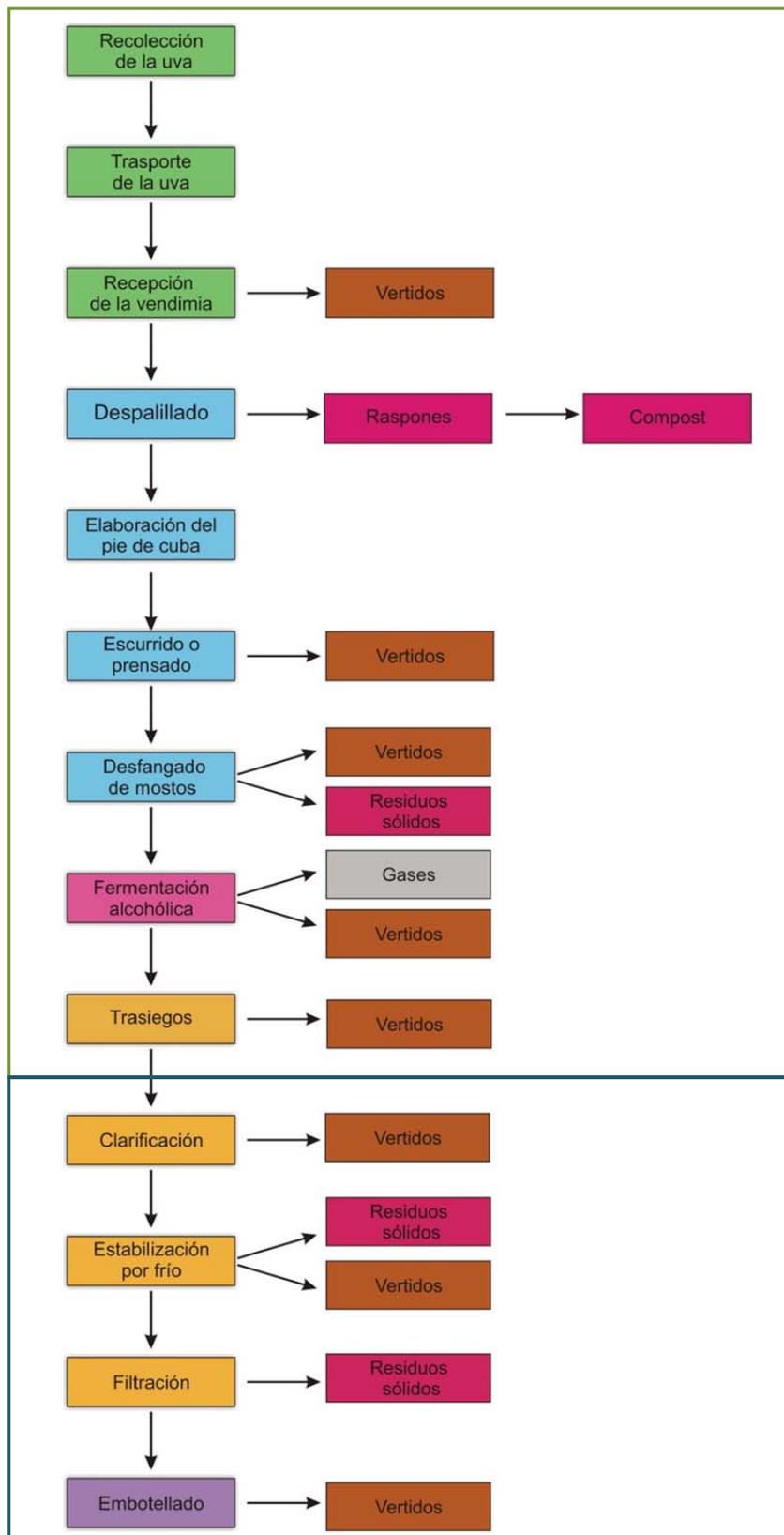


Figura 1-4: Diagrama de flujo del proceso de elaboración del vino.

1.1.2.1. Recolección de la uva

Por vendimia se entiende la operación que tiene por objeto la recolección de la uva en perfecto estado de madurez. Esta madurez puede variar dependiendo de la variedad de la uva, las condiciones climatológicas y del tipo de vino que se desea obtener.

La calidad de las uvas depende directamente de la plantación, por lo que debe ser elegido el mejor medio posible para la recolección de la cosecha.

1.1.2.2. Momento de la vendimia

El momento de la vendimia depende de varios factores muy diferentes, como el suelo y las condiciones climáticas de maduración de la uva, la variedad y el uso que se dará a la uva.

1.1.2.3. Transporte de la uva

Es muy importante que la uva llegue en buenas condiciones a las bodegas, sin sufrir roturas ni iniciar la fermentación prematura. Para ello, lo vendimiado y el post transporte a la bodega deben ser cuidadosos, separando racimos en malas condiciones y utilizando recipientes adecuados para la uva.

1.1.2.4. Recepción de la vendimia

La recepción de las uvas cultivadas es de poca importancia para el viticultor artesano. Pero en una gran empresa, una buena instalación de recepción que funcione sin problemas contribuye de manera esencial a la fluidez de la entrada de las cargas aportadas por los viticultores.

A continuación la vendimia se almacena en la tolva de recepción. La vendimia será transportada mediante un tornillo sin fin hacia la despalilladora.

1.1.2.5. Despalillado

El despalillado consiste en separar el raspón de las bayas para evitar la astringencia y aspereza fuertes que adquiere el vino. La función complementaria será la separación de las bayas de todas las partículas vegetales presentes: partes leñosas, hojas, pedúnculos, y otros cuerpos extraños.

Una vez efectuada la separación del raspón puede procederse a la trituración de los granos.

La despalladora no debe aplastar demasiado los granos de la uva. La función de aplastamiento de las bayas corresponde a la prensa que se situará a continuación.

La mezcla de hollejos rotos, pulpa, mosto, granillos y parte del raspón va cayendo en la base de la despalladora donde es recogida por la bomba de la vendimia que a través de una tubería la enviará a las prensas.

1.1.2.6. Elaboración del "pie de cuba"

Se denomina "pie de cuba" a la incorporación al mosto de levaduras seleccionadas y en plena actividad, para que dominen desde el principio el proceso de fermentación.

1.1.2.7. Escurrido de las uvas o prensado

La extracción del mosto de la uva fresca es la función principal del prensado. Las diferencias entre escurrido y prensado radican en el nivel de presión aplicado sobre la baya. Las funciones y misiones son globalmente las mismas.

La misión del escurrido es separar el zumo liberado por lo estrujado sin someter a la uva a presiones notables. El mosto así obtenido se denomina mosto flor o mosto yema, presentando, lógicamente, una mayor calidad.

El prensado supone el sometimiento de la masa de uva estrujada y más o menos escurrida a presiones de intensidad variable, influyendo dicha intensidad en la calidad del mosto obtenido en esta fase.

Entre las opciones de prensado, en enología se presentan 3 opciones generales:

-  Prensas verticales
-  Prensas horizontales
-  Prensas de membrana

Las prensas verticales, al ser abiertas, producen la aireación del mosto por lo que no son muy aconsejables. Además, para extraer el jugo hay que realizar varios prensados sucesivos, por lo que la operación se alarga. Su rendimiento es bajo.

Las prensas horizontales dan lugar también a una aireación del mosto escurrido, aunque la carcasa que la rodea lo evita en parte. Proporcionan más fangos que la prensa vertical debido a las magulladuras de las cadenas que tiene en su interior. Su rendimiento no es muy elevado.

Por último, las prensas de membrana presentan el inconveniente de que son muy caras, pero aseguran un mosto de alta calidad. Además no producen fangos por ausencia de partes mecánicas que ejerzan acciones de frotamiento.

1.1.2.8. Desfangado de mostos

El mosto procedente de las prensas es separado por calidades en las piletas construidas para dicho fin, para posteriormente ser trasladado a la bodega donde se desfangará por el sistema de reposo en frío.

Una vez extraído el mosto debe hacerse inmediatamente el sulfitado para impedir en lo posible las oxidaciones causantes del aumento de color y de desnaturalización aromática.

Los mostos procedentes del escurrido y prensado presentan restos de tierra, polvo, trozos de raspones y hollejos en suspensión. Estas sustancias son genéricamente conocidas como fangos.

La cantidad y la naturaleza de los fangos dependen de las uvas, del momento y forma de realizar la vendimia, estado sanitario y sobre todo, de la técnica de obtención del mosto.

El prensado sin estrujado produce un volumen de fangos entre el 5 y el 10%. Son turbios, finos y de sedimentación lenta.

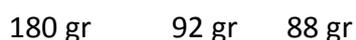
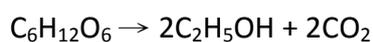
El estrujado y el escurrido mecánico producen mayor cantidad de fangos, del 15 al 20% con estrujadora de rodetes y hasta el 30% con estrujadora centrífuga. Son fangos gruesos, que caen rápidamente y dejan el mosto limpio.

El desfangado consiste en separar el mosto de estos fangos. Esta clarificación espontánea o provocada se realiza antes de la fermentación. Su comienzo se retrasa con un sulfitado.

1.1.2.9. *Fermentación alcohólica*

La fermentación es el proceso clave en la vinificación por lo que deben ser cuidadas las condiciones en las que se realiza para aumentar la calidad del producto final. La fermentación alcohólica consiste en proporcionar las condiciones necesarias que aseguren un buen trabajo de las levaduras y permitan obtener la transformación completa del azúcar en alcohol. Además debe vigilarse la evolución de la misma para intervenir en el caso de desviación. Sólo se produce la fermentación cuando las levaduras se desarrollan bien. La parada de la fermentación indica la detención del crecimiento y su muerte. La fermentación tiene una duración entre 10-15 días.

Lavoisier y Gay-Lussac analizaron en su época la química de la fermentación, observando que se trataba de la transformación química del azúcar en alcohol y CO₂:



Actualmente se define la fermentación como un conjunto de reacciones químicas encadenadas, catalizadas por enzimas de microorganismos (in vivo) o bien por enzimas aisladas añadidas (in vitro). Las enzimas añadidas son extraídas de cultivos de levaduras.

El resultado final dependerá del tipo de levadura y de las condiciones físico-químicas o ambientales de la fermentación (a igualdad de vendimia).

La fermentación ocurre en ausencia de aire puesto que las levaduras cubren sus necesidades energéticas de manera intramolecular por descomposición de la molécula de azúcar.

Las condiciones necesarias para un buen progreso de la fermentación alcohólica son la temperatura (entre 18 y 23 °C, la aireación, el pH del vino (3,1-4), nutrientes y activadores adecuados, evitar la presencia de inhibidores y conseguir una adecuada concentración inicial de azúcares.

1.1.2.10. Operaciones complementarias

Trasiegos

Una vez finalizada la fermentación, durante unas semanas las levaduras muertas van a depositarse en el fondo de las cubas. Junto con las levaduras se depositan también otros microorganismos (bacterias principalmente), residuos sólidos, materia orgánica, etc.

Debido a estos depósitos son necesarios los trasiegos, que además de evitar el contacto de estas sustancias con el vino, confieren otros aspectos beneficiosos al mismo.

Clarificación:

La clarificación consiste en encontrar un vino limpio, brillante y estable. En muchas ocasiones un vino turbio conserva perfectamente las cualidades gustativas y aromáticas, pero por cuestiones de estética y marketing hay que clarificarlo. El momento en que se debe efectuar un clarificado o un filtrado depende de las circunstancias de la empresa, y también de la acidez del vino, de su pH. Existen dos procedimientos generales de clarificación:

- ✿ Clarificación natural; es la caída lenta y progresiva de las partículas en suspensión debido a su propio peso.
- ✿ Clarificación provocada; consiste en incorporar al vino una sustancia (colas) capaz de flocular y sedimentar arrastrando las partículas dispersas y suspendidas. En la actualidad los productos más empleados son las gelatinas, el gel de sílice y las tierras bentonitas.

Estabilización por frío:

Estabilizar un vino consiste en impedir posibles accidentes o desviaciones en su conservación. Cuando un vino se estabiliza, es cuando su evolución gustativa es más normal y más favorable.

Filtración:

Incluso con una buena clarificación, el vino debe considerarse como un líquido que contiene gran número de partículas sólidas en suspensión.

La filtración puede llevarse a cabo de diferentes formas: por medio de tierras de diatomeas de varios grados u hojas filtrantes para la retención completa de microbios, o mediante membranas poliméricas de flujo perpendicular.

Embotellado

El embotellado del vino es posiblemente la operación más importante de toda la elaboración, ya que determina las condiciones en que llega al mercado.

Las botellas de vidrio utilizadas para el vino son generalmente de 75 cL, de vidrio claro o coloreado y en un gran número de formas tradicionales.

En la instalación de embotellado deben llevarse a cabo las siguientes operaciones:

- 🌿 Lavado de botellas
- 🌿 Embotellado propiamente dicho
- 🌿 Taponado
- 🌿 Capsulado
- 🌿 Etiquetado

En la etapa de lavado de botellas, por ser una de las que mayor volumen de aguas residuales engendra, enumeraremos los ciclos de lavado automático que comprenden:

- 🌿 Enjuague con agua de las botellas. Se eliminan las impurezas gruesas.
- 🌿 Lavado con solución de sosa en caliente. Se encuentra una buena limpieza química y desinfección de la botella.
- 🌿 Enjuagues con agua caliente (70 °C)
- 🌿 Enjuagues con agua a temperatura ambiente (15-25 °C)

1.1.3 Relación de residuos y emisiones

Dejando aparte el medio acuático, la contaminación que puede realizar sobre el medio la bodega en estudio puede ser agrupada en tres tipos:

1.1.3.1 Residuos sólidos

En las bodegas de elaboración de vino se generan dos grandes tipos de residuos; asimilables a urbanos y residuos peligrosos. Los residuos inertes apenas se generan y suelen ser consecuencia únicamente de obras y reformas en las bodegas.

Los residuos sólidos más numerosos que son generados durante la elaboración de vinos son los hollejos o raspones (que representan un 7% del total de uvas a procesar) y los bagazos (que son aproximadamente el 27% de la vendimia que entra en la bodega).

El proceso de embotellado, donde se producen cajas de cartón, etiquetas de los adhesivos de las botellas y plásticos, representa otra fuente de residuos sólidos menos importante. En el siguiente cuadro se recogen los principales residuos y subproductos del proceso de vinificación, y el impacto ambiental que producen:

Tabla 1-1: Residuos e impactos producidos en la vinificación.

Residuos	Utilización	Impacto
Raspones	Abono orgánico de viñedo	Ocupan mucho espacio
Heces y lías	Destilación	Contaminación
Bagazos	Destilación	Contaminación
Tierra de diatomeas		Contaminación
Clarificantes		Contaminación
Sustancias tensoactivas		Formación de espuma Crecimiento de algas

1.1.3.2 Emisiones gaseosas

Las emisiones de gases a la atmósfera que se produce como consecuencia de la actividad de las bodegas provienen de calderas que utilizan combustibles fósiles, así como de determinadas fases del proceso de elaboración del vino, como es el CO₂ que

se genera en la fermentación de los mostos y el SO₂ procedente del sulfitado de mostos y vinos.

1.1.3.3. *Ruido*

En general, todos los motores que se utilizan en la planta emiten ruidos. Por lo tanto, los componentes de la planta susceptibles de provocar contaminación acústica son los compresores (del equipo de frío) y agitadores de los tanques de clarificación.

1.1.4 *Caracterización y cuantificación de las aguas residuales*

El principal factor medioambiental afectado por el proceso de elaboración del vino es el agua, ya que son las aguas las que soportan la principal contaminación de la industria vinícola, sobre todo por las operaciones de limpieza de la bodega, que se reparte a lo largo del proceso de la siguiente forma (Tabla 1-2):

Tabla 1-2: Fases del proceso productivo del vino donde se producen vertidos de agua

Fases del proceso	Vertido
Recepción de la uva	Limpieza de la tolva de recepción
Despalillado, estrujado	Limpieza de despalilladora, estrujadora
Prensado	Limpieza de prensa
Encubado, fermentación alcohólica, descube, fermentación maloláctica	Limpieza de depósitos Limpieza de bombas Limpieza de tuberías
Filtración/centrifugación	Limpieza de filtros/centrífuga
Envejecimiento en bodega	Limpieza de barricas
Embotellado	Aclarado de botellas y de equipo
Refrigeración	Aguas limpias de refrigeración
Todas las etapas	Aguas de limpieza de derrames y/o fugas

Los efluentes vinícolas están constituidos por dos fases:

- 🌿 Fase soluble, compuesta por sustancias orgánicas y minerales disueltas en el agua que proceden de la uva, de los depósitos enológicos y de los productos de limpieza.
- 🌿 Fase insoluble, formada por partículas de diversos tamaños como raspones, hollejos, bayas, pepitas, restos vegetales, cristales de tartrato, etc.

La problemática de los efluentes de las bodegas se debe a la variabilidad de éstos en cuanto a la composición y caudal a lo largo del año, ya que tienen un carácter marcadamente estacional. Así, se estima que aproximadamente el 60% del volumen total anual de agua residual se genera en los períodos de vendimia y primeros trasiegos (figura 1-5).

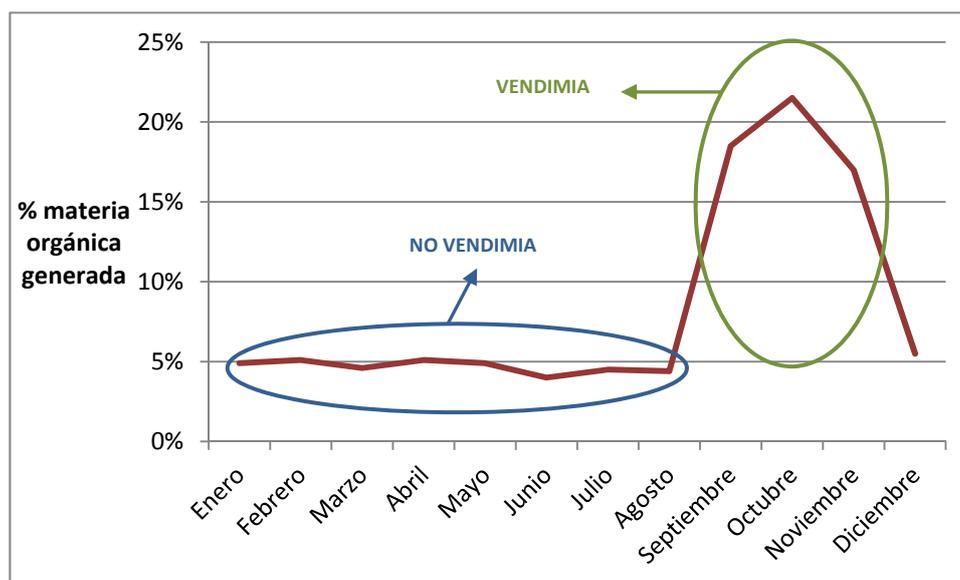


Figura 1-5: Evolución de la carga orgánica a lo largo del año. Fuente: Grupo Aema.

A continuación, se detallan los rangos de contaminantes que pueden tener las aguas residuales de bodegas:

Tabla 1-3: Características de las aguas residuales de bodegas.

	pH	CE	SST	DQO	DBO ₅	NTK	Pt
Vendimia	4-9	2000-4000	3000-5000	10000-15000	4000-7000	50-150	10-20
No vendimia	4-9	2000-4000	500-1000	1000-7000	500-3000	50-150	10-20

Fuente: Grupo Aema.

La actividad productiva de la bodega determina las características del agua residual que produce. Estas analíticas son representativas de bodegas que realizan elaboración del vino y embotellado.

El caudal de aguas residuales generado en una bodega depende también de su política de consumo de agua. Así, dos bodegas produciendo el mismo tipo de vino, pueden tener volúmenes de agua residual muy diferente (tabla 1-4):

Tabla 1-4: Variabilidad de dos bodegas con el mismo proceso productivo.

Bodega	Fecha de muestreo	Cantidad de uvas procesadas durante el período de vendimia (T)	Volumen de agua consumida (m ³)	Materia orgánica generada mensualmente (kg DQO/mes)	Materia orgánica generada por tonelada de uva (kg DQO/T uva)	Volumen de agua consumida por tonelada de uva (m ³ agua/T uva)
1	Septiembre	17,130,89	2,000,00	16,450,00	0,96	0,12
	Octubre		2,500,00	26,025,00	1,52	0,15
	Noviembre		2,000,00	17,160,00	1,00	0,12
	Total				3,48	0,38
2	Septiembre	3,800,00	600,00	6,221,10	1,64	0,16
	Octubre		1,000,00	12,152,50	3,2	0,26
	Noviembre		800,00	6,161,60	1,62	0,22
	Total				6,46	0,64

Fuente: Grupo Aema.

Ambas bodegas producen los mismos productos, sin embargo la carga orgánica generada por tonelada de uva es muy diferente (3,5 vs 6,5) y el consumo de agua también (0,38 vs 0,64). Por tanto, la diferencia de carga puede ser debida a la mejor gestión de los residuos sólidos realizada en la bodega 1 que en la 2, La diferencia de consumo de agua es debida al tipo de limpiezas realizadas por cada bodega, la bodega

1 usa menos agua a la hora de realizar limpiezas, probablemente por el uso de limpieza a presión en lugar de baldeos.

Como se comentó anteriormente, el volumen de aguas residuales producido y la carga de materia orgánica también dependen del tipo de vino producido (tabla 1-5):

Tabla 1-5: Ejemplo de una bodega que procesa uva tinta y blanca

	kg DQO/T uva procesada	m ³ agua/T uva procesada
Blanca	0,32	0,12
Tinta	1,80	0,23

Según este ejemplo, la uva tinta presenta mucha más carga que la uva blanca (1,80 vs 0,32) y se consume el doble de agua con la uva tinta que con la uva blanca (0,23 vs 0,12).

Para realizar una adecuada caracterización de las aguas residuales de una bodega hay que tener en cuenta que los vertidos son complejos, variables y estacionales. Es necesario un equipo de muestreo automático y un equipo de medición de caudal. Se deben tomar muestras durante 7 días en la vendimia y el prensado, y durante 5 días durante el embotellado. Los parámetros a analizar serán pH, conductividad eléctrica, DQO, DBO₅, SST, NTK y P total. Esto nos llevará a poder obtener unos parámetros de diseño adecuados para adecuar la mejor opción de depuración para la bodega.

1.1.5 Alternativas de depuración

Encontrar las soluciones de tratamiento más adecuadas al problema, tanto a nivel técnico como económico, requiere un conocimiento profundo de las aguas residuales procedentes de las instalaciones durante todo su ciclo de actividad.

El sector vinícola se enfrenta, pues, al reto de encontrar una tecnología adecuada al tratamiento de estos efluentes de gran variabilidad. El problema surge a la hora de diseñar los equipos de depuración, ya que si el dimensionamiento se realiza en base a los niveles máximos de DBO y DQO anuales, el sistema estará sobredimensionado, lo que ocasionará costes de inversión y operación muy elevados, y un bajo rendimiento.

Por el contrario, si se emplea para el diseño un nivel medio anual, las aguas no se depurarán correctamente en la época de máxima contaminación.

En la actualidad, se emplean distintas técnicas de pretratamiento y tratamiento de las aguas residuales de bodegas. Como tecnologías de pretratamiento destacan: tamizado, métodos físico-químicos, decantación, homogeneización y neutralización. Tras el pretratamiento, suelen emplearse técnicas basadas en el tratamiento biológico del efluente: tratamientos aerobios y anaerobios, así como combinaciones de ambos.

Los procesos aerobios más utilizados en el sector vinícola son: sistema de fangos activos (con elevados costes de inversión y operación, y riesgo de problemas de bulking), lagunas aerobias (requieren grandes extensiones de terreno, riesgo de producción de olores), filtros percoladores, biodiscos, etc. En la actualidad, muchas bodegas en España están utilizando técnicas de depuración biológica aerobia para la degradación de estos vertidos sin obtener buenos resultados. En el grupo de tratamientos anaerobios, destacan la digestión anaerobia, reactores UASB, lagunas y filtros anaerobios, siendo estas dos últimas opciones las que proporcionan mejores resultados, según el documento BREF elaborado por la Comisión Europea para el sector FDM (Food, Drink and Milk) en el marco de la directiva IPPC. En general, los procesos anaerobios permiten operar con cargas orgánicas mayores pero requieren un control más riguroso del proceso. Sin embargo, los procesos mencionados y sus combinaciones, suponen costes de inversión y operación elevados para el caso de efluentes de bodegas, debido al alto volumen de efluente generado y su variabilidad.

La digestión anaerobia es ampliamente utilizada para el tratamiento de aguas residuales de industrias alimentarias, y por supuesto, para bodegas. Generalmente, después del tratamiento anaerobio hay un tratamiento aerobio para poder verter las aguas tratadas a la naturaleza. Se utilizan muchas tecnologías, como digestores anaerobios de contacto, reactores UASB, filtros anaerobios y lagunas anaerobias. Para aguas de bodegas el rendimiento de eliminación de la DQO mediante digestión anaerobia es muy alto, superando el 90-95% (Moletta, 2005), y encontrando producciones de 400 a 600 L/kg DQO eliminada de biogas con un porcentaje de metano del 60-70%.

Siguiendo con la digestión anaerobia podemos mencionar los estudios realizados por Rodríguez *et al.*, (2007), en los que se combinó un tratamiento anaerobio con reactor UASB y fangos activos. En este experimento se mostró que en la digestión anaerobia de aguas residuales de bodegas se encontraron menores tasas de producción de metano que cuando se hacía una codigestión junto con los fangos activos. Otras tecnologías que están usándose son los reactores de membrana (MBR), como en los estudios piloto llevados a cabo por Artiga *et al.*, (2007). Los reactores MBR ofrecen muchas ventajas; rápida puesta en marcha, buena calidad del efluente final, área reducida, ausencia de grandes decantadores secundarios y su operación no se ve afectada por las propiedades de sedimentación del fango. Este sistema de tratamiento mostró muy buenas eficacias en la eliminación de DQO a los 10 días de comenzar el tratamiento de aguas residuales de una bodega de vino blanco. El porcentaje de eliminación de DQO fue superior al 97% a pesar de la carga orgánica aplicada (0,5-2,2 kg DQO/m³d), con concentraciones en el efluente entre 20 y 100 mg/L. La concentración de sólidos suspendidos en el efluente fue insignificante, siendo la producción de biomasa estimada de 0,14 g SSV/g DQO. En Australia se emplean reactores fotocatalíticos (Agustina *et al.*, 2006). Se tuvieron en cuenta muchas variables de operación, como el flujo de gas, pH, y carga catalítica. La mayor fotodegradación y la máxima eliminación de DQO se consiguieron con una carga catalítica cero, obteniendo eficacias de eliminación de DQO del 84%.

También hay estudios que hacen referencia a la ozonización de aguas residuales de bodegas (Gimeno *et al.*, 2007). Se investigó la combinación de radiación UV-A/vis y ozono, en presencia de dióxido de titanio (TiO₂), evaluando previamente la contribución de la fase de absorción, ozonización simple, ozonización fotolítica y fotocatalisis. La adsorción de la DQO inicial en la superficie del TiO₂ osciló entre valores del 15 al 20%. El resto de subsistemas habían logrado valores de conversión de la DQO en los rangos de 37-43%. La ozonización catalítica en el efluente, bajo las condiciones de operación estudiadas, hicieron crecer la eliminación de la DQO hasta valores próximos al 80%.

Numerosas bodegas de nuestro país carecen de un sistema de tratamiento de aguas residuales, o bien poseen uno que no funciona adecuadamente en época de máxima contaminación.

Los tratamientos naturales como los humedales construidos (HC) están considerándose como opción para el tratamiento de aguas de bodegas (Masi *et al.*, 2002; Grismer *et al.*, 2003; Mulidzi, 2007). Los HCs pueden asimilar amplias variaciones en el caudal y en la carga orgánica y su escaso mantenimiento y bajos costes operacionales hacen de ellos un atractivo sistema de tratamiento para bodegas de tamaño moderado (Grismer *et al.*, 2003).

Los estudios disponibles sobre el tratamiento de aguas residuales de bodegas utilizando humedales FHSS indican que los sistemas en operación se construyeron con una profundidad de la lámina de agua de 0,7-1,0 m (Masi *et al.*, 2002; Grismer *et al.*, 2003; Mulidzi, 2007). Sin embargo hay otros estudios (García *et al.*, 2008) que encuentran mayor eficacia con profundidades de 30 cm que de 50 cm.

1.1.6 *Objetivos de depuración de efluentes vitivinícolas*

Según lo dispuesto en el RD 849/1986 y en la Ley 11/1995 de Aguas, y tras consulta al organismo autónomo Augas de Galicia, el efluente de salida de la bodega debería permanecer entre los siguientes valores máximos de concentración:

Tabla 1-6: Valores límite de vertido al cauce público

Parámetro	Valor límite
DQO	160 – 120 mg/L
DBO	40 – 25 mg/L
Sólidos Suspensión	80 – 35 mg/L
Fósforo total	10 mg/L
Nitrógeno amoniacal	15 mg/L
Aceites y grasas	20 mg/L
Detergentes	2 mg/L

Ha de tenerse en cuenta que se podría exigir el cumplimiento de los valores más restrictivos (valores de DQO, DBO y SST de 120, 25 y 35 mg/L, respectivamente), en el caso de que Aguas de Galicia hubiera definido el vertido como asimilable a urbano en lugar de industrial.

1.2 Depuración anaerobia

Los estudios y las experiencias efectuados desde los años 70 hasta hoy, confirman los sistemas de tratamiento anaerobios como una alternativa económica y eficaz a los sistemas aerobios convencionales. A lo largo de estos años, la digestión anaerobia tuvo que superar la consideración de ser un proceso biológico complejo y sensible, que requería un control estricto del pH, de la temperatura y de la entrada de tóxicos, y cuya aplicación estaba limitada al tratamiento de efluentes de media y alta carga, sin aplicación por tanto a los efluentes diluidos como los de origen doméstico y urbano (Ruíz, 2004).

La depuración anaerobia no requiere consumo de oxígeno, y la generación de lodos en menor cantidad y elevada estabilización, con un mayor grado de mineralización, concentración y fácil deshidratación, representan las mayores ventajas frente a la depuración aerobia (Schellinkhout, 1993; Lettinga *et al.*, 1993; Zeeman & Lettinga, 1999; Lema & Omil, 2001; Lettinga *et al.*, 2001; Holler, 2003).

En los últimos 25 años se ha progresado mucho en el conocimiento del proceso anaerobio en el tratamiento de residuos líquidos, sin embargo, la implantación del proceso no está siendo tan rápida como se esperaba por parte de los investigadores. Las posibles razones de este retraso se pueden encontrar en la bajada de los precios de la energía, en algunas experiencias negativas, en la necesidad en algunos casos de un postratamiento o en las grandes inversiones hechas en los sistemas aerobios (Switznbaun, 1995; Kalker *et al.*, 1999).

1.2.1 Bases cinéticas y microbiológicas del proceso anaerobio

En el proceso de conversión de un material orgánico en ausencia de oxígeno en metano y dióxido de carbono se utilizan receptores de electrones inorgánicos como el NO_3^- (reducción de nitratos), SO_4^{2-} (reducción de sulfato), o CO_2 . La digestión anaerobia

representa un sistema ecológico delicadamente equilibrado, donde cada microorganismo tiene un papel esencial.

La digestión anaerobia puede ser considerada como un proceso donde diversos grupos de microorganismos trabajan interactivamente en la conversión de la materia orgánica en metano, gas carbónico, agua, gas sulfhídrico y amonio, además del crecimiento bacteriano.

Los microorganismos que participan en el proceso anaerobio pueden agruparse en tres importantes grupos de bacterias con diferente comportamiento:

- ✿ Bacterias fermentativas que por medio de la hidrólisis transforman polímeros en monómeros, y estos en acetato, hidrógeno, dióxido de carbono, ácidos orgánicos de cadena corta, aminoácidos y otros productos.
- ✿ Bacterias acetogénicas, productoras de hidrógeno, el cual convierte los productos generados por las fermentativas en acetato, hidrógeno y dióxido de carbono.
- ✿ Bacterias metanogénicas, que utilizan los sustratos producidos por las acetogénicas. Pueden dividirse en dos grupos dependiendo de si utilizan el acetato o el dióxido de carbono para alcanzar el producto final, metano.

El proceso de digestión anaerobia puede ser dividido en las siguientes fases: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis, metanogénesis y sulfatogénesis.

1.2.1.1 Hidrólisis

En esta fase se produce la hidrólisis de sustancias orgánicas complejas (polímeros) en materiales disueltos más simples (moléculas menores), los cuales pueden atravesar las paredes celulares de las bacterias fermentativas. Esta conversión en materiales disueltos se consigue gracias a exoenzimas excretadas por las bacterias fermentativas hidrolíticas. La hidrólisis de los polímeros ocurre usualmente de forma lenta, y son varios los factores que pueden afectar al grado y a la tasa en que el sustrato es hidrolizado (Chernicharo & Machado, 1998): temperatura operacional del reactor, tiempo de retención hidráulico, composición del sustrato (lignina, carbohidratos,

proteínas y grasas), tamaño de las partículas, pH del medio, concentración de amoníaco y concentración de productos de la hidrólisis (ácidos grasos volátiles).

1.2.1.2 Acidogénesis

Las bacterias fermentativas metabolizan los productos originados en la hidrólisis en compuestos más simples, como ácidos grasos volátiles, alcoholes, ácido láctico, gas carbónico, hidrógeno, amonio y sulfitos, además del propio crecimiento bacteriano. En la acidogénesis participa un gran y diverso grupo de bacterias fermentativas, como por ejemplo las especies *Clostridium* y *Bacteroids*.

La mayoría de las bacterias acidogénicas son anaerobias estrictas, y cerca del 1% son bacterias facultativas que pueden oxidar sustratos orgánicos por vía oxidativa.

1.2.1.3 Acetogénesis

Las bacterias acetogénicas forman parte de un grupo metabólico intermediario que produce sustrato para las metanogénicas, y generan productos como hidrógeno, dióxido de carbono y acetato. Durante la formación de los ácidos acético y propiónico, aparece una gran cantidad de hidrógeno, lo que hace que baje el pH del medio. De todos los productos metabolizados por las bacterias acidogénicas, apenas el hidrógeno y el acetato pueden ser empleados directamente por las metanogénicas.

1.2.1.4 Metanogénesis

Es la última etapa del proceso global de la degradación anaerobia, en que bacterias metanogénicas producen metano y dióxido de carbono utilizando como sustratos ácido acético, hidrógeno, dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas y monóxido de carbono.

A parte de las fases descritas anteriormente, el proceso de digestión anaerobia puede incluir otras fases, dependiendo de la composición química de los residuos. Cuando estos contengan compuestos sulfatos y/o nitratos, se produce la oxidación de compuestos orgánicos reducidos a dióxido de carbono y acetato por medio de bacterias sulfato-reductoras (SR) o nitrato-reductoras (NR).

La figura 1-6 resume las distintas características de cada una de las etapas vistas, que de manera simplificada se agrupan en tres fases (ácida, que involucra la hidrólisis y acidificación, acetogénica y metanogénica).

1.2.1.5 Balance energético

El balance energético es muy complejo y en especial negativo para algunas bacterias, por lo que resultan fundamentales, para la consecución del proceso, las relaciones simbióticas que se establecen entre determinados grupos tróficos.

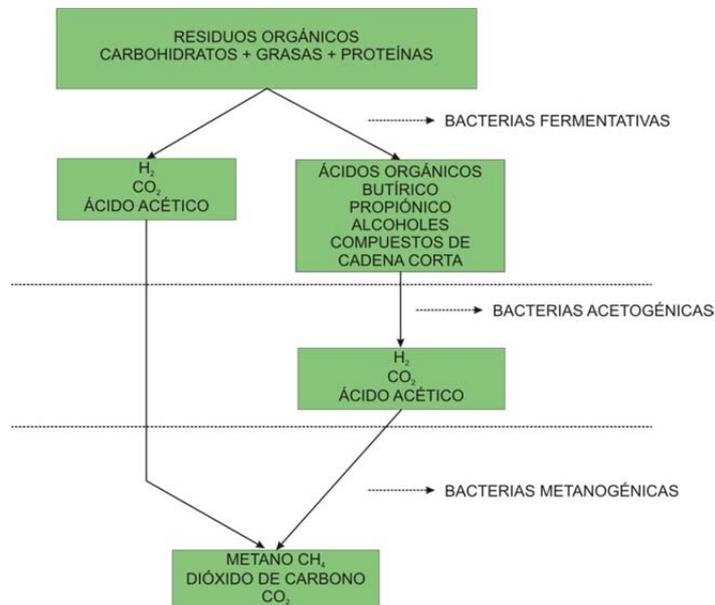


Figura 1-6: Etapas en el proceso anaerobio de degradación

Por otra parte, la presencia de otros compuestos intermedios puede afectar, además, a la acción de diferentes grupos tróficos mediante procesos de tipo inhibitorio o mediante la modificación de las características fisicoquímicas del medio, el cual, a su vez, también puede afectar decisivamente a la viabilidad de la operación de una determinada etapa.

La reducción de los costes energéticos y de los costes derivados de la gestión de lodos convierten a la digestión anaerobia en la alternativa más competitiva para el tratamiento y/o pretratamiento de los efluentes residuales de media y alta carga,

como muchos de los efluentes de la industria. En la figura 1-7 se observan esquemáticamente estas diferencias entre el tratamiento anaerobio y el aerobio.

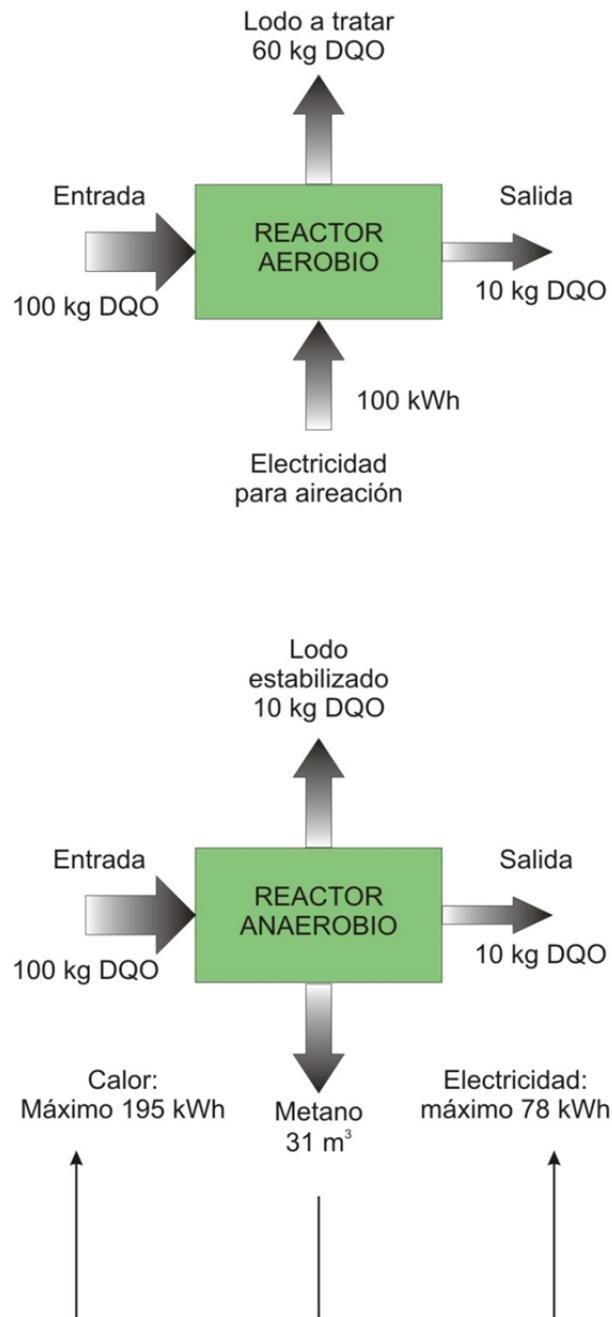


Figura 1-7: Cuadro comparativo entre el proceso aerobio y anaerobio (supuesta una conversión del 90%). Mediante el proceso anaerobio se puede obtener energía. Al mismo tiempo, la cantidad de lodos formados es cinco veces inferior, y más estabilizada que en el caso del proceso aerobio (Soto, 1994).

1.2.1.6 Aspectos cinéticos

Los aspectos cinéticos que conviene tener en cuenta son la velocidad específica máxima de crecimiento (μ_m), que explica la velocidad de crecimiento en condiciones favorables de no limitación del sustrato; el rendimiento celular ($Y_{X/S}$), que indica la fracción de sustrato destinada al crecimiento celular; la constante de afinidad (k_s) o saturación, que indica la avidez de un grupo trófico por un determinado sustrato; y la actividad específica máxima (r_s), que indica la cantidad de biomasa en la unidad de tiempo.

Las velocidades de crecimiento son ciertamente pequeñas y que, dado el bajo rendimiento celular, la conversión de sustrato en masa celular es también pequeña, lo cual condiciona una lenta velocidad de desarrollo microbiano. Esto es una ventaja importante del proceso cuando se contempla bajo la óptica de la depuración de corrientes residuales, al implicar una menor formación de lodo, que es necesario eliminar.

La hidrólisis de las macromoléculas es la primera etapa de la digestión anaerobia. Hay datos específicos sobre la hidrólisis de partículas esféricas de almidón como sustrato, que permiten llegar a la conclusión de que, más que la concentración, en el proceso de hidrólisis el parámetro fundamental es la superficie disponible de las partículas de sustrato.

En la mayoría de los estudios cinéticos los investigadores consideran sólo una de las etapas como determinante de la velocidad global del proceso. La elección de esta etapa depende de la naturaleza del sustrato, de la configuración del proceso, de la temperatura y de la velocidad de carga.

1.2.2 Parámetros fisicoquímicos

Los tres parámetros de interés que conviene controlar en un digestor son el pH, la temperatura y el potencial redox.

- 🌿 pH: Los niveles óptimos de actividad bacteriana se encuentran en un pH entre 7,2-7,4 para las bacterias hidrolíticas; contra 6 para las acidogénicas; entre 6-

6,5 para las homoacetogénicas; y entre 6,5-7,5 para las metanogénicas, hidrogenófilas o acetoclastas. El pH óptimo para la mayoría de los microorganismos que intervienen en la digestión anaerobia se sitúa en el entorno de la neutralidad, entre 6,5-7,5, El valor de pH determina, además, otros parámetros importantes como la alcalinidad y la solubilidad del CO₂,

- ✿ Potencial redox: Los valores recomendados están por debajo de -350 mV, aunque pueden operar de forma eficaz con valores de -200 mV.
- ✿ Temperatura: Para el funcionamiento de las bacterias anaerobias, existen tres zonas de temperatura: rango psicrófilo (5-20 °C), rango mesófilo (20-40 °C) y rango termófilo (50-70 °C).

Los dos rangos de temperatura óptimos para la máxima actividad bacteriana anaerobia son el mesófilo (alrededor de 35 °C) y el termófilo (entre 55-60 °C). Al separarse de tales valores la actividad de estos microorganismos disminuye y parece ser que esta disminución se debe fundamentalmente a una falta de adaptación a las nuevas condiciones.

Nutrientes: Para una buena operación en equipos de tratamiento anaerobio se requieren los nutrientes necesarios para el desarrollo microbiano y la alcalinidad que permita hacer frente, en lo posible, a las variaciones de pH del medio. Una de las ventajas del proceso anaerobio es su baja necesidad de nutrientes derivada lógicamente de la baja producción celular. La composición y el rendimiento celular de cada grupo trófico determina la necesidad de nutrientes (nitrógeno y fósforo). Las necesidades de nitrógeno de una población, una vez se conoce su rendimiento celular, se expresa a través de la relación C:N, o a través de la relación DQO:N, si expresamos la cantidad de sustrato como DQO.

Existen otros elementos traza considerados necesarios, como hierro, níquel, magnesio, calcio, bario, tungsteno, molibdeno, selenio y cobalto (Pohland, 1992) que intervienen en los sistemas enzimáticos de las bacterias acetogénicas y metanogénicas. La composición de las ARU garantiza una cantidad suficiente tanto de los macronutrientes como de los micronutrientes para su tratamiento (Ruíz, 2004).

1.2.3 Reactores UASB y HUSB para la digestión anaerobia. Aplicaciones

1.2.3.1 Tecnologías de la digestión anaerobia

La tecnología de los reactores UASB (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket) se desarrolló en Holanda en los años setenta. Su característica fundamental es la retención dentro del reactor de elevadas concentraciones de biomasa activa, mediante la obtención de agregados bacterianos floculentos o granulares con buenas características de sedimentación. El lecho parece estar estratificado, de manera que los lodos con mayor sedimentabilidad quedan en la zona baja y los más finos y dispersos en la zona superior.

Para dificultar la salida de estos agregados fuera del reactor, el diseño de los reactores UASB se completa con un dispositivo denominado genéricamente separador gas-sólido-líquido, para retener las partículas arrastradas por estas corrientes, comportándose como un sedimentador interno.

Otro de los elementos fundamentales en los lechos de lodos es el sistema de distribución de influentes, que puede crear canales preferentes y volúmenes muertos que dificultan un buen contacto entre las fases. El número de entradas por unidad de superficie varía según el tipo de alimentación y la velocidad de carga aplicada.

Los reactores HUSB (Hydrolytic Up-flow Sludge Blanket) son esencialmente reactores UASB operando a un menor tiempo de retención hidráulico (TRH 2 a 5 horas) con la finalidad de evitar siempre que sea posible la reacción de metanogénesis. En general, el tiempo de retención de sólidos (TRS) en reactores HUSB se mantiene durante más de 15 días para alcanzar altas tasas de hidrólisis de sólidos de las aguas residuales.

Los principales procesos físicos que tienen lugar en un reactor HUSB son la sedimentación, la filtración y la absorción. En estos reactores se persigue fundamentalmente la retención de sólidos suspendidos.

1.2.3.2 Aplicaciones de la digestión anaerobia

Los sistemas de tratamiento anaerobios se utilizan en una gran variedad de aplicaciones: tanques sépticos, estabilización de lodos, tratamiento de aguas

domésticas e industriales, tratamiento de sólidos y de residuos recalcitrantes. Mientras que en algunas de estas aplicaciones, como la estabilización de lodos y el tratamiento de efluentes industriales de alta carga, la digestión anaerobia está plenamente consolidada, otras como el tratamiento de efluentes de baja carga o las aplicaciones a temperaturas extremas aún se encuentran en fase de experimentación e implantación (Switzenbaum, 1995). Entre los sistemas de tratamiento anaerobio, el más extendido en todo el mundo es el UASB con sus variantes, sobre todo en países en desarrollo, donde son necesarias tecnologías simples y económicas además de eficaces.

Con aguas solubles y de composición fácilmente degradable el reactor UASB alcanza unas elevadas eficacias de eliminación, así como el desarrollo de un lodo granular con elevada actividad metanogénica. Con aguas diluidas la granulación es posible en períodos de tiempo de entre 1 y 2 meses (Soto *et al.*, 1997).

Cuando se tratan aguas diluidas y/o cuando se opera a bajas temperaturas, el reactor UASB muestra limitaciones en la operación debido a problemas de transferencia de materia entre fases, porque baja la producción de biogás y el grado de mezcla en el lecho.

1.3 Tecnología de los humedales construidos

Los humedales construidos son sistemas de depuración constituidos por lagunas o canales poco profundos (de menos de 1 m) plantados con vegetales propios de las zonas húmedas y en los que los procesos de descontaminación tienen lugar mediante las interacciones entre el agua, el sustrato sólido, los microorganismos, la vegetación e incluso la fauna. Los humedales construidos también se denominan humedales artificiales.

Son tecnologías de operación simple, con una escasa producción de lodos residuales y sin apenas consumo energético (puede requerirse la instalación de una bomba para llevar el agua a la cabecera de planta si la orografía del emplazamiento escogido no permite el aprovechamiento de la fuerza de gravedad). No necesitan de la adición de reactivos químicos y de energía para airear el agua. Dependiendo de la actividad industrial, se puede recircular el agua depurada para reutilizarla, en las bodegas en el

riego de viñas, o en cultivos agrícolas en los Ayuntamientos. La infraestructura necesaria para su construcción es muy simple y asequible, y su mantenimiento es relativamente fácil y económico. Este sistema de depuración de aguas se basa en el conocimiento profundo del funcionamiento de los sistemas naturales y por lo tanto es una tecnología muy adecuada para ser aplicada en proyectos de cooperación dado que no genera dependencia tecnológica.

Las razones por las que creemos que estos sistemas no están extendidos son:

- ✿ Son sistemas extensivos, tienen un límite de contaminación a partir del cual no son aplicables. Son aptos para poblaciones menores de 2.000 habitantes.
- ✿ Requieren una elevada superficie para su instalación, mayor cuanto mayor sea la carga orgánica del agua.

Atendiendo el tipo de circulación del agua, los humedales construidos se clasifican en flujo superficial (Figura 1-8) o en flujo subsuperficial.

1.3.1 Humedales de flujo superficial

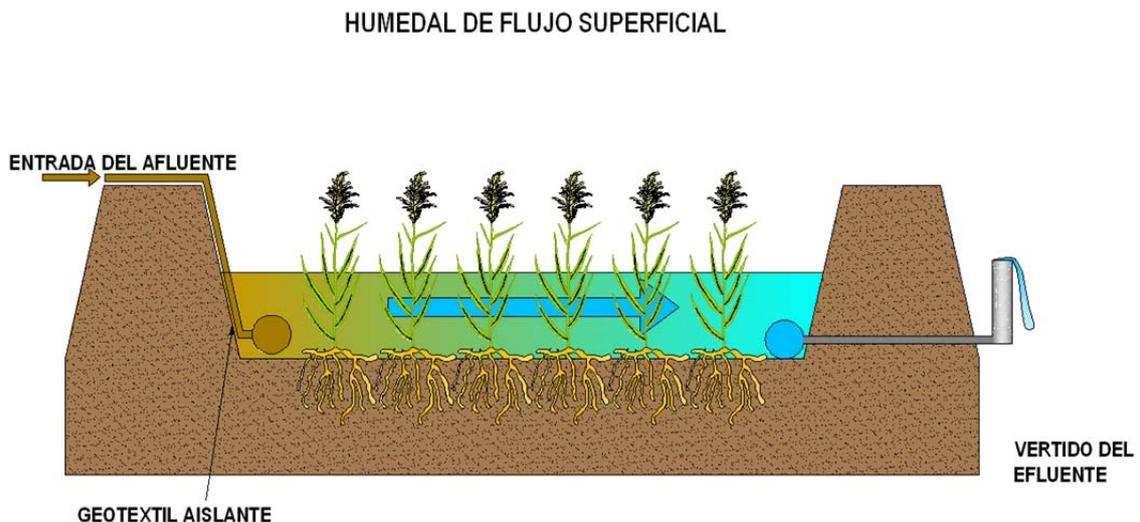


Figura 1-8: Esquema de un humedal de flujo superficial.

En los sistemas de flujo superficial el agua está expuesta directamente a la atmósfera y circula preferentemente a través de los tallos y hojas de las plantas. Estos tipos de humedales se pueden entender como una modificación del lagunaje natural con una profundidad de la lámina de agua entre 0,3 y 0,4 m con plantas. Se suelen aplicar para mejorar la calidad de efluentes que ya han sido previamente tratados en una depuradora.

1.3.2 Humedales de flujo subsuperficial

En los humedales de flujo subsuperficial la circulación del agua es de tipo subterráneo a través de un medio granular y en contacto con las raíces y rizomas de las plantas. La profundidad de la lámina de agua suele ser de entre 0,3 y 0,9 m. La biopelícula que crece adherida al medio granular y a las raíces y rizomas de las plantas tiene un papel fundamental en los procesos de descontaminación del agua.

La terminología utilizada para designar a los sistemas de flujo subsuperficial es particularmente confusa. Frecuentemente se utilizan indistintamente términos como filtros de plantas, filtros verdes, biofiltros, lechos de plantas y lechos de juncos, entre otros. Puesto que estos términos también se utilizan para otros tipos de tratamientos, se recomienda al lector reconocer a estos sistemas como humedales construidos de flujo subsuperficial.

Las principales diferencias de los sistemas de flujo subsuperficial respecto a los superficiales son: mayor capacidad de tratamiento (admiten mayor carga orgánica), bajo riesgo de contacto del agua con las personas y de aparición de insectos, y menor utilidad para proyectos de restauración ambiental debido a la falta de lámina de agua accesible.

Los humedales de flujo subsuperficial se clasifican según el sentido de circulación del agua en horizontales o verticales.

1.3.2.1 Humedales de flujo horizontal

En este tipo de sistemas el agua circula horizontalmente a través del medio granular y los rizomas y raíces de las plantas. La profundidad del agua es de entre 0,3 y 0,9 m. Se

caracterizan por funcionar permanentemente inundados (el agua se encuentra entre 0,05 y 0,1 m por debajo de la superficie) y con cargas de alrededor de 6 g DBO/m²·día.

Los humedales horizontales están compuestos por los siguientes elementos: (1) estructuras de entrada del afluente, (2) impermeabilización del fondo y laterales ya sea con láminas sintéticas o arcilla compactada, (3) medio granular, (4) vegetación emergente típica de zonas húmedas, y (5) estructuras de salida regulables para controlar el nivel del agua (Figura 1-9).

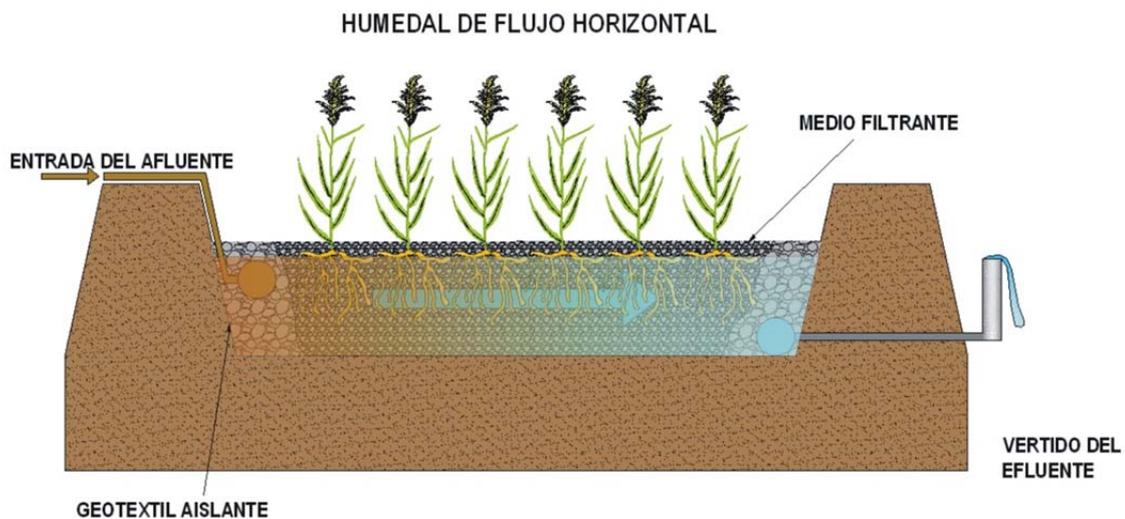


Figura 1-9: Humedales artificiales de flujo subsuperficial horizontal

Impermeabilización

Es necesario disponer de una barrera impermeable para confinar al sistema y prevenir la contaminación de las aguas subterráneas. Dependiendo de las condiciones locales puede ser suficiente una adecuada compactación del terreno. En otros casos será necesario realizar aportaciones de arcilla o utilizar láminas sintéticas. Esta impermeabilización puede suponer el 40% del presupuesto total del sistema.

Estructuras de entrada y salida

Los humedales son sistemas que requieren una buena repartición y recogida de las aguas para alcanzar los rendimientos estimados, es por ello que las estructuras de entrada y salida deben estar muy bien diseñadas y construidas.

El agua residual procedente de los tratamientos previos se hace llegar hasta una arqueta donde el caudal se divide equitativamente y mediante diversas tuberías se vierte al lecho. Alternativamente se puede hacer llegar el agua hasta un canal con vertedero que la distribuye de forma homogénea en todo el ancho del sistema.

La recogida del agua efluente se realiza con una tubería perforada asentada sobre el fondo del humedal. Esta tubería conecta con otra en forma de “L” invertida y cuya altura es regulable. Dicha estructura permite modificar el nivel de agua y a su vez drenar el humedal durante operaciones de mantenimiento.

Medio granular

En las zonas de entrada y salida se colocan piedras que permiten diferenciar estas zonas de lo que es el medio granular principal. El conjunto medio granular/biopelícula/plantas debe ser considerado como el principal constituyente de los humedales.

En el medio granular ocurren múltiples procesos como la retención y sedimentación de la materia en suspensión, la degradación de la materia orgánica, la transformación y asimilación de los nutrientes, y la inactivación de los microorganismos patógenos.

El medio granular debe ser limpio (exento de finos), homogéneo, duro, durable y capaz de mantener su forma a largo plazo. Además, debe permitir un buen desarrollo de las plantas y de la biopelícula. Diámetros medios de alrededor de 5-8 mm ofrecen muy buenos resultados.

Una característica muy importante del medio granular es su conductividad hidráulica, ya que de esta propiedad depende la cantidad de flujo de agua que puede circular a través de él. Durante el diseño debe tenerse en cuenta que la conductividad hidráulica disminuirá con el paso del tiempo.

Vegetación

Las especies utilizadas son macrófitas emergentes típicas de las zonas húmedas como el carrizo (*Phragmites*), la espadaña (*Typha*) o los juncos (*Scirpus*). En Europa la planta

más utilizada es el carrizo, con densidades de plantación de 3 ejemplares por metro cuadrado (Figura 1-10).

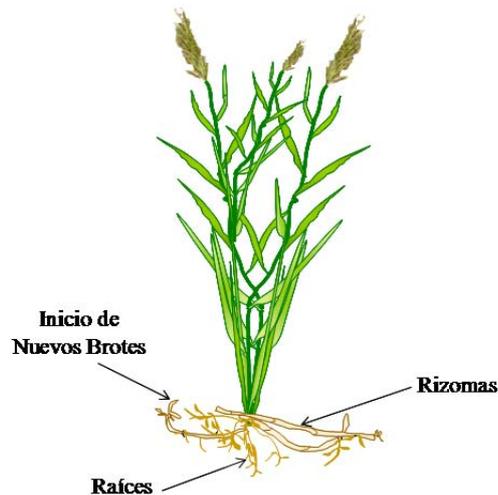


Figura 1-10: Dibujo esquemático del carrizo (*Phragmites australis*). Fuente: García, J., Corzo, A (2003).

Todas estas plantas presentan adaptaciones especiales para vivir en ambientes permanentemente anegados. Sus tejidos internos disponen de espacios vacíos que permiten el flujo de gases desde las partes aéreas hasta las subterráneas. Sus rizomas tienen una gran capacidad colonizadora.

Los efectos de la vegetación sobre el funcionamiento de los humedales son:

- Las raíces y rizomas proporcionan una superficie adecuada para el crecimiento de la biopelícula.

La biopelícula crece adherida a las partes subterráneas de las plantas y sobre el medio granular. Alrededor de las raíces se crean microambientes aeróbicos donde tienen lugar procesos microbianos que usan el oxígeno, como la degradación aeróbica de la materia orgánica y la nitrificación.

- Amortiguamiento de las variaciones ambientales.

Cuando las plantas están desarrolladas reducen la intensidad de la luz incidente sobre el medio granular evitándose así elevados gradientes de temperatura en profundidad

que pueden afectar al proceso de depuración. En climas fríos la vegetación protege de la congelación.

🌱 Las plantas asimilan nutrientes.

Su contribución a la eliminación de nutrientes es modesta cuando se tratan aguas residuales urbanas de tipo medio (eliminan entre un 10% del N y un 20% del P). En aguas residuales diluidas su contribución es mayor (más del 50%).

La selección de la vegetación que se va a usar en un sistema de humedales debe tener en cuenta las características de la región donde se realizará el proyecto, así como las siguientes recomendaciones:

1. Las especies deben ser colonizadoras activas, con eficaz extensión del sistema de rizomas.
2. Deben ser especies que alcancen una biomasa considerable por unidad de superficie para conseguir la máxima asimilación de nutrientes.
3. La biomasa subterránea debe poseer una gran superficie específica para potenciar el crecimiento de la biopelícula.
4. Deben disponer de un sistema eficaz de transporte de oxígeno hacia las partes subterráneas para promover la degradación aeróbica y la nitrificación.
5. Se debe tratar de especies que puedan crecer fácilmente en las condiciones ambientales del sistema proyectado.
6. Debe tratarse de especies con una elevada productividad.
7. Las especies deben tolerar los contaminantes presentes en las aguas residuales.
8. Se deben utilizar especies propias de la flora local.

1.3.2.2 Humedales de flujo vertical

Esta tipología de humedales fue desarrollada en Europa como alternativa a los humedales horizontales para producir efluentes nitrificados. En general los sistemas

verticales se combinan con horizontales para que se sucedan de forma progresiva los procesos de nitrificación y desnitrificación y se consiga así eliminar nitrógeno.

La circulación del agua es de tipo vertical y tiene lugar a pulsos, de manera que el medio granular no está permanentemente inundado. La profundidad del medio granular es de entre 0,5 y 0,8 m. Operan con cargas de alrededor de 20 g DBO/m²·día.

Los sistemas verticales tienen una mayor capacidad de tratamiento que los horizontales (requieren de menor superficie para tratar una determinada carga orgánica).

De forma similar a los humedales horizontales, los verticales están constituidos por los siguientes elementos: (1) estructuras de entrada del afluente, (2) impermeabilización, (3) medio granular, (4) vegetación y (5) estructuras de salida. Adicionalmente suelen incluir tuberías de aireación. Los aspectos relacionados con la impermeabilización y la vegetación son idénticos a los descritos para los sistemas horizontales en el apartado anterior (Figura 1-11).

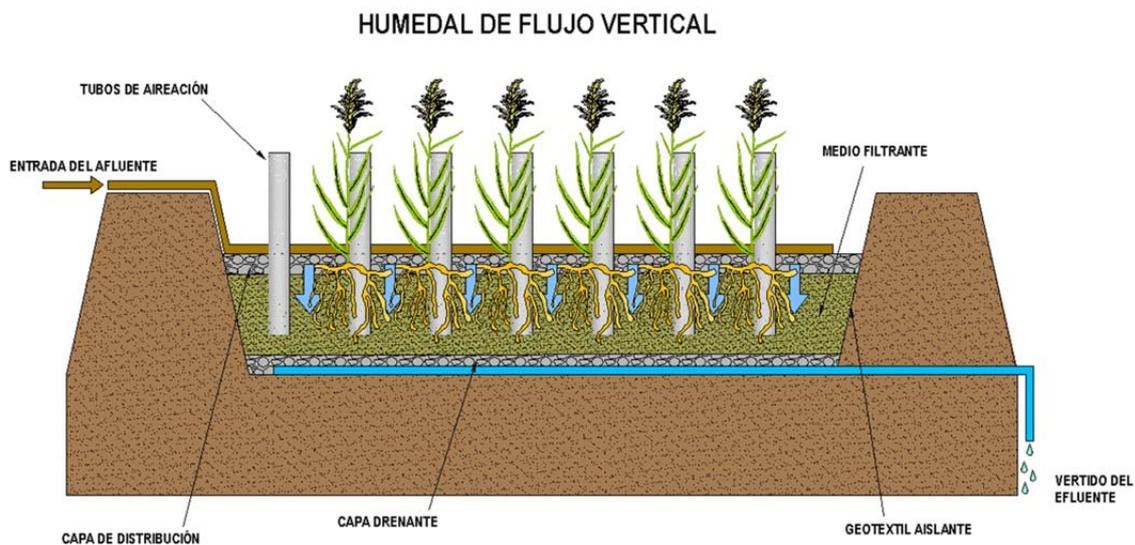


Figura 1-11: Humedal construido de flujo subsuperficial vertical.

Estructuras de entrada y salida

Es muy importante lograr una distribución y recogida del agua uniforme en toda el área del sistema. Para la distribución se utilizan redes de tuberías dispuestas sobre la superficie, ya sea en forma radial o a lo largo del lecho, por las que el agua residual circula a presión. Debido al flujo discontinuo, en climas fríos se suelen colocar enterradas en el lecho entre 0,05 y 0,1 m por debajo de la superficie con el fin de evitar la congelación. Estas tuberías de distribución suelen tener un diámetro de 32-45 mm y agujeros de 5-7 mm situados en el fondo de las tuberías cada 0,4-0,7 m. Es importante que el agua residual circule por todo el sistema de distribución a presión, para asegurar una correcta y equitativa distribución del agua por toda la superficie del humedal (Brix, H. Arias, C.A. 2005). En la práctica, el volumen bombeado debe ser al menos 3 veces el volumen de las tuberías de distribución. Por ejemplo, si tenemos tuberías de distribución de 32 mm de diámetro para un sistema de depuración para una casa unifamiliar, el volumen del sistema de distribución rondará los 20 l. Por lo tanto, el volumen de bombeo de cada pulso debe ser al menos de 60 l. Esto significa que la frecuencia de pulsos para una casa unifamiliar con una carga normal será de 8-12 pulsos/día, y si recirculamos la mitad del efluente, la frecuencia será de 16-24 pulsos/día.

La recogida del agua se realiza mediante redes de tuberías perforadas situadas sobre el fondo del lecho y a lo largo del mismo.

Medio granular

Igual que en los sistemas horizontales, el medio granular debe ser limpio, duro, durable y capaz de mantener su forma a largo plazo.

En los humedales verticales el medio granular es de tipo heterogéneo ya que se disponen tres capas horizontales con distinta granulometría, la cual aumenta con la profundidad del lecho. La capa más superficial es de arena gruesa, la intermedia de grava y la del fondo de grava gruesa. Esta disposición se adopta para que el paso del agua por el lecho no sea excesivamente rápido o lento.

Según la Guía Danesa para humedales verticales (Brix, H. Arias, C.A. 2005), el medio filtrante suele ser arena con un d_{10} entre 0,25 y 1,2 mm, un d_{60} entre 1 y 4 mm, y un coeficiente de uniformidad ($U=d_{60}/d_{10}$) que debería ser menor de 3,5 (Figura 1-13). Con una medida simple de la uniformidad de un suelo Allen Hazen propuso el coeficiente de uniformidad $C_u = d_{60} / d_{10}$ en donde d_{60} es tamaño tal, que el 60 % en peso, del suelo, sea igual o menor y D_{10} llamado por Hazen diámetro efectivo, es el tamaño tal que sea igual o mayor que el 10 % en peso del suelo.

El contenido en arcilla y partículas finas (menos de 0,125 mm) debe ser menor del 0,5%. En la práctica, sólo pueden usarse arenas o gravas lavadas. La profundidad efectiva del filtro es 1,0 m y la superficie del filtro debe estar nivelada. El medio filtrante se separa de la capa de drenaje del fondo mediante la colocación de un geotextil entre las dos capas o situando una capa de grava graduada que impida que la arena del filtro se cuele dentro de la capa de drenaje. De este modo se previene el bloqueo de dicha capa de drenaje. Es muy importante tratar de no compactar el medio filtrante al colocarlo. Por lo tanto, no se permite el uso de maquinaria pesada durante su construcción.

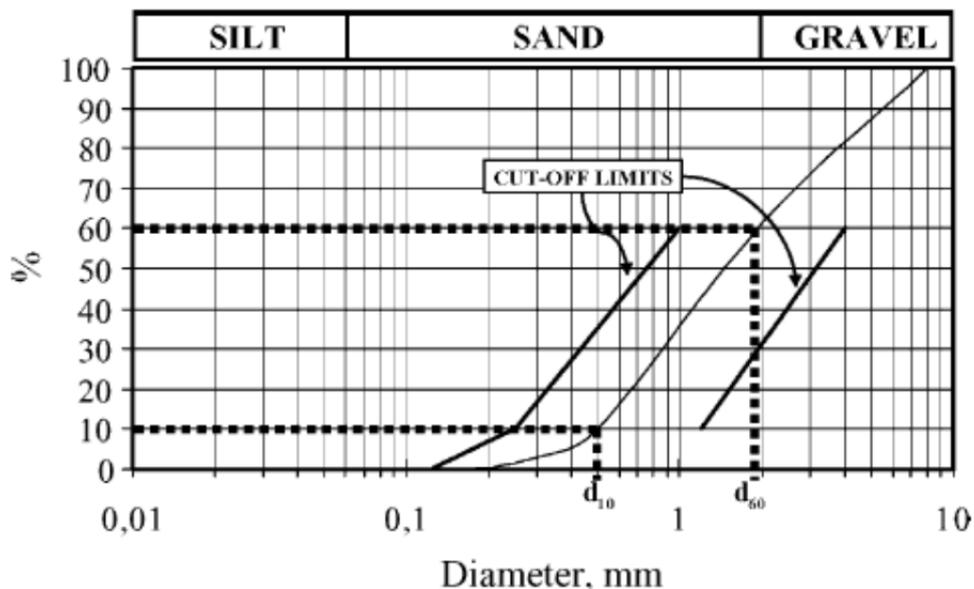


Figura 1-12: El medio filtrante suele ser arena con un d_{10} entre 0,25 y 1,2 mm, un d_{60} entre 1 y 4 mm, y un coeficiente de uniformidad ($U=d_{60}/d_{10}$) que debería ser menor de 3,5, La curva de distribución de la grava deberá estar situada entre las dos líneas de corte del diagrama. Brix y Arias (2005).

Tuberías de Aireación

Estos elementos sirven para airear el lecho en profundidad y mejorar y favorecer así los procesos de degradación aeróbica y la nitrificación. En general, se recomienda la instalación de 1 tubería por cada 4 m². Estas tuberías deben sobresalir unos 30 cm por encima de la superficie del humedal.

1.4 Mecanismos de eliminación de los contaminantes

A continuación se describen los mecanismos de eliminación de los contaminantes en los humedales de flujo subsuperficial. Estos mecanismos son complejos y sólo se presenta un breve resumen. Descripciones más detalladas se pueden encontrar en los textos de Kadlec & Knight (1996), Crites & Tchobanoglous, Kadlec *et al.* (2000) y USEPA (2000).

1.4.1 Materia en Suspensión

La materia en suspensión queda retenida en los humedales mediante la combinación de diferentes fenómenos de tipo físico que en su conjunto se denominan como filtración del medio granular. Entre estos fenómenos cabe destacar la sedimentación debida a la baja velocidad de circulación del agua y el tamizado que sucede a nivel de los espacios intersticiales del medio granular. Estos fenómenos se ven potenciados por las fuerzas de adhesión que ocurren entre los sólidos y que tienden a promover la formación de partículas de mayor tamaño. En la actualidad se desconoce cuál es la importancia relativa de cada uno de estos fenómenos.

En los humedales horizontales la mayor parte de la eliminación de la materia en suspensión sucede cerca de la zona de entrada y su concentración va disminuyendo de forma aproximadamente exponencial a lo largo del lecho. En general, casi toda la eliminación de la materia en suspensión sucede en 1/4 - 1/3 de la longitud total del sistema (Figura 1-13).

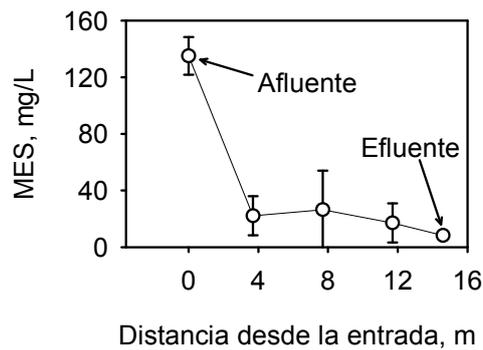


Figura 1-13: Evolución de la concentración de materia en suspensión (MES) a lo largo de un humedal de flujo horizontal. Píriz, A.J. (2000).

En los sistemas verticales la retención de la materia en suspensión ocurre en los primeros centímetros del medio granular. Su concentración disminuye de forma similar a como ocurre en los horizontales pero en sentido vertical.

El rendimiento de eliminación de la materia en suspensión tanto en sistemas horizontales como en verticales suele ser muy elevado. Normalmente es de más del 90% produciendo efluentes con concentraciones menores de 20 mg/L de forma sistemática.

Un contenido excesivo de materia en suspensión en el agua residual de tipo inorgánico u orgánico recalcitrante (>50 mg/L) (por ejemplo, si no se dispone de un pretratamiento para eliminar la arena) puede provocar una pronta colmatación de los humedales. Estos aspectos se deben considerar durante el diseño.

1.4.2 *Materia Orgánica*

La eliminación de la materia orgánica en los humedales es compleja ya que es el resultado de la interacción de numerosos procesos físicos, químicos y bióticos que suceden de forma simultánea.

La materia orgánica particulada es retenida por filtración cerca de la entrada en sistemas horizontales y cerca de la superficie en verticales (tal y como se ha descrito para la materia en suspensión, ya que gran parte de esta materia orgánica es básicamente la materia en suspensión). Esta fracción particulada, por fragmentación abiótica, se convierte en partículas más pequeñas que pueden ser hidrolizadas por

enzimas extracelulares. Las enzimas son excretados por bacterias heterótrofas aeróbicas y fermentativas facultativas. El resultado de la hidrólisis es la formación de sustratos sencillos (por ejemplo glucosa o aminoácidos) que pueden ser asimilados por las bacterias heterótrofas aeróbicas o fermentativas facultativas. Los ácidos a su vez pueden ser asimilados por bacterias sulfatoreductoras, metanogénicas y también, por supuesto, por las heterótrofas aeróbicas. Los sustratos sencillos presentes en el agua residual son asimilados directamente sin necesidad de hidrólisis previa. En la Figura 1-14 se muestra una representación esquemática de los procesos implicados en la degradación de la materia orgánica en los humedales.

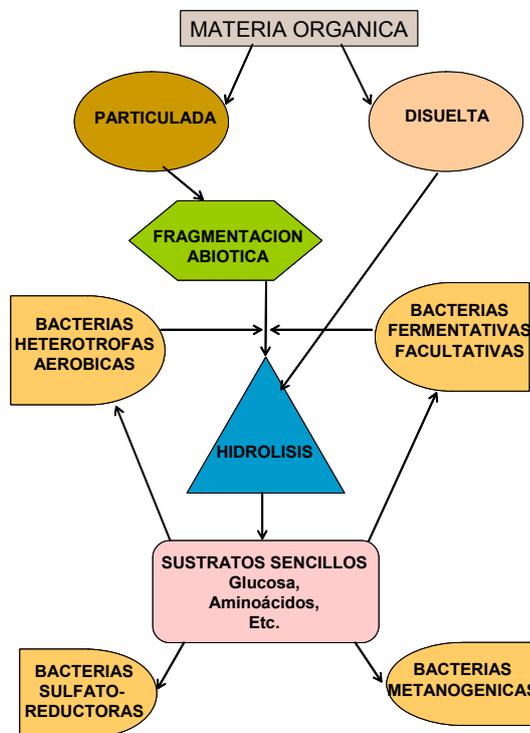


Figura 1-14: Esquema simplificado de los procesos que intervienen en la degradación de la materia orgánica en los humedales. (García y Corzo, 2005)

Por otra parte, se debe tener en cuenta que muchas sustancias disueltas se retienen por adsorción, bien en la propia materia orgánica o en el medio granular. Estas sustancias pueden simplemente quedar allí, o bien desplazarse y ser readsorbidas, o ser degradadas por microorganismos.

La degradación de la materia orgánica por vía aeróbica en los humedales de flujo horizontal sucede cerca de la superficie del agua (en los primeros 0,05 m de

profundidad) y en las zonas cercanas a las raíces. El oxígeno liberado por las raíces no es suficiente para degradar completamente de forma aeróbica la materia orgánica de un agua residual de tipo medio (Bécares, E. 2004). Estimaciones realizadas a través de balances de masa y emisiones de gases indican que la degradación aeróbica es una vía poco importante con respecto a vías anaeróbicas en sistemas horizontales (García *et al*, 2004). En humedales verticales no se dispone de datos sobre la importancia relativa de la respiración aeróbica. No obstante, el hecho de que en diferentes sistemas se haya encontrado concentraciones apreciables de oxígeno en toda la profundidad del lecho, sugiere que la degradación aeróbica es una vía bastante importante, si no es la que más.

Las bacterias heterótrofas aeróbicas en ausencia de oxígeno pueden degradar la materia orgánica por vía anóxica utilizando el nitrato como aceptor de electrones (desnitrificación). Está bastante claro que la vía anóxica opera en flujo horizontal ya que en muchos estudios se ha observado eliminación de amoníaco y en cambio ausencia de nitrato, lo que sugiere que el nitrato formado se elimina rápidamente por desnitrificación. Por el contrario, en sistemas verticales la desnitrificación parece que no opera ya que no pueden eliminar nitrato. Esto es debido a que en toda la profundidad del lecho hay condiciones aeróbicas que impiden la desnitrificación.

En los sistemas horizontales hay supuestamente pocos lugares con condiciones aeróbicas, y por tanto en una parte muy importante del lecho las bacterias fermentativas facultativas crecen originando ácidos grasos como el acético y el láctico, alcoholes como el etanol y gases como el H₂. Estos compuestos representan substratos para las bacterias sulfatorreductoras y metanogénicas, todas ellas anaeróbicas. También para heterótrofas aeróbicas si es que estos substratos están disponibles en las zonas aeróbicas. En los sistemas verticales la presencia de oxígeno en todo el lecho inhibe las reacciones de tipo anaeróbico.

Los balances de masa efectuados así como la información reciente disponible sobre el ciclo del azufre indican que la sulfatorreducción es una vía muy importante de degradación de la materia orgánica en sistemas horizontales (Aguirre *et al*, 2005). Se ha observado que en los humedales las bacterias sulfatorreductoras y las

metanogénicas pueden competir por el sustrato, y en presencia de sulfato y alta carga orgánica las bacterias sulfatoreductoras crecen con más éxito (Baptista *et al*, 2003). La profundidad del agua y la carga orgánica afectan la importancia relativa de las diferentes vías de degradación de la materia orgánica, y éstas a su vez afectan a los rendimientos de eliminación. En la actualidad está bastante claro que a medida que ganan importancia las vías anaeróbicas en detrimento de las anóxicas y aeróbicas la eficiencia disminuye. Por este motivo, los humedales verticales alcanzan mejores rendimientos de eliminación, ya que en estos prevalecen las vías aeróbicas.

El rendimiento de eliminación de la materia orgánica en sistemas de humedales horizontales y verticales es óptimo si están bien diseñados, construidos y explotados. Tanto para la DQO como para la DBO se alcanzan rendimientos que oscilan entre 75 y 95% produciendo efluentes con concentración de DQO menor de 60 mg/L y de DBO menor de 20 mg/L (Kadlec *et al*, 2000).

1.4.3 Nitrógeno

En las aguas residuales urbanas el nitrógeno se encuentra fundamentalmente en forma de amonio y también como nitrógeno orgánico. No suele ser habitual encontrar concentraciones significativas de nitratos y nitritos. En los humedales el principal mecanismo de eliminación de nitrógeno es de tipo microbiano y consiste en la nitrificación seguida de desnitrificación. Sin embargo, también hay otros procesos que contribuyen a la eliminación como la adsorción del amonio y la asimilación realizada por las plantas. En los humedales el ciclo del nitrógeno está acoplado al del carbono (materia orgánica) fundamentalmente a través de la desnitrificación.

La nitrificación es realizada por bacterias autótrofas aeróbicas que aprovechan el poder reductor del amonio y éste se convierte en nitrato. La nitrificación requiere de 4,6 mg de oxígeno por cada miligramo de amonio (expresado como nitrógeno). En los humedales horizontales puesto que la transferencia de oxígeno es baja y hay pocas zonas aeróbicas, la nitrificación no es destacable y el rendimiento de eliminación del amonio no supera generalmente el 30% (Kadlec *et al*, 2000).

En los humedales verticales se obtienen muy buenos rendimientos de conversión del amonio a nitrato dado el carácter aeróbico de la gran parte del lecho. En general la nitrificación es total.

La reacción de la desnitrificación permite eliminar el nitrato formado previamente por la nitrificación y convertirlo en nitrógeno gas. Esta reacción sólo ocurre en condiciones de anoxia y en presencia de materia orgánica, ya que es realizada por bacterias heterotróficas. Por esta razón los humedales verticales tienen dificultades para eliminar el nitrato formado y frecuentemente se combinan en serie seguidos de humedales horizontales. En éstos sí que hay zonas exentas de oxígeno donde puede llevarse a cabo la desnitrificación. En este caso lo único que se debe asegurar es que el humedal disponga de materia orgánica. Por ejemplo, una pequeña parte del caudal de entrada (10-20%) se puede desviar hacia el sistema horizontal. Se ha observado que en los humedales horizontales los procesos de nitrificación y desnitrificación suceden de forma acoplada, de manera que el nitrato formado rápidamente es aprovechado, generándose nitrógeno gas.

El amonio entrante en un humedal subsuperficial puede ser retenido por adsorción. Sin embargo, este es un proceso reversible y cuando cambian las condiciones que lo estabilizan, el amonio puede regresar al agua (Kadlec *et al*, 2005).

Las plantas pueden eliminar nitrógeno mediante la asimilación de amonio o nitrato. En los humedales generalmente utilizarán preferentemente amonio ya que es más abundante. El nitrógeno asimilado es incorporado a la biomasa y por tanto eliminado del agua. Al morir las partes aéreas de las plantas, durante su senescencia anual, el nitrógeno puede retornar al humedal, por ello se recomienda podar la vegetación justo antes de la senescencia. En general en aguas urbanas de tipo medio las plantas eliminan entre un 10 y un 20% del nitrógeno.

Otras vías de eliminación del nitrógeno de poca importancia en los humedales son la volatilización del amonio y la asimilación microbiana.

En un estudio realizado por Sohair *et al* (2013) en una planta depuradora de aguas residuales urbanas, se diseñaron y construyeron dos humedales operados durante tres

años. La planta consistía en un humedal de flujo subsuperficial horizontal de 654,5 m² y un humedal de flujo subsuperficial vertical de 457,6 m². La carga hidráulica para cada humedal era de 20 m³/d, mientras que la carga orgánica fue de 2,02 kg DBO/d. La concentración media de NTK, amonio, nitrito y nitrato en el agua bruta fue de 32,8, 17,2, 0,01 y 0,16 mg/L respectivamente. La eficacia media de eliminación del NTK fue del 60% para el humedal horizontal, con un valor residual de 6,5 mg/L, y del 62,5% para el humedal vertical, con un valor residual de 16 mg/L. Estos resultados muestran que el humedal vertical elimina mejor el NTK que el humedal horizontal. Esto puede atribuirse a que el humedal vertical permite una mayor oxigenación y por lo tanto, condiciones aerobias que aceleran la amonificación (transformación de amonio a nitrato). En el humedal horizontal la amonificación es más rápida en la zona superior donde las condiciones son aerobias, siendo más lenta en la zona basal con condiciones anaerobias.

Otro estudio de la República Checa realizado por Hudcová *et al* (2013) fue llevado a cabo en un humedal de flujo horizontal de 1800 m² de superficie, depurando el agua residual de una población de 326 habitantes equivalentes. Después de 18 años de funcionamiento, la eliminación de amonio fue baja, con concentraciones medias de entrada y salida de 43 y 28,5 mg/L, lo que supuso una eficacia media de eliminación del 34%. Estos resultados no sorprenden ya que son típicos para humedales horizontales debido a la falta de oxígeno en los medios filtrantes.

1.4.4 Fósforo

Igual que en los sistemas de depuración biológicos convencionales, la eliminación de fósforo en los humedales es complicada. En general no se suele eliminar más del 10-20%, y sin haber grandes diferencias entre sistemas horizontales y verticales.

Los mecanismos de eliminación del fósforo pueden ser de tipo biótico y abiótico. Los bióticos incluyen la asimilación por parte de las plantas y los microorganismos. Los abióticos abarcan fundamentalmente la adsorción por el medio granular. En muchos estudios se ha observado que después de la puesta en marcha de humedales se obtiene una buena eficiencia de eliminación del fósforo para después reducirse

rápidamente en poco tiempo. Esto es debido a que el medio granular limpio tiene capacidad de adsorción, pero esta se va perdiendo rápidamente.

Se han realizado grandes esfuerzos para desarrollar medios granulares con alta capacidad para retener fósforo. No obstante, ésta se acaba perdiendo y el medio se debe reemplazar. En la actualidad parece que la mejor manera de eliminar el fósforo es incorporando en los sistemas de humedales procesos de precipitación, por ejemplo por adición de sales de aluminio (Arias y Brix, 2005). En los humedales la utilización de sales de hierro para la precipitación puede dar lugar a sulfuro de hierro que da color negro al agua.

En el estudio realizado por Sohair *et al* (2013) en Egipto, comentado en el apartado anterior, se vio que el humedal vertical fue más efectivo en la eliminación de fósforo que el humedal horizontal. Las tasas de eliminación fueron del 68% para el humedal vertical y del 63% para el humedal horizontal, siendo la concentración media de entrada de 3,2 mg/L. El papel de la vegetación y el oxígeno es más importante en el humedal vertical que en el horizontal a la hora de eliminar fósforo.

En la Guía Danesa para la construcción de humedales verticales (Brix & Arias 2005), se indica que la eliminación de fósforo en estos humedales es típicamente baja, en torno a un 20-30%. Para mayores eliminaciones proponen la utilización de precipitación química con policloruro de aluminio.

1.4.5 Patógenos

De cara a garantizar buenas condiciones sanitarias, especialmente si los efluentes se van a reutilizar, es importante eliminar o reducir la concentración de microorganismos fecales.

La eliminación de microorganismos es un proceso de gran complejidad ya que depende de factores como la filtración, la adsorción y la depredación (Kadlec *et al*, 2000). Se ha observado que tanto en sistemas verticales como horizontales la eliminación es dependiente del tiempo de permanencia y del medio granular. Cuanto menor es el diámetro del medio granular, mayor es el nivel de eliminación obtenido (García *et al*, 2003).

Para evaluar la eficiencia de eliminación de los patógenos se suele estudiar la eliminación de microorganismos indicadores de la contaminación fecal, como son por ejemplo los coliformes fecales. No obstante, la mejora de las técnicas microbiológicas induce a pensar que en poco tiempo se dispondrá de datos de patógenos propiamente. El grado de eliminación obtenido en sistemas horizontales y verticales es similar y oscila entre 1 y 2 unidades logarítmicas/100 mL aproximadamente para todos los indicadores (Ribera *et al*, 1995; Ottová *et al*, 1997). Este nivel de eliminación no suele ser generalmente suficiente para producir efluentes aptos para el riego agrícola por ejemplo. En estas circunstancias es recomendable dotar al sistema de humedales de lagunas o humedales de flujo superficial que favorecen la desinfección. También se puede clorar el efluente. Debe quedar claro que si se quiere obtener un efluente de buena calidad sanitaria un sistema de humedales construidos no será suficiente. Por lo que, se tendrá que disponer de un sistema de desinfección.

1.4.6 Otros contaminantes

Cada vez hay más interés por contaminantes emergentes diferentes de los que normalmente se han considerado en la tecnología de la depuración de aguas. Dentro de estos contaminantes se incluyen, tensoactivos, productos farmacéuticos, productos de uso personal y de limpieza, y microorganismos como *Cryptosporidium*.

Los productos farmacéuticos y de higiene y cuidado personal (PPCPs) en los medios acuáticos están siendo objeto de preocupación en los últimos tiempos. El uso de humedales para la eliminación de contaminantes convencionales está bien documentado. Sin embargo, los estudios científicos disponibles en sistemas de depuración con plantas, como los humedales, son aún muy limitados (Zhang *et al*, 2014). La eliminación de estos productos en humedales construidos incluye a menudo una serie de diversos y complejos procesos físicos, químicos y biológicos, que pueden verse afectados por los parámetros operacionales y de diseño en el tratamiento. Estos procesos son filtración, adsorción, absorción por las raíces, translocación a los tallos, fotodegradación, degradación microbiana, precipitación y sedimentación. Además, estos productos son difíciles de biodegradar, son persistentes en los sistemas ambientales y no se conoce el efecto que pueden provocar sobre la salud humana y la

de los ecosistemas. Los humedales de flujo horizontal se han empleado más frecuentemente como sistemas de tratamiento secundario para la eliminación de compuesto farmacéuticos, aunque los humedales verticales y los sistemas híbridos han mostrado buenas eficacias de eliminación de estos contaminantes, similares a los rendimientos obtenidos en plantas de tratamiento de aguas más convencionales. Esto se atribuye a la coexistencia de varios microambientes con condiciones físico-químicas diferentes presentes en los humedales construidos, permitiendo tanto reacciones metabólicas aerobias como anaerobias, mientras que los sistemas más homogéneos inducen menores vías de degradación (Hijosa-Valsero *et al.*, 2010; Ávila *et al.*, 2010). Por lo tanto, la tecnología de humedales construidos para este uso es prometedora.

A modo de ejemplo, la fotodegradación parece ser el método más efectivo para eliminar el diclofenaco y triclosan; la biodegradación para el naproxeno y el ibuprofeno, y la asimilación por las plantas para la carbamacepina, ácido clofíbrico (herbicida) y cafeína, obteniéndose eficacias de eliminación que van desde el 25% para la carbamacepina a casi el 100% para el naproxeno, cafeína y triclosan (Zhang *et al.*, 2013; Matamoros *et al.*, 2012).

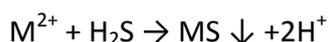
1.5 Metales pesados

Los metales pesados normalmente no son el objetivo del tratamiento de aguas residuales urbanas, por lo que hay muy poca información sobre la eliminación y el destino de los metales pesados en estos sistemas de tratamiento (Vymazal *et al.*, 2010).

Hay varios sistemas para la eliminación de los metales pesados en las aguas residuales. Algunos están basados en las más modernas tecnologías, pero tienen un alto coste energético y de mantenimiento. Por el contrario, otros como los humedales, aprovechan los mecanismos naturales de eliminación de estos contaminantes, siendo más baratos de operar y mantener. Dentro de las tecnologías naturales, los humedales construidos se presentan como una gran promesa en la biorremediación de aguas residuales (Calijuri *et al.*, 2010).

El pH y el potencial redox del conjunto aguas residuales-sedimentos son los principales factores responsables de la movilidad de los elementos traza, entre ellos los metales

pesados (DeLaune *et al.*, 1998; Koretsky *et al.* 2008). Sin embargo, en la mayoría de las aguas residuales urbanas, el pH suele estar en valores cercanos a la neutralidad, con lo que el potencial redox cobra mayor importancia en lo que a movilidad de metales pesados se refiere en este tipo de aguas. Bajo condiciones aeróbicas, el proceso más importante que afecta a la acumulación de metales pesados es la precipitación de hidróxidos de Fe y Mn (Singer & Stumm 1970). Los procesos más importantes en la acumulación y la movilización de metales pesados bajo condiciones anóxicas y/o anaerobias son la formación de sulfuro de hidrógeno vía sulfato reducción y la disolución de hidróxidos de Fe y Mn (Khalid *et al.* 1978; Green *et al.* 2003; De Volder *et al.* 2003; Mansfeldt 2004). La mayoría de los metales pesados reaccionan con sulfuro de hidrógeno para formar sulfuros metálicos altamente insolubles (Krauskopf 1956; Stumm & Morgan 1981; Kosolapov *et al.* 2004):



donde M^{2+} representa un ión metálico divalente como el Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} o Zn^{2+} . Estos componentes son muy estables e insolubles bajo condiciones anaeróbicas. Sin embargo, bajo condiciones oxidantes los sulfuros se disuelven y liberan el metal (Vymazal *et al.*, 2010). Muchas veces, estos sulfuros metálicos confieren un color negro característico a las aguas residuales y a sus sedimentos.

La sedimentación fue reconocida durante mucho tiempo como el principal proceso implicado en la eliminación de metales pesados de las aguas residuales en los humedales artificiales. Sin embargo, no es sólo un simple proceso físico, y deben tener lugar primero otros procesos como la precipitación y la co-precipitación (Yao & Gao 2007).

Uno de los objetivos del presente estudio es analizar la capacidad de eliminación de metales pesados de un sistema combinado digestor anaerobio-humedal construido durante el tratamiento de aguas residuales urbanas. A lo largo del sistema de depuración varían en especial las concentraciones de los diferentes metales pesados, y el potencial redox, junto con otras características del agua residual y los lodos acumulados. Se analiza el comportamiento de diversos metales pesados en cada una de las unidades, se evalúa la eficiencia de retención o eliminación de los mismos, y se

compara con los resultados obtenidos para otras configuraciones de humedales construidos referenciados en la bibliografía.

1.6 Emisión de gases con efecto invernadero en humedales construidos.

El dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4) y el óxido nitroso (N_2O) son gases importantes por su contribución al efecto invernadero (Teiter & Mander, 2005; García *et al.*, 2007). Los humedales artificiales pueden emitir cantidades variables de estos gases. Mientras la mineralización de la materia orgánica a CO_2 es el objetivo de los tratamientos de depuración de aguas residuales, las emisiones de CH_4 y N_2O deben ser evitadas por su alto potencial de efecto invernadero. Tanto el CH_4 como el N_2O tienen tiempos de vida de 8 a 120 años, y sus potenciales relativos de calentamiento equivalen a 23 y 296 veces el del CO_2 en un horizonte de 100 años, respectivamente. La emisión neta de gases es la diferencia entre la producción de gas y las tasas de consumo que dependen de los parámetros de diseño y operación de los humedales artificiales.

En un principio, el escaso o nulo consumo energético y la fijación de una parte de la carga orgánica permiten presuponer un balance muy positivo en relación con la prevención de la emisión de gases de efecto invernadero. Sin embargo, la tendencia a la explotación al máximo de la capacidad depurativa de los humedales, mediante la aplicación de cada vez mayores velocidades de carga orgánica, pueden llevar a que en los mismos predominen el ambiente y los procesos de tipo anaerobio, que no serían compensados por el efecto oxigenante y depurador de la vegetación. De esta forma, en determinadas condiciones, pueden resultar importantes emisiones de metano, lo que modificaría el balance ambiental de estas tecnologías.

1.6.1 Emisiones de gases de efecto invernadero en humedales

Desde un punto de vista muy simplificado, podemos afirmar que un humedal construido de flujo horizontal combina un medio anaerobio, situado principalmente en la parte honda del humedal, y un medio aerobio en las proximidades de la superficie del agua o en el contorno de las raíces de las plantas. Dos factores, como son la

velocidad de carga orgánica (variable operacional) y la profundidad de la lámina de agua (variable de diseño o constructiva) determinan de forma principal el papel relativo de estos dos tipos de ambientes y por tanto los mecanismos de eliminación (García *et al.*, 2004) y la eficiencia depuradora del humedal.

En los humedales de tipo natural con plantas vasculares, el flujo total de CH₄ y otros gases (CO₂) emitido a la atmósfera se debe a tres tipos de procesos: difusión y ebullición de gases desde los sedimentos, y transporte interno a través de las plantas (Brix *et al.*, 2001). Este último proceso puede alcanzar el 70% de las emisiones de metano en humedales naturales. Por otro lado, también se detectó la oxidación microbiana del metano (van der Nat & Middelburg, 1998), lo que viene a complicar la descripción de este fenómeno. Estos mismos procesos podrían ocurrir en los humedales que tratan aguas residuales, pero la importancia relativa de cada uno de ellos puede variar mucho en relación con lo que ocurre en los humedales naturales (García *et al.*, 2007).

Las emisiones de metano medidas varían fuertemente de uno a otro caso, siendo frecuentes valores promedio que van desde 0 hasta 300 mg CH₄/m²·d. Estas emisiones serían similares a las de otras muchas áreas naturales (Johansson *et al.*, 2004), pero pueden registrarse casos con emisiones muy superiores. Según la revisión bibliográfica realizada por Mander *et al.* (2014), en los 158 artículos revisados, se muestra que las emisiones de CO₂ son significativamente menores en humedales de flujo libre o superficial (FHS) que en los humedales de flujo subsuperficial (valores medios desde 95,8 a 137,0 mg/m²·d, respectivamente). En los humedales de flujo vertical, las emisiones de metano fueron significativamente menores que en los de flujo horizontal (valores medios de 3,0, 6,4, y 4,0 mg/m²·d, respectivamente). No se encontraron diferencias significativas en las emisiones de N₂O en varios tipos de humedales artificiales (valores medios para FHS, FV y FHSS: 0,09, 0,12 y 0,13 mg/m²·d, respectivamente). El mayor valor de factor de emisión (EF) para el metano ((CH₄-C/TOC_{influyente})*100) se encontró para los humedales FHS (media 18%), seguido de los humedales FHSS (3,8%) y humedales FV (1,28%). Los valores medios para el EF de N₂O

$((N_2O-N/TN_{influyente}) * 100)$ diferían significativamente en los tres tipos de humedales construidos: 0,34% para los FHSS, 0,11% para los FHS, y 0,018% para los FV.

También encontraron una correlación significativa entre el carbono orgánico total de entrada (TOC_{in}) y las emisiones de metano, y entre el nitrógeno total de entrada (TN_{in}) y las emisiones de N_2O para todos los tipos de humedales estudiados.

Los sistemas híbridos de humedales (combinaciones de FV, FHSS y FHS) son beneficiosos desde el punto de vista tanto de la purificación del agua como de la minimización de los gases de efecto invernadero. Así mismo, la alimentación intermitente en los humedales FV y la siega de los macrófitos en los humedales FHSS y FHS pueden mitigar las emisiones de estos gases.

1.6.2 Metodologías utilizadas para la captación y medición de gases de efecto invernadero

A la hora de medir las emisiones de gases de efecto invernadero en los humedales, dos parecen ser los métodos más utilizados por la comunidad científica: las cámaras (estáticas o cerradas y abiertas o dinámicas) y las torres de covarianza de Eddy (EC). Las cámaras pueden ser abiertas o cerradas, y ambas tienen sus ventajas e inconvenientes. Las cámaras abiertas pueden ser usadas para largos periodos de tiempo, pero requieren un movimiento de aire controlado a través de la cámara para mantener la temperatura dentro del rango ambiental (Drake & Read, 1981; Streever *et al.*, 1998). Las cámaras cerradas son simples, no mecánicas, pero sólo pueden permanecer en el lugar de la medición un corto periodo de tiempo, debido al incremento de la temperatura dentro de la cámara, que puede alterar los procesos naturales del ecosistema (Streever *et al.*, 1998).

1.6.2.1 Método de la cámara cerrada o estática

El método de cámara estática (cerrada) es un sistema que se usa generalmente para determinar el flujo de gases desde los humedales a la atmósfera. Es el método más usado comúnmente para medir el intercambio gaseoso entre el suelo y la atmósfera. Debido a su bajo coste y simplicidad de aplicación, se usa ampliamente en varios ecosistemas, incluidos los humedales, especialmente en áreas donde no hay

posibilidad de conexión eléctrica. Las medidas del flujo se pueden tomar muchas veces durante el año para estimar el flujo estacional o anual. Las cámaras pueden variar en dimensiones y características según los autores. Por ejemplo, las cámaras utilizadas por Yu, Hiscox & DeLaune (2013) están construidas en plástico acrílico transparente de 0,64 cm de grosor, con una base de 25 x 25 x 15 cm. La base se sitúa unos 10 cm enterrada bajo el suelo, utilizando el agua para sellar la cámara. Hay cámaras con cubiertas que se pueden levantar fácilmente, y de este modo no se tiene porqué mover la base, evitando que las burbujas de gas del suelo desvirtúen la atmósfera confinada. Como puerto tomamuestras se usa un septum de goma, y se añade un termómetro para medir la temperatura dentro de la cámara. Este método es adecuado para medir flujos de gases para cortos periodos de medición. Se debe mezclar el gas para que no haya gradientes de concentración, para lo que se usa un pequeño ventilador.

La toma de muestras se realiza en una jeringuilla de plástico de 15 mL con una aguja hipodérmica de acero inoxidable, cada 0, 10, 20 y 30 minutos (o un intervalo de tiempo adecuado para tener una tendencia lineal en la concentración de gas a medir) después de colocar la cubierta de la cámara. Se inyectan 15 mL de la muestra en un Vacutainer, que es un tubo específico para almacenar la muestra de gas. La sobrepresión creada asegura que los gases atmosféricos no contaminarán la muestra de gases. Después, se sella el septum de goma con un aislante de silicona. Las concentraciones de CO₂, CH₄ y/o N₂O se analizan posteriormente en un cromatógrafo de gases (GC), lo que permite el cálculo de la emisión de gases desde la superficie del suelo. Es conveniente realizar réplicas en cada punto de muestreo del humedal.

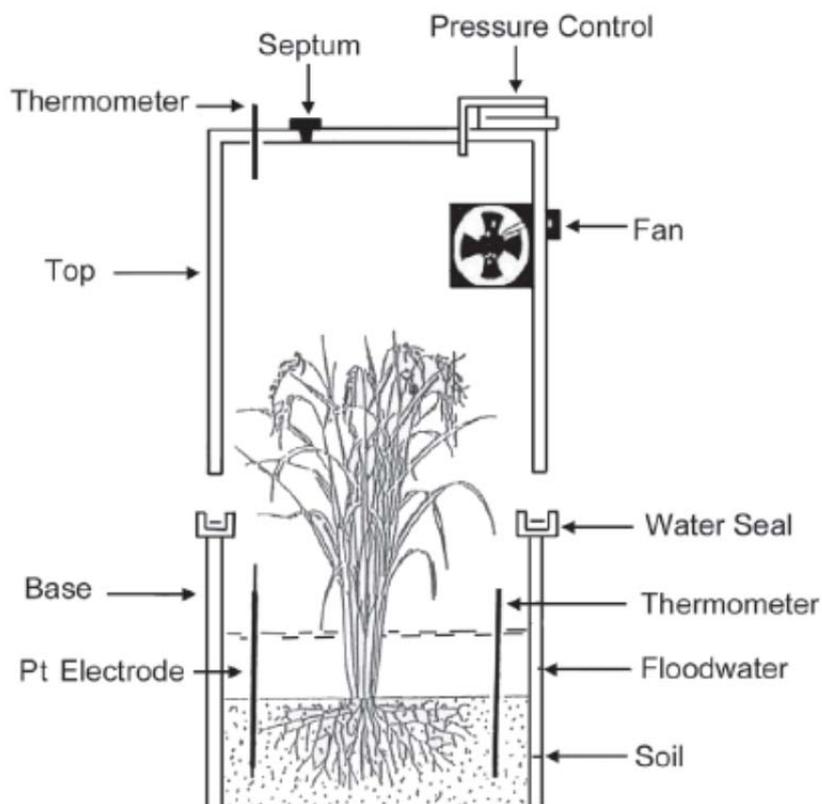


Figura 1-15: Cámara estática (cerrada) para el muestreo de gases. Tomada de Yu, Hiscox & DeLaune (2013).

En otro estudio realizado por Uggetti *et al.* (2012) en el que se midieron las emisiones de gases de efecto invernadero en humedales de tratamiento de fangos, se utilizó la técnica de las cámaras cerradas. En este caso, las cámaras eran de PVC, con un diámetro de 50 cm, altura de 80 y un volumen de 130 L aproximadamente. Las muestras fueron cogidas en el mes de julio, entre las 10 am y las 2 pm. La toma de muestras se realizó a través de un septum de goma usando jeringuillas de polipropileno (30 mL), junto con un termómetro que medía la temperatura y un ventilador para asegurar la mezcla de gases en el interior de la cámara. Además, se colocó un tubo fino (diámetro interno de 0,3 cm) en el septum para prevenir el desarrollo de subpresión en la cámara durante el muestreo (figura 1-16).

Las cámaras se enterraron 10 cm por debajo del lodo para asegurar el aislamiento, y se quitó la tapa durante todo el periodo del experimento para prevenir las perturbaciones en el lodo y la vegetación. Sólo se colocó la tapa durante el muestreo.

Los ventiladores funcionaron todo el tiempo. Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases (GC) con un detector de ionización de llama (FID) para el CH_4 y con un detector de captura de electrones (ECD) para el N_2O . El flujo de gases se calculó a partir del incremento lineal de la concentración de gas frente al tiempo. Las tasas de emisión se calcularon dividiendo la pendiente de la concentración frente al tiempo entre la superficie de la cámara.

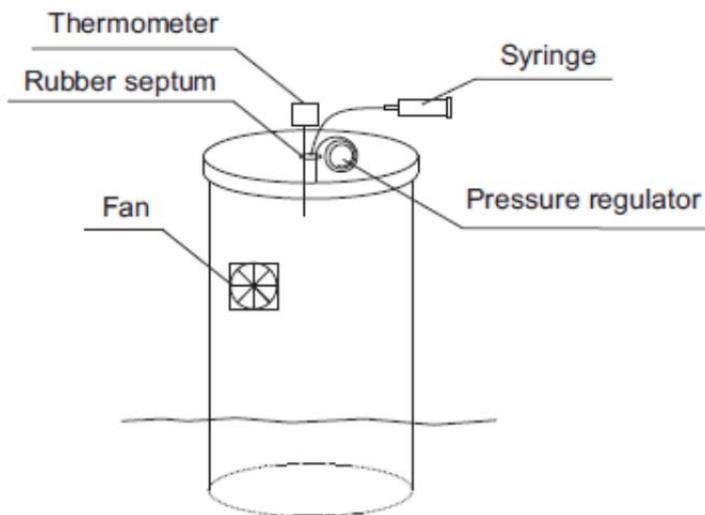


Figura 1-16: Muestreador de gases utilizado por Uggetti et al (2012).

J. J.M. de Klein & A. K. van der Werf (2012) midieron las emisiones de CH_4 y N_2O en un humedal de flujo superficial. Para ello, las mediciones fueron realizadas in situ mediante una cámara cilíndrica cerrada (30 cm de diámetro) situada en el sedimento del humedal (figura 1-17).

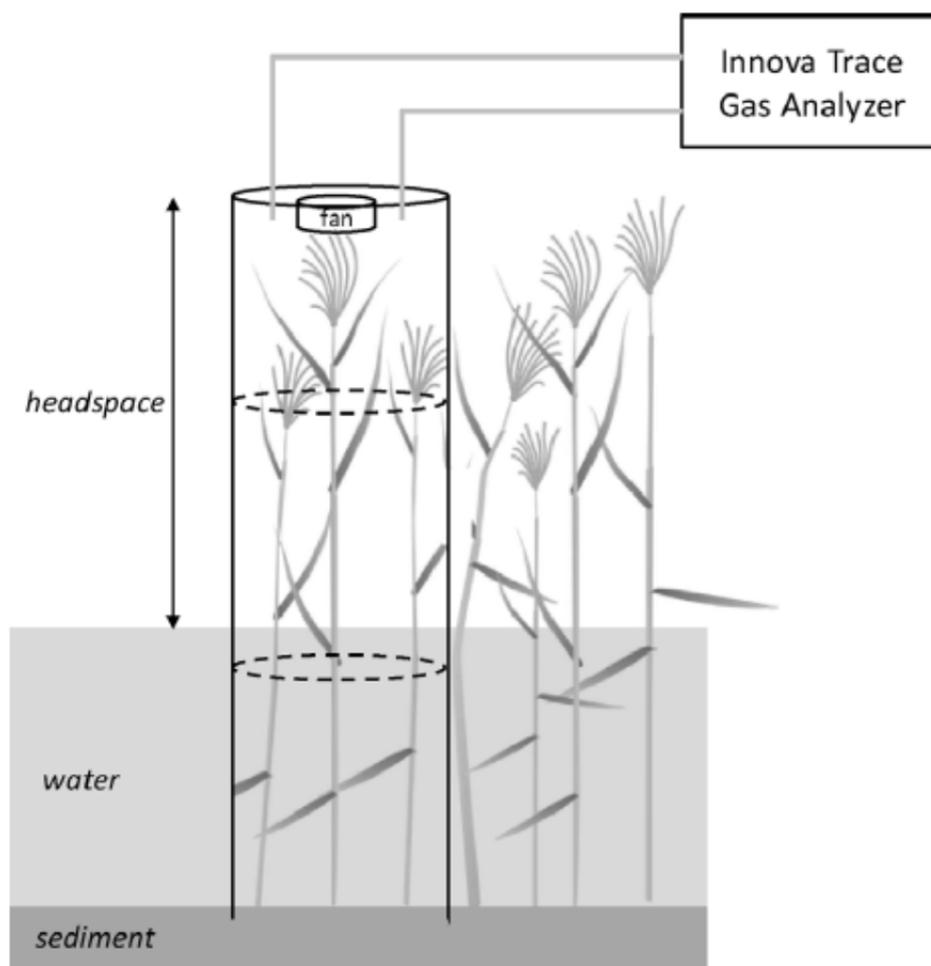


Figura 1-17: Configuración del experimento para la captura de gases de efecto invernadero llevada a cabo por J. J.M. de Klein & A. K. van der Werf (2013) en un humedal de flujo superficial.

En cuanto a las emisiones, encontraron que las emisiones de metano variaban significativamente no sólo de forma estacional, sino también entre el día y la noche. Así mismo, las emisiones mostraban una clara relación con la temperatura y la densidad de la vegetación. Los valores medios de emisión de CH_4 variaron entre 7,8 a $15\text{ }^\circ\text{C}$ y $24,5\text{ mg CH}_4/\text{m}^2\cdot\text{h}$ a $24\text{ }^\circ\text{C}$.

1.6.2.2 Método de las cámaras abiertas o dinámicas

Stefanik & Mitsch (2013) midieron la productividad primaria de hierba, la respiración y las emisiones de metano en una laguna artificial de 18 años en Ohio Central, utilizando cámaras abiertas dinámicas por donde pasaba un flujo continuo (cámara automática continua, CAC) durante el curso de la estación de crecimiento. Se crearon dos

humedales experimentales para examinar las emisiones de metano y el metabolismo de las comunidades de macrófitas dominantes. Cada cámara consistía en bolsas de plástico selladas sobre un marco de PVC asentado en una base de madera y plexi-glass. La base de las cámaras cubría una superficie de 0,5 m² de suelo y se enterraron 10 cm bajo la superficie. Cada cámara tenía una tubería de entrada cerca de la base y otra tubería de salida desde la parte alta de la cámara. Se colocaron puertos de muestreo ambas tuberías, la de entrada y la de salida. El ventilador se usó para forzar el flujo de aire a través de la cámara (figura 1-18). El flujo de aire se mantuvo lo más bajo posible para evitar los cambios en las concentraciones de gases desde la entrada a la salida.

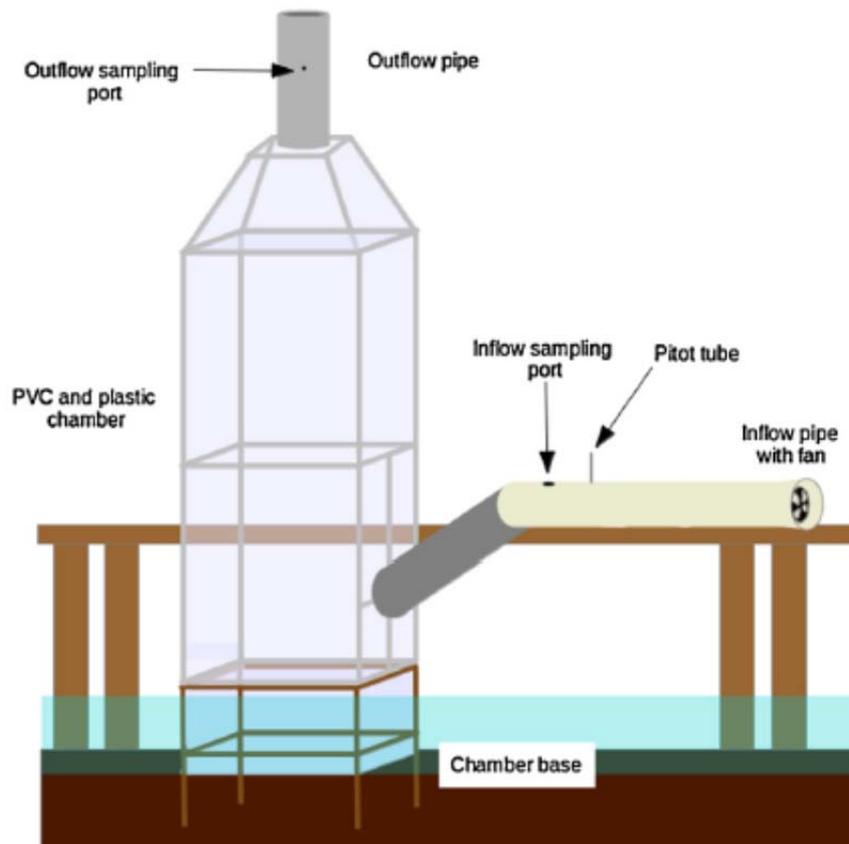


Figura 1-18: Diagrama de la instalación de la cámara. Consiste en una base enterrada 10 cm en el suelo, un marco de PVC, cobertura de plástico, tubería de entrada y de salida. La cámara alta asciende a 2,6 m incluyendo la base. La cámara pequeña mide 1,6 m incluyendo la base. La tubería de entrada tiene un ventilador con varias velocidades que fuerza al aire a atravesar la cámara, junto a un tubo de Pitot que mide la velocidad del aire, y un puerto de muestreo. La tubería de entrada está conectada cerca del fondo de la cámara. El aire se fuerza a que atravesase la cámara y salga por la tubería de salida en la parte alta de la cámara, donde se coloca un segundo puerto de muestreo.

Las emisiones de metano para 2010 y 2011 fueron 10,8 mg CH₄/m²·h (min=-4,22 y max=49,94 mg CH₄/m²·h) y 15,0 mg CH₄/m²·h (min=-4,12 y max=70,93 mg CH₄/m²·h) (figura 1-19).

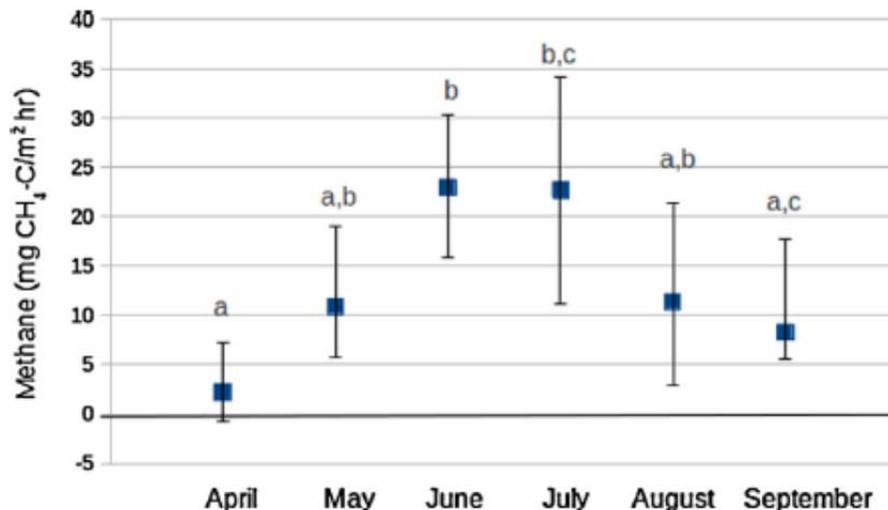


Figura 1-19: Emisiones medias mensuales de metano de las 5 comunidades vegetales. Abril fue estadísticamente diferente a junio ($p < 0,001$) y julio ($p = 0,001$), mientras que septiembre fue estadísticamente diferente a junio ($p = 0,004$). Las barras de error representan el primer y tercer cuartil de los datos de cada mes.

Encontraron que la profundidad del agua y la temperatura del suelo producían diferencias significativas en las emisiones de metano.

1.6.2.3 Método de la covarianza de Eddy

Yu *et al.* (2013) describen los métodos más utilizados para medir las emisiones de gases de efecto invernadero en humedales, entre los cuales se encuentra el método de la covarianza de Eddy (EC). Esta técnica se utiliza más comúnmente para medir flujos de vapor de agua y CO₂, y existen medidas standard y paquetes disponibles para estos gases. La técnica es ampliamente utilizada en micrometeorología en muchas superficies (Baldocchi, 2003). Más recientemente, debido al desarrollo de nuevos sensores disponibles comercialmente, el metano y otros GHG (Greenhouse Gases) se miden vía covarianza de Eddy (Hargreaves *et al.*, 2001; Rinne *et al.*, 2007). Este método requiere una detallada comprensión de la turbulencia atmosférica y de una variedad de correcciones específicas para conseguir flujos precisos (Foken, 2008).

Existen muchas técnicas para medir las concentraciones de gases y muchos investigadores desarrollan o adaptan los métodos a su investigación.

Cálculo del flujo

El cálculo actual del flujo se debería hacer después de que la campaña de medidas está completada. El cálculo requiere varios pasos. Algunos grupos de investigación han publicado diferente software para el cálculo de los flujos.

Limitaciones

Mientras que el método de la covarianza de Eddy se utiliza ampliamente y es una técnica aceptada, hay algunas limitaciones del proceso que el principiante debe tener en cuenta. Primero, sólo es fiable bajo ciertas condiciones (Baldocchi, 2003), tales como que las condiciones atmosféricas deben ser constantes (viento, temperatura, humedad) y la vegetación subyacente sea homogénea y se sitúe en un terreno plano y de gran distancia en la dirección del viento. Segundo, hay un potencial de errores sistemáticos en el cierre del balance de energía (Twine *et al.*, 2000) y la posibilidad de subestimar los flujos nocturnos en las velocidades del viento (Baldocchi, 2003; Twine *et al.*, 2000), aunque algunos estudios más recientes han mostrado un gran acuerdo entre el método de covarianza de Eddy y las medidas en cámaras fijas respecto a los periodos nocturnos (Law *et al.*, 2001).

Otro estudio realizado por Yu L., *et al* (2013) comparó las diferentes técnicas para medir el flujo de metano, buscando la evaluación independiente y la fiabilidad de las mismas. Compararon la tradicional cámara estática manual (MSC), la cámara automática continua (CAC) y la covarianza de Eddy (EC) en un humedal alpino. Encontraron grandes similitudes entre los tres métodos en los patrones de flujo estacional de metano, pero los patrones diurnos de los métodos CAC y EC diferían. Mientras que la variación diurna del flujo de metano del método CAC estaba positivamente correlacionada con la temperatura del suelo, la variación diurna del método EC estaba estrechamente relacionada con la radiación solar y los flujos netos de CO₂ durante el día, pero se correlacionaba con la temperatura del suelo durante la

noche. El método MSC mostró un 25,3% y 7,6% más flujo de metano que los métodos CAC y EC cuando se medían entre las 09:00 y las 12:00 h respectivamente.

1.7 Bibliografía

Aguirre, P., Ojeda, E., García, J., Barragán, J., y Mujeriego., R. (2005). Effect of water depth on the removal of organic matter in horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Journal of Environmental Science Health*. 40, 1457-1466.

Agustina T.E., Ang H.M., Pareek V.K. (2006). Treatment of winery wastewater using a photocatalytic/photolytic reactor. *Chemical Engineering Journal*. 135, (1–2), 151–156.

Álvarez, J.A., Armstrong, E., Gómez, M., Soto, M. (2008a). Anaerobic treatment of low strength municipal wastewater by a two-stage pilot plant under psychrophilic conditions. *Bioresource Technology* 99 (15), 7051–7062.

Álvarez, J.A., Ruíz, I., Soto, M. (2008b). Anaerobic digesters as a pretreatment for constructed wetlands. *Ecol. Eng.* 33, 54–67.

Álvarez, J.A., Zapico, C.A., Gómez, M., Presas, J. and Soto, M. (2003). Anaerobic Hydrolysis of a Municipal Wastewater in a Pilot Scale Digester. *Water Science and Technology* 47(12), 223-230.

Álvarez, J.A., Ruíz I., Soto M. (2008). Anaerobic digesters as a pretreatment for constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 33: 54-67.

Arias, C.A. y Brix, H. (2005). Phosphorus removal in constructed wetlands: can suitable alternative media be identified? *Water Science and Technology* 51 (9), 275-282.

Artiga P., Carballa M., Garrido J.M. and Méndez R. (2007). Treatment of winery wastewaters in a membrane submerged bioreactor. *Water Science and Technology*, 56: 63-69.

Artiga, P., Ficara, E., Malpei, F., Garrido, J.M., Méndez, R. (2005). Treatment of two industrial wastewaters in a submerged membrane bioreactor. *Desalination*, 179: 161-169.

- Ávila, C., Pedescoll, A., Matamoros, V., Bayona, J.M., García, J. (2010). Capacity of a horizontal subsurface flow constructed wetland system for the removal of emerging pollutants: an injection experiment. *Chemosphere* 81, 1137-1142.
- Baldocchi, D.D. (2003). Assessing the eddy covariance technique for evaluating carbon dioxide exchange rates of ecosystems: Past, present and future. *Global Change Biology*. 9:479–492, doi:10.1046/j.1365-2486.2003.00629.x.
- Baptista, J.D.C., Donnelly, T., Rayne, D., Davenport., R.J. (2003). Microbial mechanisms of carbon removal in subsurface flow wetlands. *Water Science and Technology* 48 (5), 127-134.
- Barros, P., Ruiz, I., Soto, M., (2008). Performance of an anaerobic digester–wetland system for a small community. *Ecological Engineering* 33, 142–149.
- Bécares, E. (2004). Función de la vegetación y procesos de diseño de humedales construidos de flujo subsuperficial horizontal y flujo superficial”. En: *Nuevos Criterios para el Diseño y Operación de Humedales Construidos*. García, J., Morató, J. y Bayona, J.M Editores, CPET-Centro de Publicaciones del Campus Nord, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, pp 51-62.
- Beringer, J., Hutley, L.B., Tapper, N.J., Cernusak, L.A. (2007). Savanna fires and their impact on net ecosystem productivity in North Australia. *Global Change Biology* 13 (5), 990–1004.
- Beringer, J., Hacker, J., Hutley, L.B., Leuning, R., Arndt, S.K., Amiri, R., Bannehr, L., Cernusak, L.A., Grover, S., Hensley, C., Hocking, D., Isaac, P., Jamali, H., Kanniah, K., Livesley, S., Neiningner, B., U, K.T.P., Sea, W., Straten, W., Tapper, N., Weinmann, R., Wood, S., Zegelin, S. (2011). Special-savanna patterns of energy and carbon integrated across the landscape. *Bulletin of the American Meteorological Society*. 92 (11), 1467.
- Brito, A. G., Melo, L. F. (1997). A simplified analysis of reaction and mass transfer in UASB and EGSB reactors. *Environmental Technology* 18, 35-44.

- Brix, H. (1990). Gas exchange through the soil-atmosphere interphase and through dead culms of *Phragmites australis* in a constructed reed bed receiving domestic sewage. *Water Research* 24, 259-266.
- Brix, H., Arias, C.A. (2005). The use of vertical flow constructed wetlands for on-site treatment of domestic wastewater: New Danish guidelines. *Ecological Engineering* 25, 491–500.
- Brix, H., Sorrell, B.K., Lorenzen, B. (2001). Are *Phragmites*-dominated wetlands a net source or net sink of greenhouse gases? *Aquatic Botany* 69, 313-324.
- Calijuri, M.L., da Fonseca Santiago, A., Fernandes Moreira Neto, R., de Castro Carvalho, I. (2010). Evaluation of the Ability of a Natural Wetland to Remove Heavy Metals Generated by Runways and Other Paved Areas from an Airport Complex in Brazil. *Water Air Soil Pollution*, DOI 10,1007/s11270-010-0709-1.
- Chernicharo, C. A. L. & Machado, R. M. G. (1998). Feasibility of the UASB/AF system for domestic sewage treatment in developing countries. *Water Science and Technology* 38, 325-332.
- Crites, R. y Tchobanoglous, G. (1998). *Small and Decentralized Wastewater Management Systems*. McGrawHill, New York, 1084 pp.
- de Klein, J.J.M., van der Werf, A.K. (2013). Balancing carbon sequestration and GHG emissions in a constructed wetland. *Ecological Engineering* (in press).
- DeLaune RD, Patrick WH Jr, Guo T (1998). The redox-pH chemistry of chromium in water and sediment. In: Allen HE, Garrison AW, Luther GW (eds) *Metals in surface waters*. Sleeping Bear Press Inc., Chelsea, pp 241–255.
- De Volder, P.S., Brown, S.L., Hesterberg, D., Pandya, K. (2003). Metal bioavailability and speciation in a wetland tailings repository amended with biosolids compost, wood ash and sulfate. *Journal of Environmental Quality* 32, 851–864.
- Directiva 91/271/CEE del Consejo, de 21 de mayo de 1991, relativa al tratamiento de las aguas residuales urbanas.

Directiva 76/464/CEE del consejo, de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la comunidad.

Drake, B.G., Read, M. (1981). Carbon dioxide assimilation, photosynthetic efficiency and respiration of a Chesapeake Bay salt marsh. *Journal of Ecology* 69, 405–423.

Fernández-Polanco, F., García, P. (1993). Tecnología anaerobia: características y criterios de selección. V Seminario de Depuración de Aguas Residuales. Valladolid, 26-28 de mayo.

Flanzy, C. *et al.* (2003). *Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos*. 2ª Edición. AMV Ediciones y Mundi-Prensa Ediciones.

Foken, T. (2008). *Micrometeorology*. Springer-Verlag, Berlin.

Foresti, E. (2001). Perspectives on anaerobic treatment in developing countries. *Water Science and Technology* 44 (8), 141–148.

García, J., Aguirre, P., Mujeriego, R., Huang, Y., Ortiz, L. y Bayona., J.M. (2004). Initial contaminant removal performance factors in horizontal flow reed beds used for treating urban wastewater. *Water Research* 38, 1669-1678.

García, J.; Capel, V., Castro, A., Ruíz, I. and Soto, M. (2007). Anaerobic biodegradation tests and gas emissions from subsurface flow constructed wetlands. *Bioresource Technology* 98, 3044–3052.

García, J., Corzo, A. (2008). *Depuración con humedales construidos. Guía práctica de diseño, construcción y explotación de sistemas de humedales de flujo subsuperficial*. Universitat Politècnica de Catalunya. <http://upcommons.upc.edu/e-prints/handle/2117/649>.

García, J., Ojeda, E., Sales, E., Chico, F., Píriz, T., Aguirre, P., Mujeriego, R. (2003). Spatial variations of temperature, redox potential, and contaminants in horizontal flow reed beds. *Ecological Engineering* 21, 129-142.

- García, J, Vivar J., Aromir M. y Mujeriego R. (2003). Role of hydraulic retention time and granular médium in microbial removal of indicator in tertiary treatment reed beds. *Water Research* 37, 2645-2653.
- Gimeno O, Rivas FJ, Beltrán FJ, Carbajo M. (2007). Photocatalytic ozonation of winery wastewaters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (24), 9944-50.
- Goodwin, J. A. S., Wase, D. A. J., Forster, C. F. (1992). Pre-granulated seeds for UASB reactors: how necessary are they? *Bioresource Technology* 41, 71-79.
- Green, C.H., Heil, D.M., Cardon, G.E., Butters, G.L., Kelly, E.F. (2003). Solubilization of manganese and trace metals in soils affected by acid mine runoff. *Journal of Environmental Quality* 32, 1323–1334.
- Guiot, S.R.; Van den Berg, L., (1985). Performance of an upflow anaerobic reactor combining a sludge blanket and a filter treating sugar waste. *Biotechnology and Bioengineering* 27, 800-806.
- Hargreaves, K.J., D. Fowler, C.E.R. Pitcairn, and M. Aurela. (2001). Annual methane emission from Finnish mires estimated from eddy covariance campaign measurements. *Theoretical and Applied Climatology* 70, 203–213, doi:10.1007/s007040170015.
- Hijosa-Valsero, M., Matamoros, V., Martín-Villacorta, J., Bécares, E., Bayona, J.M. (2010). Assessment of full-scale natural systems for the removal of PPCPs from wastewater in small communities. *Water Research* 44, 1429-1439.
- Holler, S. (2003). Decentralised infrastructure saves system costs, produces biogas energy. *Water & Wastewater International* 18, 28-29.
- Hudcová, T., Vymazal, J., Dunajský, M.K. (2013). Reconstruction of a constructed wetland with horizontal subsurface flow after 18 years of operation. *Water, Science and Technology* 68,5, 1195-1202.

- Hulshoff Pol, L., Lettinga, G. (1988). "Diseño de reactores UASB" en Actas del IV Seminario de Depuración Anaerobia de Aguas Residuales. Valladolid, 23-25 de noviembre, 190-208.
- Jewell, W. J., Switzenbaum, M. S. e Morris, J. W. (1981). Municipal wastewater treatment with the anaerobic attached microbial film expanded bed process. *Journal WPCF* 53, 482-490.
- Jewell, W. J. (1987). Anaerobic sewage treatment. Fifth of a six-part serie on wastewater treatment processes. *Environmental Science and Technology* 21, 14-21.
- Johansson, A.E.; Gustavsson, A.M.; Öquist, MG. And Svensson, B.H. (2004). Methane emissions from a constructed wetland treating wastewater - seasonal and spatial distribution and dependence on edaphic factors. *Water Research* 38: 3960-3970.
- Kadlec, R.H. y Knight, R.L. (1996). *Treatment Wetlands*. CRC Press, Boca Ratón, 893 pp.
- Kadlec, R.H. y Knight, R.L. (2008). *Treatment Wetlands (2nd ed.)*. CRC Press, Boca Ratón, 1016 pp.
- Kadlec, R.H., Knight, R.L., Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P. y Haberl, R. (2000). *Constructed Wetlands for Pollution Control: Processes, Performance, Design and Operation*. IWA Specialist Group on Use of Macrophytes in Water Pollution Control, IWA Publishing, 155 pp.
- Kadlec, R.H., Tanner, C.C., Hally, V.M. and Gibbs, M.M. (2005). Nitrogen spiraling in subsurface-flow constructed wetlands: Implications for treatment response. *Ecological Engineering* 25, 365-38.
- Kalker, T. J. J., Maas, J. A. W. & Zwaag, R. R. (1999). Transfer and acceptance of UASB technology for domestic wastewater: two case studies. *Water Science and Technology* 39, 219-225.

- Khalid, R.A., Patrick, W.H. Jr, Gambrell, R.P. (1978). Effect of dissolved oxygen on chemical transformations of heavy metals, phosphorus, and nitrogen in an estuarine sediment. *Estuarine and Coastal Marine Science* 6, 21–35.
- Kim, J., Verma, S.B., Billesbach, D.P., (1999). Seasonal variation in methane emission from a temperate Phragmites-dominated marsh: effect of growth stage and plant-mediated transport. *Global Change Biology* 5, 433–440.
- Koretsky, C.M., Cuellar, A., Haveman, M., Beuving, L., Shattuck, T., Wagner, M. (2008). Influence of *Spartina* and *Juncus* on saltmarsh sediments. II. Trace element geochemistry. *Chemical Geology* 255, 100–113.
- Kosolapov, D.B., Kusch, P., Vainshtein, M.B., Vatsourina, A.V., Wiessner, A., Kästner, M., Müller, R.A. (2004). Microbial processes of heavy metal removal from carbon-deficient effluents in constructed wetlands. *Engineering in Life Sciences* 4, 403–411.
- Krauskopf, K.B. (1956). Separation of manganese from iron in sedimentary processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 12, 61–84.
- Law, B.E., F.M. Kelliher, D.D. Baldocchi, P.M. Anthoni, J. Irvine, D. Moore, and S. Van Tuyl. (2001). Spatial and temporal variation in respiration in a young ponderosa pine forest during a summer drought. *Agricultural and Forest Meteorology* 110, 27–43, doi:10.1016/S0168-1923(01)00279-9.
- Lema, J. M., Méndez, R., Soto, M. (1992). Bases cinéticas y microbiológicas en el diseño de digestores anaerobios. *Ingeniería Química xaneiro*, 191-201.
- Lema, J. M. & Omil, F. (2001). Anaerobic treatment: a key technology for a sustainable management of wastes in Europe. *Water Science and Technology* 44, 133-140.
- Lettinga, G., De Man, A., Van der Last, A. R. M., Wiegant, W., Van Knippenbert, K., Frijns, J. e Van Buuren, J.C.L. (1993). Anaerobic treatment of domestic sewage and wastewater. *Water Science and Technology* 27, 67-73.

- Lettinga, G., Field, J., Van Lier, J., Zeeman, G., Hulshoff Pol, L.W. (1997). Advanced anaerobic wastewater treatment in the near future. *Water Science and Technology* 35, 5-12.
- Lettinga, G., Hobma, S. W., Hulshoff Pol, L. W., de Zeeuw, W., De Jong, P., Grin, P., Roersma, R. (1983a). Design operation and economy of anaerobic treatment. *Water Science and Technology* 15, 177-195.
- Lettinga, G., Hulshoff Pol, W. (1991). UASB-Process design for various types of wastewaters. *Water Science and Technology* 24, 87-107.
- Lettinga, G., Roersma, R., Grin, P. (1983b). Anaerobic treatment of raw domestic sewage at ambient temperatures using a granular bed UASB reactor. *Biotechnology and Bioengineering* 25, 1701-1723.
- Lettinga, G., Van Lier, J. B., Van Buuren, J. C. L. e Zeeman, G. (2001). Sustainable development in pollution control and the role of anaerobic treatment. *Water Science and Technology* 44, 181-188.
- Mander, Ü., Dotro, G., Ebie, Y., Towprayoon, S., Chiemchaisri, C., Nogueira, S.F., Jamsranjav, B., Kasak, K., Truu, J., Tournebize, J., Mitsch, W.J. (2014). Greenhouse gas emission in constructed wetlands for wastewater treatment: A review. *Ecological Engineering* in press.
- Mander, Ü., Kuusemets, V., Lõhmus, K., Muring, T., Teiter, S., Augustin, J. (2003). Nitrous oxide, dinitrogen and methane emission in a subsurface flow constructed wetland. *Water Science and Technology* 48(5), 135-142.
- Mansfeldt, T. (2004). Redox potential of bulk soil and soil solution concentration of nitrate, manganese, iron, and sulfate in two Gleysols. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 167, 7-16.
- Masi, F., Conte, G., Martinuzzi, N. and Pucci, B. (2002). Winery high organic content wastewaters treated by constructed wetland in mediterranean climate. IWA 8th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control. Arusha, Tanzania, September, 2002.

- Matamoros, V., Nguyen, L.X., Arias, C.A., Salvadó, V., Brix, H. (2012). Evaluation of aquatic plants for removing polar microcontaminants: a microcosm experiment. *Chemosphere* 88, 1257-1264.
- McCarty, P. L. (1964). *Anaerobic waste treatment fundamentals. Part one: chemistry and microbiology.* Public Works setembro, 107-112.
- Moletta, R. (2005). Winery and distillery wastewater treatment by anaerobic digestion. *Water Science and Technology* 51 (1), 137–144.
- Mosteo, R., Ormad, P., Mozas, E., Sarasa, J. and Ovelleiro, J.L. (2006). Factorial experimental design of winery wastewaters treatment by heterogeneous photo-Fenton process. *Water Research*, 40, 1561-1568.
- Mulidzi, A.R. (2007). Winery wastewater treatment by constructed wetlands and the use of treated wastewater for cash crop production. *Water Science and Technology* 56(2), 103-109.
- Munger, J.W., and H.W. Loescher. 2006, Guidelines for making eddy covariance flux measurements. Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, TN. http://public.ornl.gov/ameriflux/measurement_standards_020209.doc.
- Ottová, V., Balcarová, J. y Vymazal, J. (1997). Microbial Characteristics of Constructed Wetlands. *Water Science and Technology* 35 (5), 117-123.
- Pohland, F. G. (1992). "Anaerobic treatment: fundamental concepts, applications, and new horizons" en Malina, J. F e Pohland, F. G. (eds.) *Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes.* Lancaster (Pennsylvania)/Basel, Technomic publishing, 1-33.
- Pei-Dong et al. (2002). Greenhouse gas emissions from a constructed wetland for municipal sewage treatment. *Journal of Environmental Sciences* 14(1), 27-33.
- Petruccioli, M., Duarte, J.C., Eusebio, A., Federici, F. (2002). Aerobic treatment of winery wastewater using a jet-loop activated sludge reactor. *Process Biochemistry* 37, 821-829.

- Píriz, A.J. (2000). Condiciones de Óxido-Reducción en Humedales Construidos de Flujo Subsuperficial. Tesina de Especialidad, ETSECCPB, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 104 pp.
- Puigagut, J., Villaseñor, J., Salas, J.J., Bécares, E., and Garcia, J. (2007). Subsurface-flow constructed wetlands in Spain for the sanitation of small communities: A comparative study. *Ecological Engineering*, 30, 312-319.
- Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico que desarrolla los títulos preliminar, I, IV, V, VI, VII y VIII del texto refundido de la Ley de Aguas, aprobado por el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio.
- Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.
- Rinne, J., T. Riutta, M. Pihlatie, M. Aurela, S. Haapanala, J.P. Tuovinen. (2007). Annual cycle of methane emission from a boreal fen measured by the eddy covariance technique. *Tellus, Ser. B* 59:449–457, doi:10.1111/j.1600-0889,2007,00261,x.
- Rivera, F., Warren, A., Ramírez, E., Decamp, O., Bonilla, P., Gallegos, E., Calderón, A. y Sánchez, J.T. (1995). Removal of pathogens from wastewaters by the root zone method (RZM). *Water Science and Technology*, 32 (3), 211-218.
- Rodríguez, L. V., J.; Fernández, F.J. and Buendía, I.M. (2007). Anaerobic co-digestion of winery wastewater. *Water Science and Technology* 56, 49–54.
- Rolston, D.E., (1986). Gas flux. In: Klute, A., (Ed.), *Method of Soil Analysis, Part 1, Physical and Mineralogical Methods*, 2nd ed., Agronomy Monograph 9, pp. 1103–1119.
- Ruiz, I. (2004). Anaerobic Treatment of Municipal Wastewater in UASB reactors. Ph.D. thesis, Universidade da Coruña.

- Schellinkhout, A. (1993). UASB technology for sewage treatment: experience with a full scale plant and its applicability in Egypt. *Water Science and Technology* 27, 173-180.
- Schmid, H.P. (2002). Footprint modeling for vegetation atmosphere exchange studies: A review and perspective. *Agricultural and Forest Meteorology* 113, 159–183, doi:10.1016/S0168-1923(02)00107-7.
- Shepher, H., Grismer, M.E., Tchobanoglous, G. (2001). Treatment of high-strength winery wastewater using a subsurface-flow constructed wetland. *Water Environmental Research* 73(4), 394-403.
- Serrano, L. de la Varga, D. Díaz, M.A. Ruiz, I. Bodenlle, R. Soto, M. (2008). First results of a constructed wetland treating winery and domestic wastewater. 11th International Conference on Wetlands Systems for Water Pollution Control. Indore, India, November, 2008.
- Shepher, H., Grismer, M.E., Tchobanoglous, G. (2001). Treatment of high-strength winery wastewater using a subsurface-flow constructed wetland. *Water Environment Research* 73(4), 394-403.
- Singer, P.C., Stumm, W. (1970). Acid mine drainage—the rate limiting step. *Science* 167, 1121–1123.
- Sohair, I.E., Golinielli, G., Abou-Taleb, E.M., Hellal, M. (2013). Municipal wastewater treatment in horizontal and vertical flows constructed wetlands. *Ecological Engineering* 61, 460–468.
- Soto, M. (1994). Depuración de augas residuais en VV. AA. Os resíduos na Galiza. A Coruña, Baía Ed.
- Soto, M., Ligeró, P., de Vega, A., Ruiz, I., Veiga, M.C., Blázquez, R. (1997). Sludge granulation in UASB digesters treating low strength wastewaters at mesophilic and psychrophilic temperatures. *Environmental Technology* 18, 1133-1141.

- Stefanik, K.C., Mitsch, W.J. (2013). Metabolism and methane flux of dominant macrophyte communities in created riverine wetlands using open system flow through chambers. *Ecological Engineering* (In press).
- Streever, W.T., Genders, A.J., Cole, M.A. (1998). A closed chamber CO₂ flux method for estimating marsh productivity. *Aquatic Botany* 62, 33–44.
- Stumm, W., Morgan, J.J. (1981). *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, 2nd edn. Wiley-Interscience, New York.
- Switzenbaum, M. S. (1995). Obstacles in the implementation of anaerobic treatment technology. *Bioresource Technology* 53, 255-262.
- Tanner, C.C., Adams, D.D., Downes, M.T. (1997). Methane emissions from constructed wetlands treating agricultural wastewaters. *Journal of Environmental Quality* 26, 1056-1062.
- Teiter, S., Mander, U. (2005). Emission of N₂O, N₂, CH₄, and CO₂ from constructed wetlands for wastewater treatment and from riparian buffer zones. *Ecological Engineering* 25, 528–541.
- Twine, T.E., W.P. Kustas, J.M. Norman, D.R. Cook, P.R. Houser, T.P. Meyers, *et al.* (2000). Correcting eddy-covariance flux underestimates over a grassland. *Agricultural and Forest Meteorology* 103, 279–300, doi:10.1016/S0168-1923(00)00123-4.
- Uggetti, E., García, J., Lind, S.E., Martikainen, P.J., Ferrer, I. (2012). Quantification of greenhouse gas emissions from sludge treatment wetlands. *Water Research* 46, 1755-1762.
- USEPA. (United States Environmental Protection Agency) (1993). *Design manual: Nitrogen control*, EPA 625/R-93/010, U.S, EPA Office of Research and Development: Washington DC.

- USEPA. (United States Environmental Protection Agency) (2000). Constructed wetlands for the treatment of Municipal wastewaters. EPA/625/R-99/010, USEPA Office of Research and Development, Cincinnati, OH.
- van der Nat, F.J.W.A., Middelburg, J.J. (1998). Seasonal variation in methane oxidation by the rhizosphere of *Phragmites australis* and *Scirpus lacustris*. *Aquatic Botany* 61, 95-110.
- Van Lier, J. B., Tilche, A., Ahring, B. K., Macarie, H., Moletta, R., Dohanyos, M., Hulshoff Pol, L. W., Lens, P., Verstraete, W. (2001). New perspectives in anaerobic digestion. *Water Science and Technology* 43, 1-18.
- Vymazal, J. (2009). Review: The use constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater." *Ecological Engineering* 35, 1-17.
- Vymazal, J. Jaroslav, S., Kröpfelová, L., Nemcová, J., Suchy, V.,. (2010). Heavy metals in sediments from constructed wetlands treating municipal wastewater. *Biogeochemistry* 101, 335–356.
- Wang, Y., Inamori, R., Kong, H., Xu, K., Inamori, Y., Kondo, T., Zhang, J. (2008). Nitrous oxide emission from polyculture constructed wetlands: Effect of plant species. *Environmental Pollution* 152, 351-360.
- WERF. (Water Environment Research Foundation) (2006). Small-scale constructed wetland treatment systems. Feasibility, design criteria and O&M requirements. Water Research Environment Foundation, USA.
- Yao, Z., Gao, P. (2007). Heavy metal research in lacustrine sediment: a review. *Chinese Journal of Ocean Limnology* 25, 444–454.
- Yu, K., Hiscox, A., DeLaune, R.D. (2013). Greenhouse Gas Emission by Static Chamber and Eddy Flux Methods. *Methods in Biogeochemistry of Wetlands*. Soil Science Society of America. Book series nº 10, chapter 22.
- Yu, L., Wang, H., Wang, G., Song, W., Huang, Y., Li, S-G., Liang N., Tang, Y., He, J-S. (2013). A comparison of methane emission measurements using eddy covariance

and manual and automated chamber-based techniques in Tibetan Plateau alpine wetland. *Environmental Pollution* 181, 81-90.

Zeeman, G., Lettinga, G. (1999). The role of anaerobic digestion of domestic sewage in closing the water and nutrient cycle at community level. *Water Science and Technology* 39, 187-194.

Zhang, D.Q., Gersberg, R.M., Hua, T., Zhu, J.F., Goyal, M.K., Ng, W.J., Tan, S.K. (2013). Fate of pharmaceutical compounds in hydroponic mesocosms planted with *Scirpus validus*. *Environmental Pollution* 181, 98-106.

Zhang, D., Gersberg, R.M., Jern Ng, W., Tan, S.K. (2014). Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: A review. *Environmental Pollution* 184, 620-639.

CAPÍTULO 2

Materiales y métodos

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Planta HUSB-HC para una bodega

2.1.1 Descripción de la planta HUSB-HC para una bodega

La planta está localizada en Vilanoviña (Meis), en la provincia de Pontevedra (noroeste de España) y fue diseñada para tratar el agua residual procedente de una bodega con una capacidad de producción de 315.000 L de vino blanco (con la Denominación de Origen Rías Baixas). Además en el sistema de tratamiento están incluidos vertidos de las actividades de turismo y hostelería que tienen lugar principalmente durante los fines de semana en el mismo establecimiento.

La figura 2-1 muestra un esquema del sistema construido, que está formado por un digestor anaerobio HUSB (Hydrolytic Up-flow Sludge Bed) de 7,8 m³, un humedal artificial de flujo vertical (FV) de 50 m² y 3 humedales de flujo subsuperficial horizontal (FHSS) de 100 m² cada uno. La profundidad de la lámina de agua para el FHSS1 es de 0,3 m mientras que para el FHSS2 y el FHSS3 es de 0,6 m. El agua residual llega a dos tanques de almacenamiento de 8,6 m³ cada uno que actúan como tanques de regulación y homogeneización, desde los que se bombea intermitentemente (en ciclos de 2 a 3 horas) hacia el digestor anaerobio HUSB. Este digestor es un tanque cilíndrico de 1,5 m de diámetro y una altura de 4,44 m construido in situ e impermeabilizado con resina epoxi. En la configuración inicial, la misma bomba que alimentaba el agua al digestor, impulsaba el efluente de forma intermitente hacia el humedal FV.

El humedal FV es un tanque de cemento armado de 8,3 x 6 x 1,4 m (largo x ancho x alto) construido in situ y forrado con resina epoxi. Al fondo del humedal se sitúa una capa de drenaje de 20 cm de grava gruesa de 8-16 mm de diámetro equipada con tuberías de drenaje de 70 mm. Sobre la capa de drenaje hay un medio filtrante de 80 cm de espesor de grava granítica de 3-6 mm de diámetro. Finalmente, en la parte superior se colocó una capa de distribución de 20 cm de espesor de grava gruesa de 8-16 mm, y sobre esta capa se sitúan las tuberías de distribución del influente.

El efluente del humedal FV drena y fluye por gravedad hacia los humedales FHSS a través de una tubería de 110 mm. El influente es distribuido uniformemente en la zona

de entrada de cada humedal FHSS a través de 3 arquetas (una para cada humedal FHSS) y mediante tuberías de 200 mm de diámetro situadas perpendicularmente a la dirección de flujo. El medio que rodea las tuberías de entrada y salida de los humedales es piedra de 60 mm. El agua residual alcanza el medio filtrante a través de agujeros de 40 mm hechos en las tuberías cada metro. Al final de los humedales FHSS se sitúa una tubería similar a las de entrada que recoge el efluente. Los humedales FHSS son de 10 x 10 m de base rellenos de grava lavada de 6-12 mm como medio filtrante y con una profundidad de 0,35 m (FHSS1) y 0,65 m (FHSS2 y FHSS3). El nivel del agua fue establecido en 0,3 m (FHSS1) y 0,6 m (FHSS2 e FHSS3) en la zona de salida, y en los 3 humedales existe una pendiente del 1%. En el día 21 de operación, los humedales construidos fueron plantados con 3-4 unidades/m² de *Phragmites australis* en el FV y *Juncus effusus* en los FHSS.

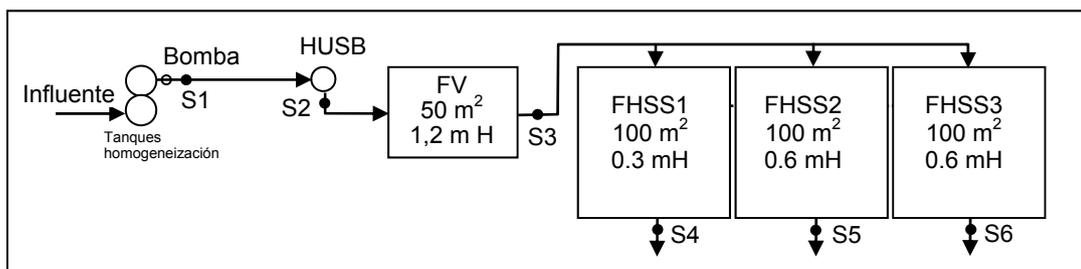


Figura 2-1: Esquema del sistema de humedales construidos. Puntos de muestreo S1) Influyente, S2) efluente del digestor HUSB, S3) efluente del humedal FV e influente de los humedales FHSS, S4, S5 y S6) efluente de los humedales FHSS.

En una segunda configuración, introducida tras 169 días de operación, la bomba impulsa el agua residual al digestor HUSB en continuo y se añaden dos depósitos de decantación con un sifón a la entrada del humedal FV para que el agua entre a pulsos. Esta configuración se describe de forma más detallada en el capítulo 8, apartado 8.2.4 de Sistema HUSB-CW construido.

2.1.2 Muestreo y análisis en la bodega

Cada lunes y jueves se cogieron 3 muestras (a las 9:00 h, a las 12:00 h y a las 17:00 h) del influente (S1) con objeto de obtener una muestra compuesta para su caracterización. Las muestras recogidas los jueves se integraban y congelaban para su

conservación. Las muestras del lunes eran transportadas en frío hasta el laboratorio junto con las congeladas del jueves anterior. Cuando las muestras se descongelaban, se integraban con las del lunes para obtener una única muestra semanal. El mismo procedimiento se repetía para las muestras de los puntos S2 y S3. Para los efluentes de los humedales FHSS (S4, S5 e S6) se tomaban 3 muestras una vez a la semana (los lunes) y se mandaban refrigeradas al laboratorio donde se obtenía una muestra integrada. Esto está justificado por el alto tiempo de retención en estas unidades y el efecto de la laminación y uniformización de la concentración.

El caudal efluente (S1) se midió con un caudalímetro eléctrico Iberfluid Meter Type E-7000 que registraba volúmenes acumulados del agua residual que alimenta el sistema de tratamiento. Los valores puntuales del caudal de entrada y salida a cada humedal FHSS se obtenían una vez a la semana midiendo por duplicado el tiempo necesario para llenar un recipiente de 2 L. Este procedimiento se repetía una segunda vez después de 30 minutos.

En el laboratorio se llevaba a cabo el análisis de los sólidos totales y suspendidos (SST y SSV), demanda química de oxígeno total y soluble (DQO_T y DQO_S), demanda biológica de oxígeno (DBO₅), nitrógeno total Kjeldhal (TKN), nitrógeno amoniacal (NH₃-N), y fosfatos (PO₄³⁻). Los parámetros de temperatura, oxígeno disuelto, potencial redox (Prelox) y pH se determinaron in situ. Estos parámetros, excepto la temperatura y el caudal, eran determinados de acuerdo con los métodos descritos en el Standard Methods (1995).

2.2 Descripción de la planta experimental de A Silvouta

La planta experimental está situada en las afueras de A Silvouta (Santiago de Compostela, Galicia, España). Se construyó en la primavera de 2005 en las instalaciones de la planta depuradora municipal. La planta (Figura 2-2) consiste en un reactor anaerobio de flujo ascendente (UASB) y dos humedales construidos de flujo horizontal, el primero superficial y el segundo subsuperficial. Después del desengrasado y desarenado, el reactor UASB fue alimentado con agua doméstica bruta con una carga hidráulica de 50-120 m³/d. El volumen activo del reactor era de 25,5 m³,

y su altura total y diámetro fueron 7,1 y 2,5 m respectivamente. El exceso de lodo generado era eliminado por una de las tomas de muestra laterales situada a 4,5 m de altura, cuando el manto de lodos llegaba al nivel del puerto. Una fracción del efluente del reactor UASB ($87-12 \text{ m}^3/\text{d}$) fue conducido al humedal superficial ($7,5$ ancho x 10 m de largo) seguido del humedal subsuperficial (10 ancho x $7,5$ m de largo). Ambos humedales (75 m^2 cada uno) fueron operados en serie y se plantaron con juncos (*Juncus effusus*) a razón de 2 plantas m^{-2} . El diámetro medio de la grava en los humedales fue de $6-12 \text{ mm}$, la porosidad inicial de $0,45$, y la densidad de 1.180 kg/m^3 . La profundidad de la lámina de agua era de $0,5$ m, mientras que la profundidad de la grava era de $0,3$ m para el humedal superficial (con lo cual este humedal fue diseñado para trabajar con una capa de agua de 20 cm sobre la capa de grava, aunque la altura de esta capa de agua varió de 10 a 20 cm durante el periodo de trabajo) y de $0,5$ m para el humedal subsuperficial. Los volúmenes iniciales de huecos fueron de $26,1 \text{ m}^3$ (para el humedal FHS, en la práctica varió entre $17,6$ y $25,1 \text{ m}^3$, dependiendo del nivel de agua) y $16,9 \text{ m}^3$ (para el FHSS), mientras que las densidades superficiales de la grava fueron de 354 kg/m^2 (FHS) y 590 kg/m^2 (FHSS). El tiempo de retención hidráulico medio fue de $9,3$ h en el reactor UASB y de 55 h en los humedales.

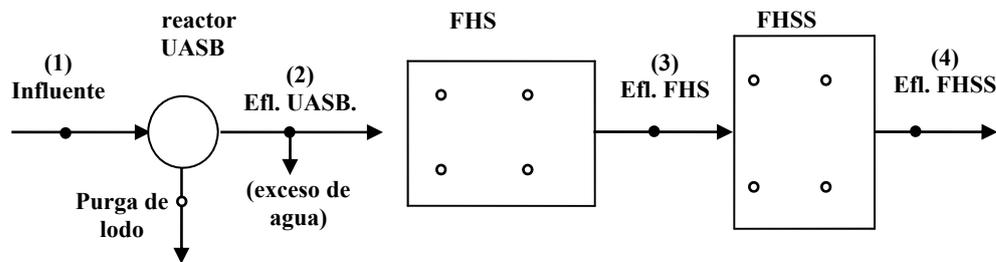


Figura 2-2: Esquema de la planta experimental (vista en planta). Los números y (•) indican los puntos de muestreo de agua y (o) representan los puntos de muestreo para el lodo del reactor UASB y para los sólidos en los humedales.

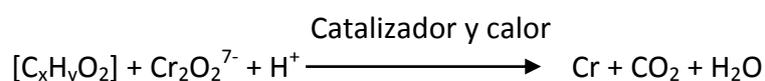
2.3 *Análisis de parámetros físico-químicos*

Los métodos analíticos empleados fueron, en general, los indicados en el Standard Methods (APHA, 1995).

2.3.1 *Demanda Química de Oxígeno (DQO). Standard Methods (APHA, 1995), 5220.*

De forma general, la Demanda Química de Oxígeno (DQO) es la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar la fracción orgánica de una muestra (agua natural, residual municipal o industrial) que es susceptible de serlo con oxidantes fuertes, como el dicromato potásico en disolución ácida.

El ensayo debe hacerse a temperatura elevada (150 °C). Para facilitar la oxidación de ciertas clases de compuestos orgánicos se necesita un catalizador (sulfato de plata). La reacción principal con dicromato como agente oxidante puede ser representada de un modo general por la siguiente ecuación:



Se somete la muestra a una digestión con exceso de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$). Después de la digestión, el dicromato de potasio no-reducido que queda se determina por valoración con sulfato de amonio ferroso.

2.3.1.1 *Reactivos*

1. Solución digestora ($K_2Cr_2O_7 + HgSO_4$ en H_2SO_4).
2. Solución catalítica (Ag_2SO_4 en H_2SO_4).
3. Solución valoradora de sulfato de amonio ferroso en H_2SO_4 (FAS).
4. Solución patrón de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$).
5. Disolución indicadora de ferroína.

2.3.1.2 *Material*

1. Tubos de digestión de vidrio Pyrex y de 16x100 mm, con tapones de rosca de baquelita previamente sellada con cinta de Teflón, para evitar el ataque de la solución oxidante al tapón.
2. Dispensador automático (1-10 mL).
3. Agitador o vórtex.
4. Bloque de digestión a 150°C.
5. Micropipetas (1-10 mL) y de menor volumen si fuese necesario hacer diluciones con las correspondientes puntas de pipeta.
6. Matraz erlenmeyer (100 mL), imán, varilla imantada, bureta (25 mL), agitador magnético, vaso de precipitados de plástico para residuos, etc., para la retrovaloración.

2.3.1.3 *Procedimiento*

1. Se toman en los tubos de digestión 2,5 mL de muestra con micropipeta (con valor de DQO inferior a 900 mg/L recurriendo a la dilución si fuese necesario) y de forma simultánea se prepara también un blanco con 2,5 mL de agua destilada.
2. A cada uno de los tubos se les añade 1,5 mL de solución digestora y 3,5 mL de solución catalítica con los dispensadores automáticos de cada disolución.
3. Se cierran los tubos con el tapón roscado, después del sellado con Teflón y tras agitación vigorosa se mantienen un mínimo de 2 horas a 150°C en el digestor, a continuación se dejan enfriar a temperatura ambiente.
4. Se emplea la solución de FAS para valorar las muestras y blanco. Por otro lado, se añaden 10 mL de la solución patrón de dicromato a una mezcla 10 mL de agua destilada y 10 mL de ácido sulfúrico al 98% ya enfriado. Se valora con la disolución de la que se quiere determinar su normalidad. Este procedimiento debe realizarse cada vez que se hagan las determinaciones de DQO, debido a que su normalidad puede variar con el tiempo.

El cálculo de la DQO se expresa en mg de O₂/L y viene determinado por la siguiente expresión:

$$DQO = ((B-A) \cdot N \cdot 8.000) / 2,5$$

Donde,

B son los mL de solución valoradora consumidos por el blanco.

A son los mL de solución valoradora consumidos por la muestra.

N es la normalidad de la solución valoradora y es calculada mediante la siguiente expresión:

$$N = (10 \cdot 0,003) / C$$

Donde,

C son los mL de solución FAS consumidos en su valoración.

2.3.2 Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅). Standard Methods (APHA, 1995), 5210

Se define la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) como la cantidad de oxígeno usada por los microorganismos en el proceso de degradación bioquímica de la materia orgánica presente en el agua.

Los microorganismos aerobios que viven en el agua, ante la presencia de materiales nutritivos, intentan aprovechar al máximo las circunstancias ambientales y abastecerse del oxígeno imprescindible para su actividad vital. Estos procesos se pueden expresar mediante la siguiente ecuación:



El oxígeno disuelto en el agua y la cantidad de elementos nutritivos son factores límite para el crecimiento de los microorganismos, y debe tenerse en cuenta que la variación en el contenido de oxígeno es función de la cantidad y el carácter de la materia orgánica. Así mismo, el tipo y número de microorganismos presentes es un factor importante.

La DBO en las aguas residuales es debida a tres clases de materias:

- 🌿 Orgánicos carbonáceos utilizados por los organismos aerobios como fuente de alimento.
- 🌿 Nitrogenados derivados del nitrito, el amonio y los compuestos orgánicos del nitrógeno (específicos de bacterias como *Nitrosomas* y *Nitrobacter*).
- 🌿 Inorgánicos Fe^{2+} , SO_3 , S^{2-} , etc. que oxidan al oxígeno disuelto.

La determinación de la DBO puede comprender tanto la DBO carbonosa (DBOc) como la no-carbonosa. En las aguas procedentes de un tratamiento primario, no hay un gran número de bacterias nitrificantes que puedan oxidar el amonio. En cuanto a la DBO nitrogenosa (DBOn) acostumbra a ejercer a partir del 5º día.

En general, lo que interesa es obtener la DBOc. El valor de la DBO límite se consigue aproximadamente a los 20 días en las condiciones de ensayo estándar. En la práctica se procura utilizar la DBO a los 5 días (DBO₅). En el caso de que se sospechase que la DBO nitrogenosa puede aparecer antes de 5 días, hay que inhibir el proceso con un inhibidor de nitrificantes como 2-cloro-6-triclorometilpiridina o en nuestro caso N-aliltiourea, para que la determinación de DBOc sea efectiva.

2.3.2.1 Reactivos

1. Hidróxido sódico en escamas.
2. Nutrientes: $CaCl_2$, $FeCl_3$, $MgSO_4$ y tampón fosfato.
3. Disoluciones 1N de NaOH y HCl para neutralizar el pH de la muestra entre 6,5-7,5 si fuera necesario.

2.3.2.2 Material

1. Aparato manométrico para la determinación de DBO perteneciente a la casa Velp Scientfca SRL, que consta de una base metálica acondicionada con un motor que acciona el sistema de agitación, botellas de 500 mL de vidrio ahumado (para evitar el paso de luz), capuchón para la deposición de NaOH por botella y manómetros

individuales que posibilitan la lectura de la DBO diaria y DBO₅ manteniendo los valores hasta el momento de la nueva calibración.

2. Probeta de plástico de 500 mL.
3. Micropipetas (100-1000 µL) con las correspondientes puntas de pipeta.
4. Espátula.
5. Cámara de 20°C.

2.3.2.3 Procedimiento

1. No se emplea agua de dilución ni inóculo, por considerar que las aguas residuales urbanas, así como los afluentes tratados, contienen suficiente cantidad de microorganismos y de elementos nutrientes.

Generalmente la DBO esperada se encuentra entre el 50 o 60% de la DQO, de modo que una vez determinada la DQO se hará la estimación teórica de DBO y teniendo en cuenta el manual del equipo manométrico se tomará uno u otro volumen en función de la DBO esperada, así:

Tabla 2-1: Rangos de concentración y volúmenes para analizar la DBO₅.

Escala (mg O ₂ /L)	Volumen de agua en la botella (mL)
A:O a 1000	100
B:O a 600	150
C:O a 250	250
D:O a 90	400

Para concentraciones mayores el equipo admite diluciones.

2. El volumen específico es tomado con la probeta y se vierte sobre la botella de vidrio ahumada, en la que ya se encuentra el imán, y en la que a continuación son adicionados con micropipeta los micronutrientes en la concentración de 1 mL/L, se deja agitando en el bloque magnético para que alcance la temperatura de la

cámara de 20°C, se pone sobre la botella el capuchón y se añade con ayuda de una espátula el NaOH necesario, sobre la botella se enrosca la cabeza manométrica que se programa para comenzar la toma de datos.

2.3.3 Sólidos en suspensión totales y volátiles. Standard Methods (APHA, 1995), 2540

Los sólidos en suspensión totales son los que quedan como residuo en el filtro después de la evaporación del agua a 110 °C. El calentamiento a 550 °C permite determinar los sólidos en suspensión volátiles (SSV) o sólidos volátiles por diferencia con respecto a los sólidos totales en el mismo filtro.

La determinación tanto de sólidos en suspensión totales como de sólidos en suspensión volátiles son de importancia para definir la calidad del agua y también los efectos de su tratamiento. Las fracciones fija y volátil dan una buena idea sobre el tipo o el origen de la contaminación del agua, especialmente a la hora de discernir en qué medida interviene la materia orgánica contenida en ella.

2.3.3.1 Material

1. Equipo de filtración a vacío, consistente en bomba de vacío, matraz kitasato, embudo de vidrio, placa porosa y pinzas de sujeción.
2. Filtros de microfibras de vidrio de 47 mm de diámetro y 1,2 µm de diámetro de poro.
3. Crisoles de porcelana resistentes a 550 °C.
4. Estufa.
5. Mufla.
6. Desecador.
7. Balanza analítica.
8. Agitador magnético e imán.
9. Probeta de plástico de 250 mL.

2.3.3.2 Procedimiento

1. El filtro de microfibra de vidrio es acondicionado durante ½ h en la mufla a 550°C y 1 hora en el desecador previo a la filtración y su peso en balanza analítica es determinado en gramos (M1).
2. Un determinado volumen de muestra (V) (previamente medido y tomado con agitación para asegurar la homogeneidad) es filtrado a través del filtro, (previamente acondicionado y pesado en balanza analítica), dispuesto en el montaje de filtración a vacío.
3. El filtro se seca en estufa a 100°C para asegurar la correcta evaporación del agua hasta peso constante (se comprobó que una hora de secado era suficiente para la eliminación completa de humedad), a continuación se deja alcanzar temperatura ambiente en el desecador durante una hora e se pesa en balanza analítica en gramos (M2) para determinar los SST, según la siguiente expresión:

$$\text{SST (mg/L)} = ((M1-M2)/V) \cdot 10^6$$

4. El filtro se mantiene durante ½ hora a 550 °C en mufla y una hora en desecador para ser pesado con posterioridad (M3) y proceder así a la determinación de SSV por diferencia y según la siguiente expresión:

$$\text{SSV (mg/L)} = ((M2-M3)/V) \cdot 10^6$$

En las ARU con concentraciones de 100 a 500 mg/L de sólidos en suspensión sería suficiente filtrar 100 mL de muestra. En concentraciones menores de los mismos, habría que aumentar el volumen filtrado o concentrar la muestra por centrifugación.

2.3.4 Elementos nutrientes: Fósforo total y Fósforo como Fosfatos (PO_4^{3-}). *Standard Methods (APHA, 1995), 4500*

El fósforo se encuentra en las aguas residuales casi exclusivamente en forma de fosfatos, clasificados en ortofosfatos, fosfatos condensados, piro, meta y otros polifosfatos, y los ligados orgánicamente. El análisis de fósforo incluye dos pasos que son la conversión de la forma fosforada en ortofosfato disuelto y la determinación colorimétrica del ortofosfato disuelto. La filtración a través de un filtro de membrana

de 0,45 μm de diámetro de poro separa las formas disueltas del fósforo de las suspendidas. Los fosfatos que responden a las pruebas colorimétricas sin hidrólisis o digestión oxidante previas en la muestra se denominan “fósforo reactivo”. La hidrólisis ácida a la temperatura de ebullición del agua transforma los fosfatos condensados, disueltos y en partículas en ortofosfato disuelto. La hidrólisis libera inevitablemente algo de fosfato a partir de los compuestos orgánicos; pero puede reducirse al mínimo haciendo una buena selección del ácido y del tiempo de hidrólisis. Tanto el fósforo total como las fracciones disuelta y suspendida pueden dividirse analíticamente en tres tipos: reactivo, hidrolizable con ácido y fósforo orgánico. Los métodos de análisis del mismo son fundamentalmente métodos de digestión, métodos colorimétricos o una combinación de ambos.

2.3.4.1 Fósforo Total:

Este análisis consiste fundamentalmente en una digestión ácida con el fin de digerir todo el fósforo a ortofosfatos y sigue una determinación colorimétrica basada en que en solución sulfúrica los iones ortofosfato forman con los iones molibdato, ácido molibdofosfórico. Este último, con ácido ascórbico, se reduce a azul de fosfomolibdeno que se determina fotométricamente a 690 nm de longitud de onda. Este procedimiento es análogo a EPA 365,2+3, US Standard Methods 4500-P E e ISO 6878 y se lleva a cabo siguiendo el procedimiento indicado en las instrucciones del kit Spectroquant, “Phosphate cell test, method: photometric, PMB” de Merck.

2.3.4.2 Fósforo como Fosfatos ($P\text{-PO}_4^{3-}$):

El principio de este método es la formación de ácido molibdofosfórico que se reduce con cloruro estañoso a azul de molibdeno de color intenso y que se determina por espectrofotometría visible. Este método posibilita determinar y cuantificar concentraciones de fósforo superiores a 7 ppb.

2.3.4.2.1 Reactivos

1. Molibdato amónico en ácido sulfúrico (25 g de molibdato en 280 ml de ácido y a 1 L con agua)
2. Cloruro de estaño en glicerina (2,5 g de cloruro en 100 mL de glicerina)

3. Disolución madre patrón de 50 ppm de Fósforo a partir de KH_2PO_4 .

2.3.4.2.2 Material

1. Filtros de nitrato de celulosa de 0,45 μm de diámetro de poro.
2. Tubos de ensayo de 30 mL.
3. Micropipetas de 1-10 mL e 100-1.000 μL con las puntas de pipeta adecuadas.
4. Espectrofotómetro UV-vis Perkin-Elmer Lambda 11 a una longitud de onda de 690 nm.
5. Cubeta de cuarzo para espectrofotómetro.
6. Frasco cuentagotas
7. Agitador o vórtex.
8. Vaso de precipitados de plástico para residuos.

2.3.4.2.3 Procedimiento

1. Se toman según el método empleado 25 mL de muestra filtrada previamente por filtro de 0,45 μm (se podrán hacer las diluciones adecuadas según convenga) con la micropipeta y en los tubos de ensayo y, de igual modo se hace con agua destilada para constituir el blanco.
2. Sobre las muestras se añade 1 mL de molibdato amónico con micropipeta y dos gotas de cloruro de estaño.
3. Las muestras son agitadas en vórtex y tras 10 minutos de reacción se determina su absorbancia a 690 nm en el espectrofotómetro UV-vis.
4. Previa realización de un calibrado de 0,2 a 2,4 mg/L de PO_4^{3-} por el mismo método (siendo estas concentraciones las adecuadas para una ARU diluida como es o nuestro caso), los resultados de absorbancia obtenidos para las muestras son procesados en hojas de cálculo para obtener la concentración final de Fósforo como Fosfatos en mg/L.

Un ejemplo de los calibrados empleados para la cuantificación de Fósforo Total y Fósforo como Fosfatos son los que se muestran en la Figura 2-3.

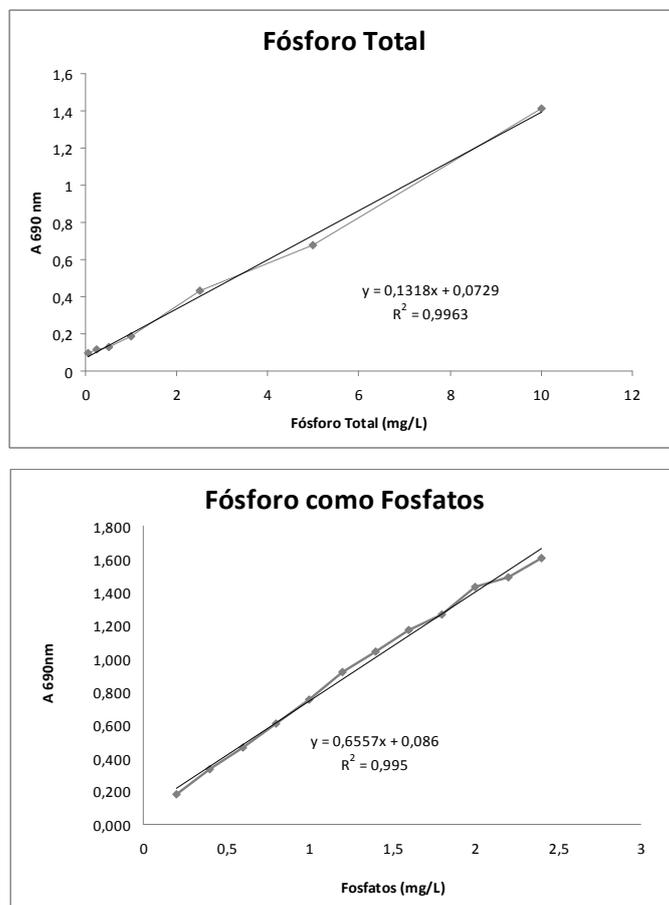


Figura 2-3: Ejemplos de rectas de calibración para la determinación de Fósforo Total y Fosfatos.

2.3.5 Elementos nutrientes: Nitrógeno total Kjendhal, Nitrógeno como Amonio (NH_4^+) y Nitrógeno como Nitritos y Nitratos (NO_2^- y NO_3^-). Standard Methods (APHA, 1995), 4500

2.3.5.1 Nitrógeno total Kjendhal: [NTK]

Bajo la denominación de nitrógeno total Kjendahl (NTK) se incluye el nitrógeno como amonio y los compuestos nitrogenados de tipo orgánico, a excepción de aquellos que se encuentran en forma de azida, azina, azo, hidrazona, nitrito, nitrato, nitrilo, nitroso, oxima y simicarbazona.

Este método permite transformar el nitrógeno presente en las muestras de origen biológico en amonio y la determinación de este por medio de una simple volumetría

ácido-base. El método consta básicamente de dos etapas, en la primera etapa la muestra es carbonizada debido a la acción de una mezcla ácida caliente de modo que el ácido sulfúrico empleado se reduce gradualmente a dióxido de azufre y agua, el carbono y el hidrógeno de la materia orgánica se oxidan a dióxido de carbono y agua y el nitrógeno se transforma en sales amónicas, empleándose el selenio como catalizador y la mezcla de sulfato de cobre y sulfato de potasio para elevar el punto de ebullición de la mezcla líquida, y en la segunda etapa una adición de NaOH transforma al amonio en amoníaco (facilitando su desorción y posterior arrastre en la fase vapor) que es recogido sobre una disolución de ácido bórico y posteriormente valorado con una disolución de ácido clorhídrico de concentración conocida y empleando como indicador una mezcla de verde de bromocresol y naranja de metilo.

2.3.5.1.1 Reactivos

1. Disolución digestora ácida (H_2SO_4 96%: H_3PO_4 85%, 9:1).
2. Catalizadores: (Mezcla de sulfato potásico y sulfato de cobre (1:9) y Selenio comercial).
3. NaOH (320 g/L).
4. H_3BO_3 (20 g/L).
5. HCl (0,01 N).
6. Indicador Kjendhal (mezcla de verde de bromocresol y naranja de metilo).

2.3.5.1.2 Material

1. Incubador o Digestor Kjendhal Büchi 435 y su equipamiento correspondiente.
2. Destilador Kjendhal "Distillation Unit B-324 Büchi" y su equipamiento correspondiente.
3. Pipetas de vidrio de 50 mL.
4. Dispensador automático (1-10 mL).
5. Espátula.

6. Agitador magnético e imán.
7. Matraces erlenmeyer de 250 mL.
8. Imán, varilla magnética, vaso de precipitados de plástico para residuos, bureta, etc., para la valoración.

2.3.5.1.3 Procedimiento

1. Son tomados 50 mL de muestra bruta (V1) completamente homogeneizada mediante agitación y con ayuda de una pipeta de vidrio. Estos 50 mL se llevan a los tubos del digestor Kjendhal.
2. Se añaden a cada tubo 15 mL de la disolución ácida y una punta de espátula de cada uno de los catalizadores.
3. Las muestras son digeridas en el incubador durante un mínimo de cuatro horas con objeto de que todo el nitrógeno de la muestra exceptuando las formas de nitratos y nitritos, azinas, etc., pasen a amonio.
4. Las muestras son destiladas en el destilador Kjendahl.
5. El destilado es valorado con HCl 0,1 N (N) tomando nota del volumen de ácido consumido (V2) y el Nitrógeno Total Kjendhal es calculado según la siguiente expresión:

$$\text{NTK (mg/L)} = (\text{V2} \cdot \text{N} \cdot 14.000) / \text{V1}$$

Para la determinación de Nitrógeno Total por el método expuesto se realizaron estudios de reproducibilidad empleando como muestras diluciones de cantidades conocidas de nitrógeno total (nitrógeno como amonio únicamente en agua destilada) tanto para el sistema con digestión como sin digestión. Se exponen esos resultados en la Figura 2-7.

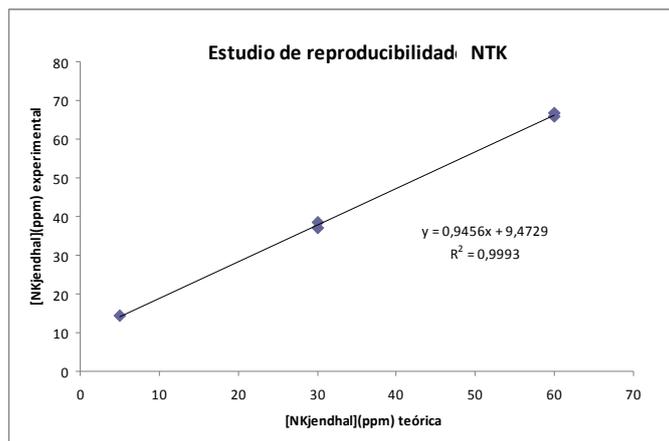


Figura 2-4: Estudios de reproducibilidad de NTK.

De estos estudios se obtiene la conclusión de que el método empleado presenta un error tanto más elevado cuanto menor es la concentración de NTK en la muestra estudiada, como cabía esperar, al tiempo que permite obtener los distintos intervalos de error asociados a concentraciones de NTK específicas en las muestras estudiadas.

2.3.5.2 Nitrógeno como NH_4^+ : $[N-NH_4^+]$

El amonio es determinado por una medición sencilla con electrodo selectivo (Crison 9663) haciendo previamente un calibrado desde 1 hasta 100 ppm o mg/L con diluciones a partir de una disolución madre de 0,1M NH_4Cl y empleando $MgSO_4$ 1 M como ajustador de la fuerza iónica, siguiendo el procedimiento básico del funcionamiento de dicho electrodo indicado en las instrucciones del mismo y empleando el material específico. Este electrodo selectivo está diseñado para medir concentraciones y actividades del ión amonio. La membrana está ubicada en la parte inferior del electrodo y no precisa el relleno con electrolito interno. Es un electrodo indicador que necesita trabajar siempre junto con un electrodo de referencia (sistema de referencia $Ag/AgCl$ y electrolito intermedio $LiCH_3COO$ 0,1 M).

Sobre un volumen de 50 mL de muestras y de disoluciones de calibrado (dependiendo del caso) se añade un volumen del 10% del ajustador de fuerza iónica previamente preparado y se determina el potencial indicado por el electrodo. Los resultados adquiridos con las disoluciones de calibrado permiten hacer la recta de calibrado y obtener la ecuación que con posterioridad nos permitirá determinar la concentración de amonio en las muestras en función del potencial dado por el electrodo.

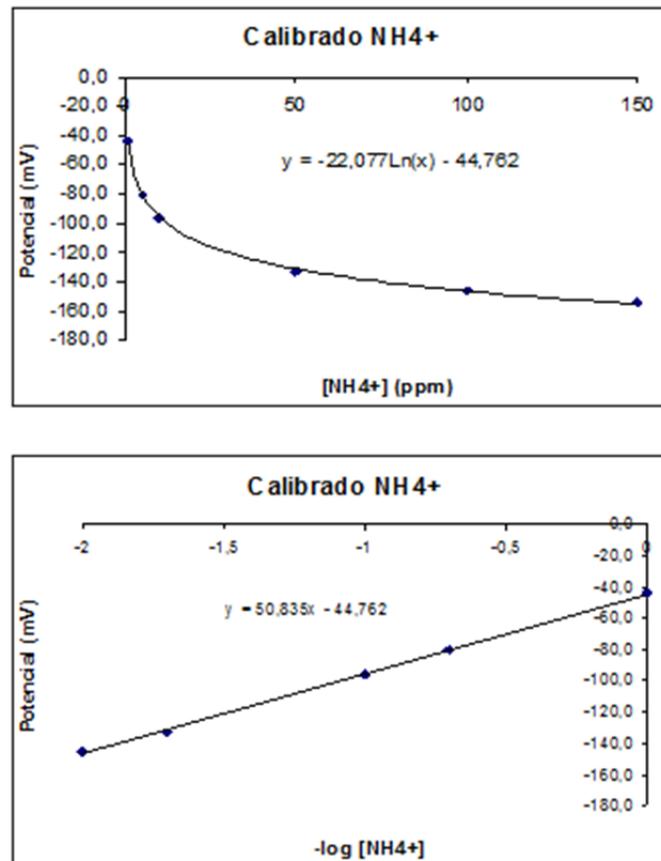


Figura 2-5: Curvas de Calibrado para la determinación de amonio con electrodo de ión selectivo.

El principio de funcionamiento del electrodo selectivo consiste en lo siguiente: el amoníaco se encuentra en disoluciones acuosas en las formas de $NH_{3(aq)}$ y NH_4^+ . Para pH superiores a 11 todo el amoníaco presente se convierte a $NH_{3(aq)}$. Esta especie difunde a través de la membrana selectiva del electrodo hacia una disolución interna de NH_4Cl donde se establece el equilibrio químico:



De modo que se tiene que cumplir que $[NH_4^+][OH^-] = k [NH_3]$, como la disolución de NH_4Cl es lo suficientemente concentrada se puede considerar que la $[NH_4^+]$ es constante, de modo que $[OH^-] = [NH_3] k$.

La sonda interna del electrodo detecta el potencial redox (E) que es función de la $[OH^-]$, así:

$$E = E^0 - k \ln [OH^-]$$

Como $[\text{OH}^-] \sim [\text{NH}_3]$, y teniendo en cuenta el comportamiento recto (con una pendiente B y una ordenada en origen A) en un determinado valor de concentraciones podemos tener en cuenta que:

$$E = A - B \log [\text{N-NH}_3]$$

2.3.5.2.1 Consideraciones prácticas:

- 🌿 Tanto muestras como patrones deben estar a la misma temperatura.
- 🌿 Todas las medidas deben efectuarse con la misma agitación.
- 🌿 Los daños mecánicos y los depósitos sobre la membrana interfieren en la respuesta del electrodo.
- 🌿 La fuerza iónica debe ser la misma en todas las disoluciones (patrones y muestras). El valor de pH debe situarse entre 3 y 8,5. Esto se garantiza generalmente con la adición del ajustador de fuerza iónica (ISA).

2.3.5.3 Nitrógeno como nitritos y nitratos: $[\text{N-NO}_2^-]$ y $[\text{N-NO}_3^-]$

Para realizar esta determinación las muestras tienen que ser previamente filtradas a través de filtros acoplados a jeringa de 2 μm de diámetro de poro, a continuación las muestras son analizadas por electroforesis capilar. Esta técnica consiste en aplicar una corriente eléctrica a un microcapilar, de forma que se crea un campo eléctrico que produce un flujo electroosmótico y hace migrar las especies cargadas a distinta velocidad. Las diferencias de movilidad de las distintas especies en el flujo electroforético dependen fundamentalmente de la carga de las especies y de las fuerzas de fricción, que están relacionadas con la forma y tamaño de las mismas así como con la viscosidad del medio.

Para esta determinación se emplea un equipo Hewlett Packard ^{3D}CE. El capilar empleado es de sílice fundida con una longitud efectiva de 40 cm y un diámetro interno de 50 μm . Como electrolito conductor de la corriente se utiliza una disolución de fosfato de sodio (0,1M). La inyección de la muestra se efectúa por presión a 50 mbar durante 4 segundos. Las determinaciones son realizadas a un voltaje de 30 kV con polaridad negativa y a una temperatura de 30°C. La detección de los iones se lleva

a cabo a una longitud de onda de 214 nm, empleando 450 nm como longitud de onda de referencia. La calibración se efectúa con patrones de concentraciones de nitrito y nitrato comprendidas entre 5 y 50 mgN/L.

Otro método para la determinación de nitratos en aguas residuales consiste en la medida de la absorbancia a 220 y 275 nm, tanto de los patrones preparados para constituir la recta de calibrado como de la muestra en cuestión, una vez determinadas las absorbancias a partir de un Espectrofotómetro UV-vis Perkin-Elmer Lambda 11 las concentraciones de nitratos son determinadas por el cálculo de la denominada Absorbancia real como se indica:

$$A_{\text{real}} = A_{220} - 2 \cdot A_{275}$$

Esta técnica debe ser empleada solamente para muestras con muy bajo contenido de materia orgánica, es decir, aguas naturales incontaminadas y suministros de agua potable. La curva de calibrado de nitratos verifica la ley de Beer hasta los 11 mgN/L. Dado que la materia orgánica disuelta puede absorber también a 220 nm al igual que los nitratos pero además absorbe a 275 nm, la medida de la absorbancia UV a 220 nm hace posible la rápida determinación de nitratos. Sin embargo, cuando la corrección de la absorbancia supera el 10 por 100 de la lectura a 220 nm no se debe emplear este método.

2.3.6 Protocolo para el análisis de bromuro

El electrodo de bromuro es un instrumento potenciométrico utilizado para la rápida determinación de iones de bromuro libres en productos alimenticios, bebidas, plantas, suelos y como indicador en titulaciones. El electrodo funciona como sensor o conductor iónico. El electrodo necesita un electrodo de referencia aparte para completar su circuito electrolítico. La tableta de bromuro de plata es prácticamente insoluble en las soluciones de muestra que se miden y produce un cambio potencial debido a los cambios en la actividad iónica de la muestra. Cuando se estabiliza la fuerza iónica de la muestra gracias a la adición de ISA, el voltaje es proporcional a la concentración de iones de bromuro en la solución y el electrodo sigue la ecuación de Nernst:

$$E = E_a + \frac{2,3RT}{nF} \log A_{ion}$$

Donde E es el potencial observado, E_a los voltajes internos fijos y de referencia, R la constante de los gases (8,314 J/K mol), n la carga del ión (-1), A_i la actividad iónica de la muestra, T la temperatura absoluta en °K y F la constante de Faraday ($9,648 \cdot 10^4$ C/equivalente).

2.3.6.1 Revisión rápida de la pendiente.

Conectamos el sensor al medidor de pH/mV/ISE.

Ponemos el medidor en modo mV (si está en otro modo, utilizar la tecla range).

Colocamos 100 mL de agua destilada en un vaso precipitado con una barra de agitación.

Colocamos el electrodo dentro de la muestra preparada.

Añadimos 1 mL de estandar (0,1 M o 1000 ppm) al vaso precipitado. Registramos el valor de mv cuando estabilice (Suele tardar unos 2 minutos en estabilizar).

Añadimos 10 mL más de estandar a la muestra y registramos el valor de mV cuando estabilice. Este valor debe ser menor que el anterior (más negativo).

Determinamos la diferencia entre los dos valores de mV. Un valor aceptable para esta pendiente es -56 ± 4 mV.

2.3.6.2 Preparación de la recta de calibrado.

Dependiendo de las concentraciones esperadas de nuestras muestras, prepararemos soluciones en esos rangos de concentración. La solución Hanna tiene 0,1 M o 7.990 ppm.

Una vez preparado el electrodo, preparamos las disoluciones patrón. Para ello cogemos 50 mL de disolución Hanna HI 4002-01 y añadimos agua destilada hasta 500 mL. Así obtenemos una disolución de 799 ppm. Con 5 mL de disolución Hanna y enrasando hasta 500 mL tenemos una disolución de 79,9 ppm. Así:

- 50 mL disolución Hanna en 500 mL → 799 ppm (Preparar para altas concentraciones).
- 5 mL disolución Hanna en 500 mL → 79,9 ppm (Preparar para medias concentraciones).
- 0,5 mL disolución Hanna en 500 mL → 7,99 ppm (Preparar para bajas concentraciones).

Un ejemplo para las rectas de calibrado se muestra en la figura 2-6.

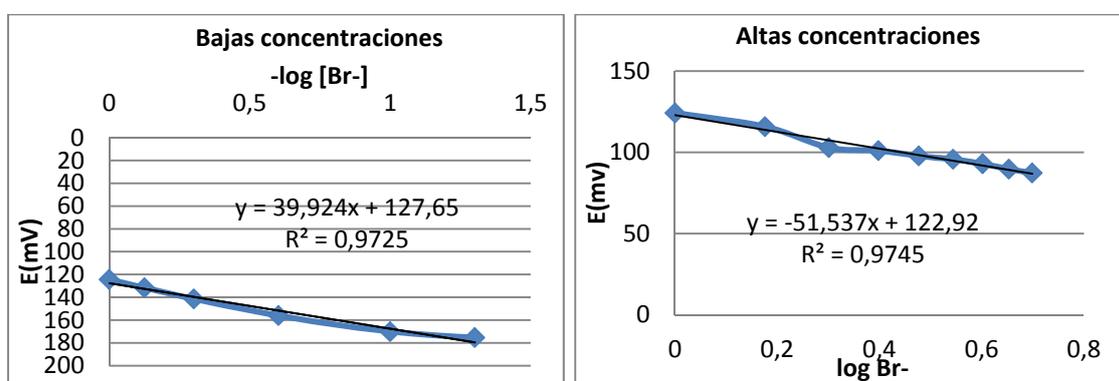


Figura 2-6: Ejemplo de curvas de calibrado de bromuro para bajas y altas concentraciones.

De los 100 mL de cada punto, las dividimos en dos réplicas de 50 mL. Ahora metemos el electrodo en la primera réplica del primer punto. En el momento de empezar la medición añadimos 1 mL de ISA for Halide Electrodes HI 4000-00 y registramos el valor de mV cuando estabilice. A menores concentraciones el electrodo tarda más tiempo en estabilizar. Además, si nos acercamos a 0,08 ppm el calibrado es menos fiable porque llega al límite de detección del aparato. Agitamos cada réplica con una barra de agitación del mismo tamaño y a las mismas revoluciones en todas las réplicas y muestras. Conviene lavar el electrodo con agua destilada y secar entre cada medida.

Una vez registrado el potencial de las dos réplicas, hacemos la media y ya tenemos un punto, que se representa frente al $-\text{Log} [\text{Br}^-]$.

Ahora podemos analizar las muestras del mismo modo que registramos los valores de los puntos de la recta. **No olvidar añadir el ISA al medir (1 parte por cada 50 partes de muestra).**

2.3.7 Actividad metanogénica y biodegradabilidad anaerobia.

La etapa metanogénica es, de forma general, la etapa más importante en la culminación del proceso anaerobio, por lo que el test de actividad metanogénica es un método idóneo para estudiar la capacidad del lodo para llevar a cabo dicha etapa. Estos ensayos permiten determinar la actividad metanogénica específica de un lodo anaerobio y estimar, por lo tanto, el contenido en bacterias metanogénicas del mismo.

El control periódico de la actividad del lodo permite detectar el deterioro del lodo, asociado esto a la toxicidad, deficiencia de nutrientes, excesiva acumulación de sólidos, etc. En todos los ensayos anaerobios se suministran los nutrientes esenciales para el crecimiento bacteriano con el fin de evitar una deficiencia de los mismos y conseguir la eficiencia máxima de actividad del lodo.

Los ensayos de biodegradación nos permiten conocer la estabilidad de un lodo anaerobio, es decir, si el lodo está muy mineralizado (estabilizado) o por el contrario tiene una alta cantidad de materia orgánica biodegradable susceptible de ser transformada en metano por parte de las bacterias metanogénicas. Estos ensayos se realizan de la misma forma que los ensayos de actividad metanogénica, a diferencia de que en los primeros no se añade ningún sustrato, puesto que es el propio lodo el sustrato que se va transformando en metano.

Existen distintos métodos para la realización de estos ensayos:

2.3.7.1 Método de desplazamiento del líquido alcalino

Los ensayos se llevan a cabo en viales de 500 mL, empleándose un volumen de 450 mL de muestra y se mantienen en cámaras o baños termostatizados según la temperatura a la que se quieren realizar. Los viales o digestores se conectan a un sistema de desplazamiento de líquido. El gas producido en el vial genera presión sobre un frasco invertido (frasco Mariotte) lleno de una disolución de NaOH con una concentración de

25 g/L. De esta forma, mientras que el CO₂ originado es absorbido en el medio básico dando lugar a carbonato, el metano consigue alcanzar el espacio libre del frasco produciendo el desplazamiento de un volumen equivalente de líquido, que se recoge en una probeta con el fin de medir su volumen. La disolución de sosa empleada deberá ser reemplazada cuando su pH sea inferior a 12.

2.3.7.2 Método de análisis cromatográfico de fase gas

Los ensayos se llevan a cabo en viales de 125 mL para encapsular, empleándose un volumen de 50 mL de muestra. Dichos viales son mantenidos a la temperatura deseada en cámaras o baños termostáticos y cuentan con un septo que permite la recogida de muestra en el espacio de cabeza mediante el empleo de jeringas, al tiempo que aseguran la hermeticidad del vial para evitar fugas del gas producido. La identificación y cuantificación del metano y dióxido de carbono generados se lleva a cabo mediante inyección de 0,5 mL del gas de espacio de cabeza en un cromatógrafo de gases con sistema de detección de captura térmica (CG/TCD). El detector TCD se basa en la diferencia de conductividad térmica (cantidad de calor transmitida por unidad de tiempo entre el gas portador y la muestra, situados a una distancia unidad y con una diferencia de temperatura entre ellos de 1°C entre el He y la muestra.

De forma previa a la inyección de las muestras es menester hacer una calibración de estos gases en un amplio rango de calibrado y con el mayor número de puntos posibles. Esta calibración se efectúa por el método de patrón externo empleando las diluciones apropiadas a partir de un gas de composición conocida.

Los calibrados se establecen a bajas, medias y altas concentraciones tanto para metano como para dióxido de carbono con el objetivo de disponer de un amplio rango de concentraciones viables. Para preparar los standards o patrones se extrae gas mediante una bolsa Tedlar de una bala con la siguiente composición química 35% CH₄, 35% CO₂ y 30% N₂. Mediante la transferencia de las correspondientes cantidades de gas desde la bolsa Tedlar a viales de cristal de 125 mL se preparan patrones primarios de concentración 0,022%, 0,28% y 0,84% para metano y 2,8%, 8,4% y 19,6% para dióxido de carbono. La inyección de cantidades variables de gas desde 0,2 mL a 1 mL proporciona las curvas de calibrado total para cada componente como se muestra en

la figura 2-10, pero tras la determinación de las áreas asociadas a los gases emitidos en el ensayo, observamos que se encuentran en el rango bajo de concentración, de modo que con objeto de reducir al máximo el error emplearemos curvas de calibrado hechas en rangos de baja concentración que cubran el intervalo de resultados obtenidos para cada campaña. Un ejemplo se encuentra recogido en la figura 2-7.

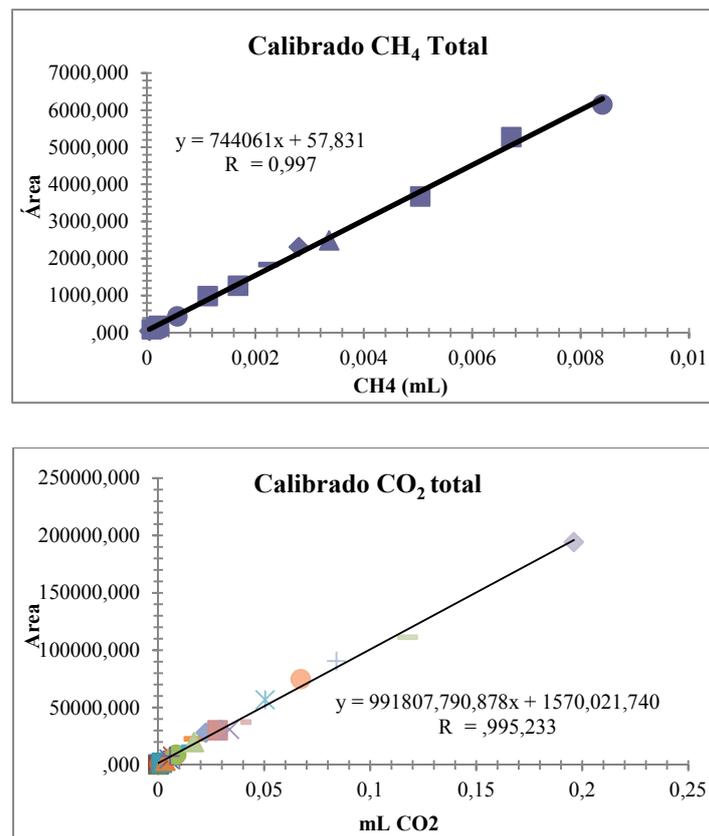


Figura 2-7: Rectas de calibrado para dióxido de carbono y metano.

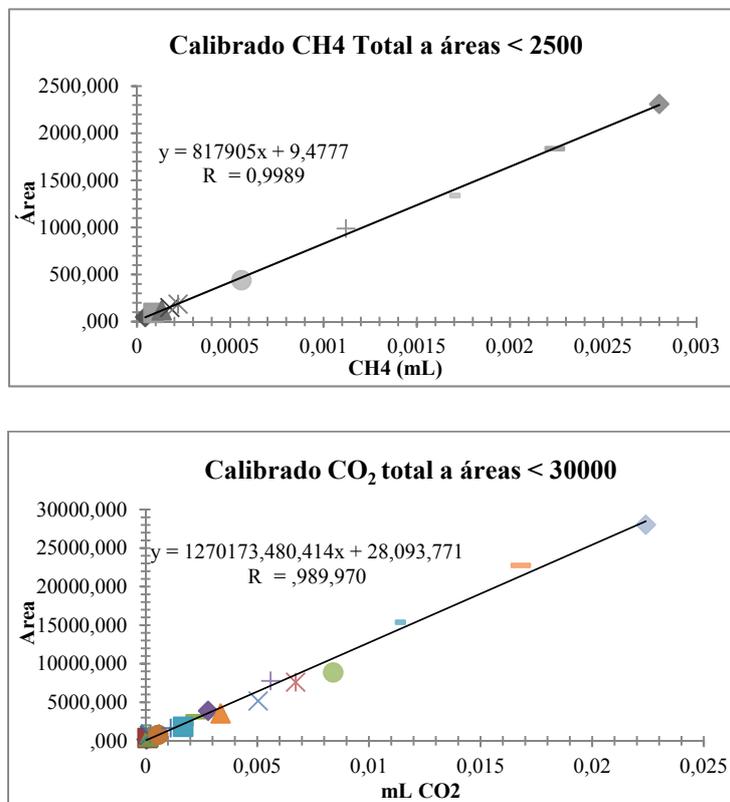


Figura 2-8: Rectas de calibrado para dióxido de carbono y metano con menor rango de calibrado.

El método de análisis se lleva a cabo en un equipo Hewlett Packard Series II 5890, empleando Helio (200 kPa) como fase móvil y a un flujo de 15 mL/min que atraviesa una columna PoraPak/Q 1,83 m x 24 mm (W 80/100) a una temperatura máxima de 250°C. El sistema de inyección es manual y el volumen de inyección empleado es de 0,5 mL a una temperatura de inyección de 90°C. El horno del cromatógrafo requiere un tiempo de equilibrado de 1 minuto y a una temperatura máxima de 450°C. El programa de temperaturas del método cromatográfico consiste en mantener el horno a 30°C durante 20 minutos. El sistema de detección empleado es un detector de conductividad térmica (TCD) a una temperatura de 100°C.

En ambos ensayos se toma el volumen necesario de muestra para asegurar un contenido final 2-3 mgSSV/L, haciendo diluciones si fuera necesario, sobre el volumen de muestra se añade la cantidad necesaria de ácido acético neutralizado partiendo de una disolución madre de 100 g/L con el fin de asegurar una concentración final de 0,5 g/L (sólo para ensayos metanogénicos y no así para los ensayos de biodegradabilidad anaerobia). De igual modo, se añade la cantidad necesaria de micro y macronutrientes para asegurar una concentración final del mismo de 2 mL/L a partir de una disolución madre de 50 g/L que deberá se preparada en el momento.

Finalmente el pH de las muestras preparadas es ajustado entre 6,9-7,0 con HCl o NaOH según convenga y se borbotea nitrógeno en la fase gas sobre la disolución con el fin de alcanzar un ambiente anaerobio.

La actividad metanogénica se calcula y expresa de la siguiente forma:

Método de desplazamiento de líquido alcalino

$$\text{Act. (gDQO-CH}_4\text{/gSSV}\cdot\text{d)} = \text{Pte.m (mL CH}_4\text{/d)} / (385 \text{ mLCH}_4\text{/gDQO}\cdot 0,45 \text{ L}\cdot\text{[SSV]})$$

Método de análisis cromatográfico de fase gas

$$\text{Act. (gDQO-CH}_4\text{/gSSV}\cdot\text{d)} = \text{Pte.m (mL CH}_4\text{/d)} / (376 \text{ mLCH}_4\text{/gDQO}\cdot 0,05 \text{ L}\cdot\text{SSV})$$

donde la Pte.m se refiere a la pendiente máxima de la curva de producción de metano acumulado, el factor 385 o 376 corresponde a la conversión de volumen de metano a DQO del metano (según las condiciones de medida, Soto *et al.*, 1992) y SSV a la concentración de lodos en el ensayo. Además, en ambos casos se emplea el valor del volumen de ensayo (0,45 L y 0,05 L, respectivamente).

Para la biodegradabilidad anaerobia, se empleó el valor de la producción específica del metano o potencial metanogénico, obtenido a partir de la producción acumulada final de metano (V_{CH_4}), de la siguiente forma (Método de análisis cromatográfica de fase gas (Soto *et al.*, 1992).

$$\text{Potencial metanogénico (gDQO-CH}_4\text{/gSSV)} = (V_{\text{CH}_4}/376) / (0,05 \text{ L}\cdot\text{SSV})$$

2.3.8 Conductividad Hidráulica

El ensayo de conductividad hidráulica se realiza con objeto de evaluar la colmatación del medio granular en los humedales. En este ensayo se mide con una sonda el descenso de nivel frente al tiempo, de una columna de agua por infiltración en una zona de sondeo determinada. Para el cálculo de la conductividad hidráulica (K) se hace uso de la Lei de Darcy, según la siguiente expresión:

$$K = \frac{d^2 \ln \frac{2L}{d}}{8Lt} \ln \frac{h_1}{h_2}$$

2.3.8.1 Material

1. Tubo de acero de 8 cm de diámetro (afilado en un extremo y con agujeros desde el extremo afilado hasta una distancia de 15 cm).
2. Sonda de presión hidrostática (Transmisor de nivel modelo TNS-119-Desin Instrument).
3. Datataker DT50.
4. Ordenador con programa específico de registro instalado "De Transfer".

2.3.8.2 Procedimiento

1. La sonda de presión se conecta en uno de los canales del Datataker que se conecta, a su vez, al ordenador, y este a la corriente o batería. Es necesario cebar la sonda. La sonda toma las medidas en mA, con un rango de 4-20 mA que corresponden a 0-1 m de columna de agua.
2. Abrir el programa y proceder a su acondicionamiento para operar en él una vez reconocida la sonda.
3. Retirar la capa superficial de la grava hasta alcanzar el nivel de agua del lecho en la zona de sondeo.
4. Introducir el tubo en dicho punto alterando el medio lo menos posible.

5. Introducir la sonda de presión dentro del tubo de modo que descansa sobre la grava.
6. Comenzar las lecturas en el ordenador, tomando en este momento la medida de referencia para detener luego el ensayo. Tomar medidas cada segundo.
7. Llenar el tubo de agua de la forma más rápida y homogénea posible, de modo que la medida más alta del ordenador da el valor de h_1 .
8. El ensayo se finaliza cuando la medida alcanza de nuevo el nivel de referencia o una vez transcurridos 5 minutos desde el comienzo del análisis, teniendo en cuenta que para el tratamiento de los datos sólo se emplean 100 s.
9. Guardar los datos obtenidos y tratarlos pasando para eso los valores a m de columna de agua según la recta de regresión m.c.a/mA, calcular el valor teórico de h_2 según la Ley de Darcy y mediante el cálculo de residuos calcular el valor de K que los minimiza.

2.4 Protocolo para la determinación de emisiones gaseosas en los humedales

Para la captación de gases de efecto invernadero emitidos por los humedales se utiliza una campana de polietileno sobre la superficie del humedal, donde quedan retenidos los gases. Se realizaron diversas campañas de medición de gases, que vienen detalladas en el capítulo 7 de esta tesis.

2.4.1 Preparación de las campanas.

Se coloca el medidor de temperatura, con la sonda dentro de la campana, y el display por fuera.

Utilizaremos un alambre hueco por donde se extrae la muestra gaseosa. Se coloca un extremo de la conducción de alambre dentro de la campana y otro fuera, pasándola por debajo.

Hay que colocar las campanas boca abajo en los puntos adecuados de muestreo. Se entierra la base de la campana unos cm en la grava hasta llegar al nivel del agua (caso

del humedal FHSS) o en el lodo (caso del humedal FHS). Se tapan con papel de aluminio o cartón para aislarlas del calor si es necesario.



Foto 2-1: Campanas para la medida de emisión de gases de efecto invernadero.

2.4.2 Toma de muestras de gases.

El método descrito a continuación se utilizó puntualmente, sobre todo para los primeros muestreos:

El primer paso es coger la jeringa grande e insuflar 10 mL de aire dentro de la conducción para quitar la posible condensación de vapor de agua en la conducción. La jeringa debe tener el septum para adaptarlo a la conducción.



Foto 2-2: Eliminación de la condensación en la conducción de extracción del gas.

Ahora metemos la bolsa donde se recoge el gas y la metemos en la botella Mariot, enganando la entrada en su sitio.



Foto 2-3: Colocación de la bolsa de gases.

Cerramos el bote y presionamos en el botón blanco que indica que abrimos la entrada de aire. Colocamos la pera con el color verde hacia la botella. Eso nos indica que insuflaremos aire dentro de la botella a través de la pera y con la salida de aire abierta. De este modo entra aire en la botella haciendo presión que vacía el aire que tenga la bolsa.



Foto 2-4: Colocación de la pera extractora y apertura de la válvula de salida de gas.

A continuación, presionamos en el botón negro de la botella para cerrar la entrada de aire a la botella y no se contamine. Damos la vuelta a la pera con el color rojo hacia la botella (modo succión).



Foto 2-5: Colocación de la pera en modo succión.

Sacamos la tuerca de entrada y metemos la conducción por el agujero central de la tuerca.



Foto 2-6: Apertura de la tuerca de conexión a la conducción.



Foto 2-7: Colocación de la tuerca en la conducción.

Enganchamos la conducción en la entrada de la tuerca y apretamos la tuerca para cerrar.



Foto 2-8: Enganche de la conducción a la botella de gases.

Presionamos el botón blanco para permitir la entrada del gas de la campana a la bolsa. Comenzamos a presionar la pera (en modo succión, parte roja hacia la botella) e irá entrando poco a poco aire de la campana en la bolsa. Se tarda unos 5 minutos en conseguir que entre aire suficiente en la bolsa.

Al terminar de meter aire en la bolsa, cerramos la entrada de aire presionando el botón negro para evitar que entre aire a la botella y contamine la muestra. Ahora procedemos de modo inverso; sacamos la pera, desenroscamos la tuerca y sacamos la conducción, dejamos la tuerca en su sitio, abrimos la botella, sacamos la bolsa y ya estamos preparados para coger la siguiente muestra.

Hay que tomar datos de la ubicación de las campanas, hora y temperatura inicial al colocar la campana, y hora y temperatura de cada recogida de muestra.

2.4.3 Extracción por septum

Posteriormente se optó por la extracción y muestreo de gases por medio de un septum de goma en la parte superior de la campana. Se utilizaba una jeringuilla de 50 mL, para primero homogeneizar la atmósfera de la campana con varios bombeos, y posteriormente se cogían 100 mL de muestra de gas, que se introducían en las bolsas para gases y se llevaban al laboratorio para su posterior análisis.



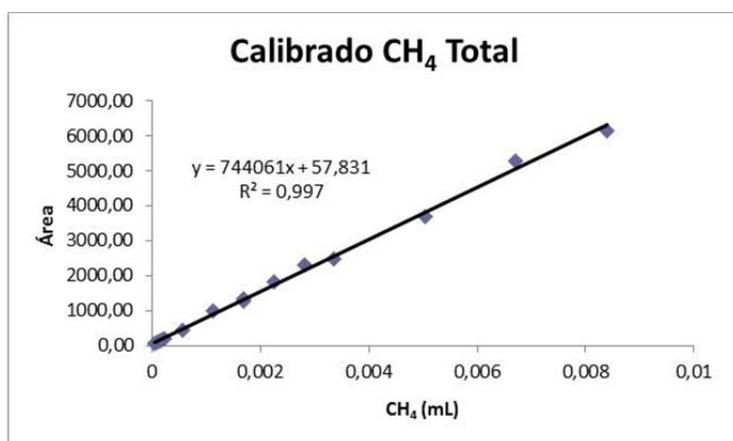
Figura 2-9: Homogeneización previa a la toma de muestra a través del septum y captación de la misma.

Este método era mucho más sencillo y fiable que la extracción por medio del bombeo con la pera, ya que la conducción de alambre acumulaba condensación en su interior, taponándose y haciendo muy complicada la extracción de la muestra de gas.

2.4.4 Análisis en laboratorio de las muestras por cromatografía de gases.

El análisis de la composición del biogas se hizo por cromatografía gaseosa (CG), con un cromatógrafo Hewlett Packard serie II, dotado con un detector de conductividad térmica (TCD). La fase estacionaria era una columna de huecos moleculares PORAPACK Q W80/100 de criba, de dimensiones 2mX .1/8". El análisis cuantitativo se hizo por el método de patrón externo, donde se hacía una recta de calibrado área frente a volumen de los distintos gases, es decir CH₄, CO₂ y N₂.

Figura 2-10: Ejemplo de recta de calibrado para el CH₄.



2.5 Bibliografía

- APHA. 1995. Standard methods. 19th Edition. American Public Health Association, Washington, DC.
- Field, J., Sierra, R. e Lettinga, G.; (1988). Ensayos anaerobios. Actas 4º Seminario de Depuración Anaerobia de aguas residuales. Valladolid, 23-25 Noviembre, 52-81.
- Ligero Martínez-Risco, P. Tesis de doctorado. Hidrólise e granulación no tratamento anaerobio de augas residuais urbanas. Universidad de A Coruña. (2001).
- Ruiz, I., Díaz, M.A., Crujeiras, B., García, J., Soto, M. (2010). Solids hydrolysis and accumulation in a hybrid anaerobic digester-constructed wetlands system. Ecological Engineering 36, 1007–1016.
- Soto, M., Méndez, R., Lema, J.R.; (1992). Determinación de toxicidad y biodegradabilidad anaerobia de aguas residuales. Tecnología del Agua, 90, 70-81.

CAPÍTULO 3

Tratamiento de aguas residuales de bodega en un sistema híbrido de humedales construidos

3 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE BODEGA EN UN SISTEMA HÍBRIDO DE HUMEDALES CONSTRUIDOS

Resumen

Se construyó un sistema híbrido de humedales a escala real para tratar efluentes derivados de una bodega, junto con las aguas residuales de su actividad turística. El sistema de tratamiento consistió en un digestor anaerobio hidrolítico de flujo ascendente (HUSB, Hydrolytic upflow sludge bed) para la eliminación de sólidos suspendidos, un humedal de flujo vertical (FV) y tres humedales de flujo subsuperficial horizontal (FHSS) en paralelo. El digestor HUSB redujo la concentración de SST a 72-172 mg/L, ayudando en la prevención de la colmatación, mientras que las concentraciones orgánicas en el agua residual de entrada al humedal FV oscilaron entre 422 y 2178 mg DQO/L y entre 216 y 1379 mg DBO₅/L. Con una carga hidráulica promedio (VCH) de 19,5 mm/d y unas cargas superficiales (VCOS) de 30,4 g DQO/m²·d y 18,4 g DBO₅/m²·d, las eficiencias promedio del sistema global FV+FHSS fueron del 86,8% para SST, 73,3% para DQO y 74,2% para DBO₅. El sistema también eliminó el 52,4% del nitrógeno total Kjeldhal (NTK), el 55,4% del NH₃-N y el 17,4% de los fosfatos. Mientras que la unidad FV mostró elevadas tasas de eliminación, las unidades FHSS operaron a menores tasas de eliminación de las previamente indicadas. Las unidades de humedales mostraron una rápida adaptación a valores bajos de pH. Se realizó un análisis de regresión lineal que indicó que las variables independientes VCOS y temperatura determinaron más del 95% de la variación en el rendimiento y eficiencia del sistema de humedales y ofreció modelos matemáticos simples para el diseño y para propósitos de futuras descripciones de sistemas de depuración.

3.1 Introducción

Las aguas residuales de las bodegas generadas por varios procesos y operaciones llevadas a cabo en la producción del vino provienen fundamentalmente del agua utilizada para el lavado del equipamiento y botellas y de procesos de refrigerado. Este residuo constituye un serio problema medioambiental en los países productores de vino (Serrano *et al.*, 2009; Ortigara *et al.* 2009; Lofrano *et al.* 2009). Durante el curso de cada año, los caudales y concentraciones varían enormemente en relación al periodo de trabajo (vendimia, filtrado, embotellado), al tamaño de la bodega, el producto (vino blanco, tinto, vinos especiales o subproductos como licores), o a la estrategia de gestión de residuos (Petruccioli *et al.*, 2002; Fernández *et al.*, 2007).

Las aguas residuales de bodegas contienen altas concentraciones de materia orgánica soluble rápidamente biodegradable y un contenido variable de sólidos suspendidos. La concentración de DQO (demanda química de oxígeno) varía de 500 a 45.000 mg/L y la de sólidos suspendidos totales (SST) oscila entre 12 y 7.300 mg/L, mientras que la demanda biológica de oxígeno (DBO₅) anda sobre 0,4-0,9 del valor de la DQO (Shepherd *et al.*, 2001; Petruccioli *et al.*, 2002; Masi *et al.*, 2002; Mosteo *et al.* 2008). Las concentraciones de compuestos de nitrógeno y fósforo en las aguas de bodegas son usualmente bajas y el pH varía de 3,5 a 7,0. Los constituyentes recalcitrantes comprenden entre 0,1-5% de la DQO total, correspondiendo principalmente la fracción biodegradable al etanol, glucosa, fructosa y ácido tartárico (Rodríguez *et al.*, 2007; Vymazal, 2009; Bolzanella & Rosso, 2009).

Los sistemas de tratamiento convencionales no tratan eficazmente los residuos generados en las bodegas (Petruccioli *et al.*, 2002; Mosteo *et al.*, 2006), ya que las aguas residuales de estas instalaciones son altamente concentradas en términos de DQO y muestran una elevada variabilidad en el caudal y cargas, tanto diaria como estacionalmente. Así, la necesidad de desarrollar biotratamientos no convencionales, tanto aerobios como anaerobios (Petruccioli *et al.*, 2002; Grismer *et al.*, 2003; Artiga *et al.*, 2005; Mosteo *et al.* 2008) está aumentando. Los digestores anaerobios metanogénicos pueden ser una buena opción, en particular para la eliminación de compuestos orgánicos fácilmente biodegradables de las corrientes más concentradas

(Fernández *et al.*, 2007). Los métodos de tratamiento naturales, como los humedales construidos (HC), han sido también considerados como medios para tratar estas aguas residuales (Masi *et al.*, 2002; Grismer *et al.*, 2003; Mulidzi, 2007). Los humedales construidos eliminan eficazmente materia orgánica, exceso de nutrientes y otros contaminantes, asimilan elevadas variaciones en los caudales y cargas orgánicas y neutralizan el bajo pH. Los humedales construidos son sistemas muy atractivos para bodegas de tamaño medio debido a sus bajos costes de operación y mantenimiento (Masi *et al.*, 2002).

Los humedales de flujo subsuperficial horizontal (FHSS) presentan una alta eficacia de eliminación de materia orgánica y sólidos suspendidos y aceptan fluctuaciones estacionales de caudal sin efectos adversos (Billore *et al.*, 2001; Vymazal, 2009). Los humedales de flujo vertical (FV) presentan mejor oxigenación y mayores tasas de degradación aerobia (Cooper, 2005). El tratamiento de aguas residuales de bodegas en humedales construidos requiere un pretratamiento avanzado para la eliminación de sólidos en suspensión (Shepherd *et al.*, 2001; Grismer *et al.*, 2003). El pretratamiento en un digestor anaerobio hidrolítico de flujo ascendente (HUSB) es intensivo, eficiente y una tecnología de bajo coste para aguas residuales domésticas (Álvarez *et al.*, 2003), y puede ser aplicado también al pretratamiento de aguas de bodegas. La combinación de digestores anaerobios para el pretratamiento y los humedales construidos para el postratamiento parecen ser una aproximación prometedora (Álvarez *et al.*, 2008).

Los informes disponibles en unidades FHSS tratando aguas de bodegas indican que los sistemas en operación han sido construidos con una alta profundidad de 0,7-1,0 m (Masi *et al.*, 2002; Grismer *et al.*, 2003; Mulidzi, 2007). Sin embargo, la mayoría de los humedales construidos tratando aguas urbanas y otras aguas industriales y de granjas de animales tienen menores profundidades de la lámina de agua, oscilando entre 0,3-0,6 m (Kadlec *et al.*, 2000; García *et al.*, 2004). Se considera que la capacidad de tratamiento de un FHSS es debida principalmente a la transferencia de oxígeno a través de la interfaz aire-agua, con los que balsas menos profundas presentaron medios más oxigenados y mayores capacidades de tratamiento. El potencial de transferencia de oxígeno podría ser similar o menor para balsas más profundas, así,

con el oxígeno alcanzando una parte menor de la balsa, llevaría a procesos anaerobios en el resto de la balsa. Con esto, en el caso de aguas residuales conteniendo materia orgánica rápidamente biodegradable en condiciones anaerobias, la tasa global de eliminación superficial podría ser mayor para balsas más profundas, debido al predominio de procesos anaerobios metanogénicos junto con elevados tiempos de retención. En este caso, se esperarían mayores emisiones de metano de los humedales más profundos tratando aguas de bodegas. Para evitar o limitar las emisiones de metano, se seleccionaron humedales menos profundos para el presente estudio, incluyendo unidades de 0,6 y 0,3 m. Además, una de las razones para la configuración de este sistema híbrido de humedales fue evitar o limitar los procesos anaerobios incontrolados. Para ello, se construyó una unidad de flujo vertical FV como primera unidad del sistema híbrido debido a su mayor potencial de oxigenación en comparación con los humedales de flujo subsuperficial horizontal FHSS.

El objetivo del presente estudio fue operar un sistema híbrido de humedales construidos a escala real para tratar el agua de una bodega representativa de tamaño medio gallega. El agua residual era pretratada en un digestor HUSB. Se evaluó la influencia de las condiciones de operación en el rendimiento de las unidades FV y FHSS separadamente, con el objetivo de mejorar los criterios de diseño.

3.2 Materiales y métodos

3.2.1 Configuración del sistema híbrido de humedales y características

La planta depuradora se localizó en Pontevedra (noroeste de España), y fue diseñada para tratar el agua residual de una bodega con una producción de 315.000 L de vino blanco (Denominación de Origen Rías Baixas). Adicionalmente, se trataron los vertidos de las actividades turísticas y de restauración que tenían lugar en la bodega, principalmente durante fines de semana y algunos periodos al año.

La figura 3-1 muestra una representación esquemática del sistema de humedales construidos, que consistía en un digestor hidrolítico de flujo ascendente (HUSB) anaerobio de 6 m³ de volumen, un humedal de flujo vertical FV de 50 m² de superficie y tres humedales de flujo subsuperficial horizontal FHSS de 100 m² cada uno. Los

humedales fueron plantados con 3-4 unidades/m² de *Phragmites australis* (FV) y *Juncus efusus* (FHSS), comenzando su operación el 14 de abril de 2008.

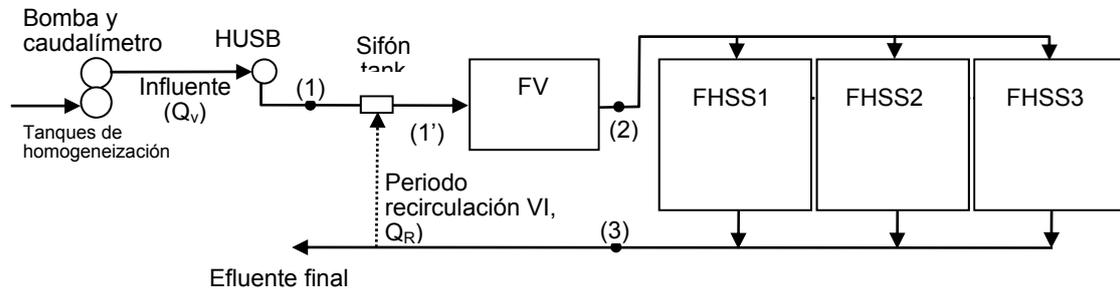


Figura 3-1: Representación esquemática del sistema de humedales construidos. Puntos de muestreo S1) Influyente, S2) efluente del digestor HUSB, S3) efluente del humedal FV e influente de los humedales FHSS, S4, S5 y S6) efluente de los humedales FHSS.

El digestor HUSB consistió en un tanque cilíndrico hermético de 1,5 m de diámetro y 4 m de altura construido *in situ* e impermeabilizado con pintura epoxi. El agua residual llegaba a unos tanques de homogeneización de 8,6 m³ cada uno y después era bombeada al fondo del digestor HUSB a un caudal de menos de 15 L/min para limitar la velocidad ascensional en el digestor a 0,5 m/h. El efluente del digestor HUSB entraba en un tanque equipado con un sifón, permitiendo la alimentación intermitente al humedal FV en dosis de unos 500-600 L. Entre los días 316 y 434 de operación, el efluente final fue recirculado al tanque del sifón con un caudal constante de 17,6 m³/d.

La unidad FV tenía unas medidas de 8,3 x 6 x 1,4 m (largo, ancho y profundidad) construido *in situ* en muros reforzados de hormigón e impermeabilizado con pintura epoxi. La capa de drenaje, de 20 cm de espesor, se hizo con grava granítica de 8-16 mm en el fondo del humedal, y se equipó con tuberías de drenaje de 70 mm de diámetro. Sobre esta capa de drenaje se instaló el medio filtrante, de 80 cm de espesor, hecho con grava granítica de 3-6 mm de diámetro. Finalmente, encima del medio filtrante se colocó una capa de distribución de 20 cm de espesor, compuesta de grava granítica de 8-16 mm de diámetro sobre la cual se instalaron las tuberías de distribución del influente.

De este modo, el efluente del humedal FV drenaba el agua por gravedad en los humedales FHSS. El influente se distribuyó uniformemente en la zona de entrada de cada unidad FHSS mediante una tubería perforada (200 mm de diámetro) situada horizontal y perpendicularmente a la dirección de flujo. El medio que rodeaba estas tuberías era piedra de 60 mm. El agua residual alcanzaba el medio filtrante a través de orificios de 40 mm de diámetro hechos en las tuberías de entrada, situadas a un metro de dicho medio filtrante. Al final de cada humedal FHSS, se colocó una tubería similar colectora, perforada y cubierta por piedra de 60 mm de diámetro. Las unidades FHSS tenían unas dimensiones de 10 x 10 m, rellenas con medio filtrante de grava lavada de 6-12 mm de diámetro hasta una altura de 0,35 m (FHSS1) y 0,65 m (FHSS2 y FHSS3). El nivel de agua se estableció a una profundidad de 0,3 m (FHSS1) y 0,6 m (FHSS2 y FHSS3) en la zona de salida. Las 3 unidades FHSS tenían una pendiente a favor del flujo del 1%.

3.2.2 Muestreo y análisis

Se aplicó un procedimiento de muestreo que perseguía alcanzar una alta caracterización del influente. Se tomaron 3 muestras simples (tomadas aproximadamente a las 9 h, 12 h y 17 h) cada lunes y jueves de los influentes de las unidades FV y FHSS (S1 y S2 en los puntos 1 y 2, Figura 3-1) para obtener una muestra integrada semanal para el análisis. Las muestras simples de los jueves a las 9 h y las 12 h se mantenían refrigeradas hasta las 17 h, y después la muestra integrada se congelaba y almacenaba en el sitio hasta las 17 h del siguiente lunes. Las muestras simples de los lunes se mantenían refrigeradas hasta las 17 h y después eran transportadas refrigeradas hasta el laboratorio, junto con las muestras congeladas del jueves anterior. Después de descongelar las muestras, las del jueves y lunes se combinaban para obtener una muestra integrada semanal. Para los efluentes de los FHSS (S3 en el punto 3), las muestras simples se recogían sólo una vez los lunes y se enviaban refrigeradas al laboratorio. Esto se justifica por el elevado tiempo de retención en estas unidades y por el efecto de laminación en la concentración efluente.

El caudal influente al sistema de humedales (Q_v en el punto 1) se midió mediante un caudalímetro modelo Iberfluid electronic meter tipo E-7000, que registraba los volúmenes acumulados de agua residual alimentada al sistema de tratamiento. El

análisis de la DQO, DBO₅, SST, Nitrógeno total Kjeldahl (NTK), nitrógeno amoniacal (NH₃-N) y fosfatos (PO₄³⁻) se llevó a cabo en el laboratorio, mientras que la temperatura (T), oxígeno disuelto (OD), potencial de óxido-reducción (ORP) y pH fueron determinados *in situ*. Todos los parámetros analíticos se determinaron de acuerdo a los métodos descritos en el *Standard Methods* (1995).

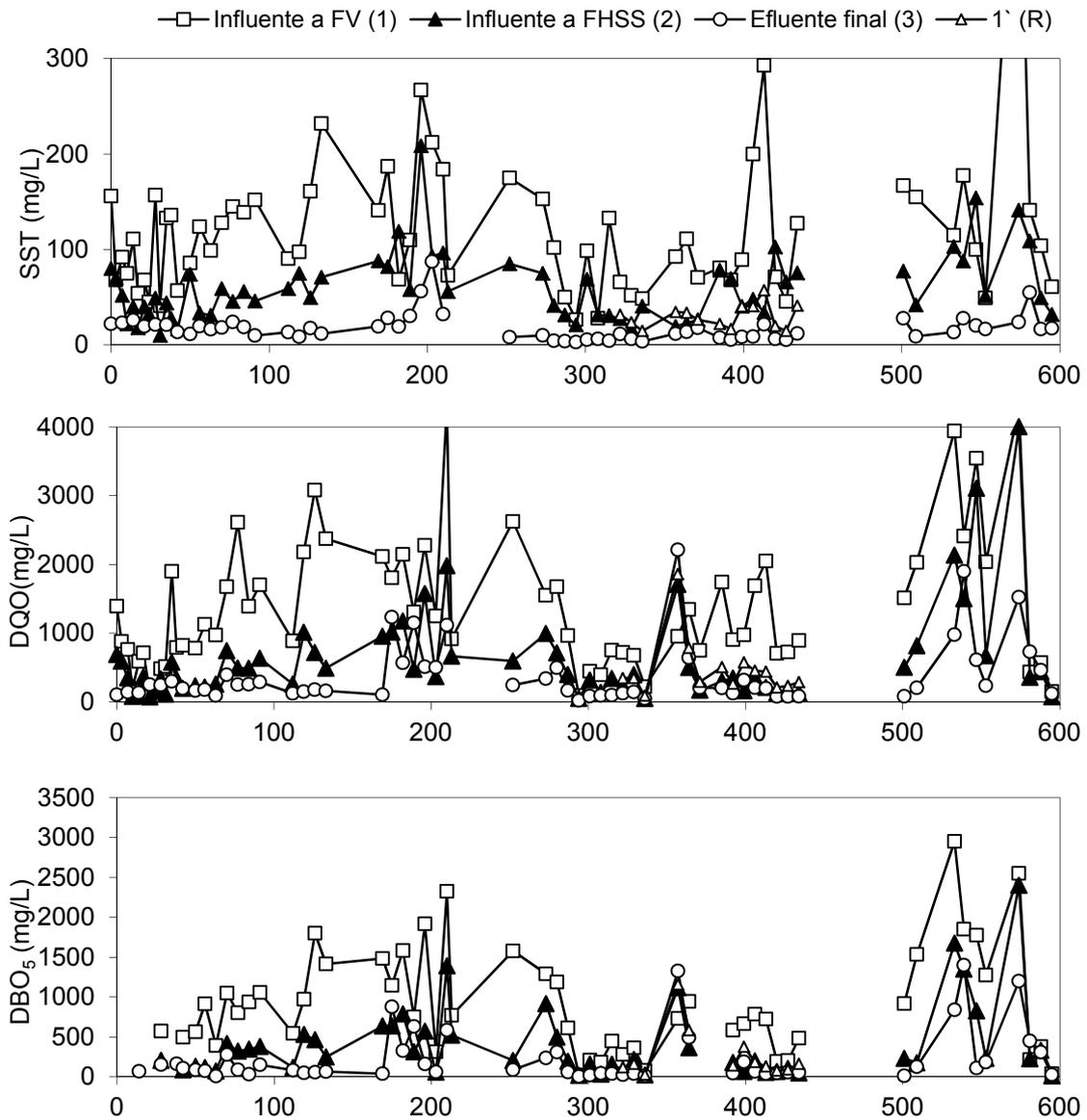
3.2.3 Método estadístico

Los análisis estadísticos se llevaron a cabo siguiendo los métodos descritos por Navidi (2006). La bondad del ajuste de mínimos cuadrados (regresión lineal simple y múltiple) se evaluó por el cuadrado del coeficiente de correlación (R²), el coeficiente R² ajustado, el valor estadístico F y la probabilidad (*p*). Para la selección de los mejores modelos multivariantes se utilizó una combinación de los procedimientos de regresión paso a paso y regresión con mejores subconjuntos de variables independientes.

3.3 Resultados

3.3.1 Operación en los humedales: concentraciones influentes y efluentes

La figura 3-2 muestra las características del influente y efluentes a cada unidad de humedales. La puesta en marcha de la planta tuvo lugar durante los primeros 50 días de operación, cuando la eficiencia de eliminación de DQO, DBO₅ y SST se incrementó progresivamente. Después de la puesta en marcha, la operación de la planta se dividió en 7 periodos de trabajo. Estos periodos se seleccionaron siguiendo el criterio de permitir periodos de concentraciones y caudales homogéneos de al menos 3 semanas, como se indicó por los respectivos valores promedio y desviaciones estándar. Algunos datos intermedios no fueron considerados para el análisis debido a las altas variaciones de la concentración o del caudal. Los primeros 5 periodos (I-V) y el último (VII) correspondieron a la operación de la planta en serie sin recirculación de efluente, mientras que durante el periodo VI, el efluente de la planta fue recirculado al tanque de sifón.



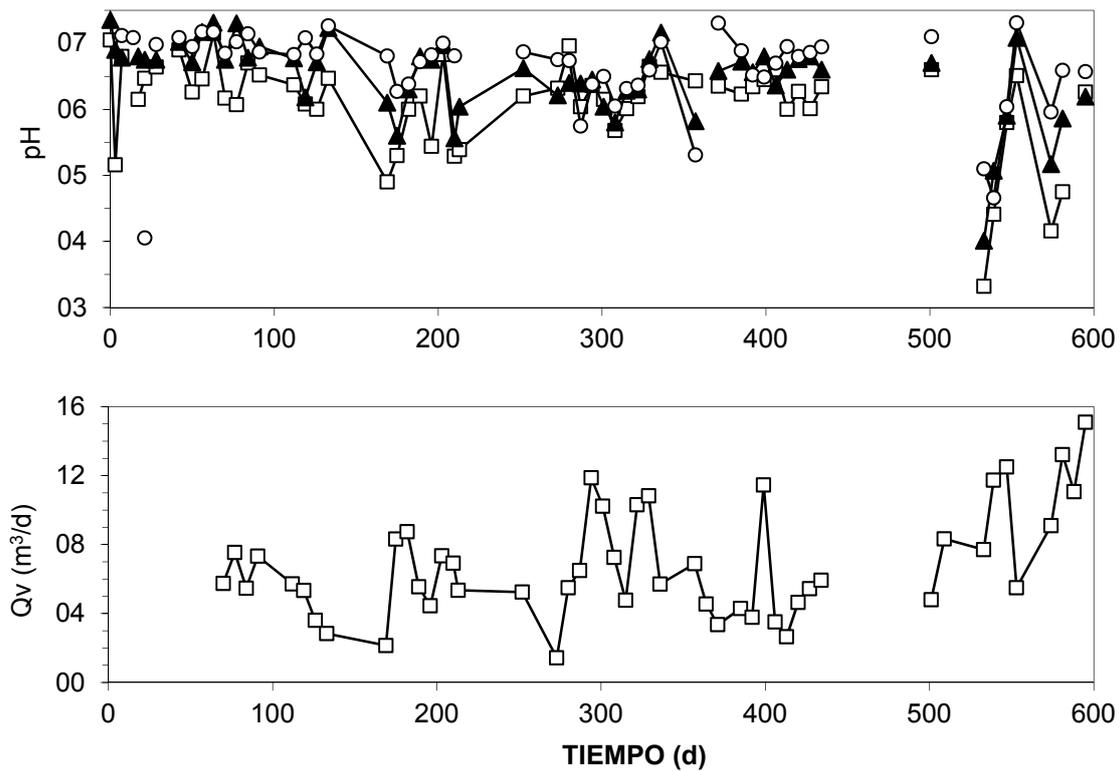


Figura 3-2: Variación de las características del influente y efluente a cada humedal.

La tabla 3-1 presenta los valores promedio para los diferentes parámetros del agua residual que entraban al sistema híbrido de humedales, para el efluente del humedal FV y para el efluente final. El influente a la unidad FV procede del pretratamiento en un digestor anaerobio hidrolítico que principalmente eliminaba sólidos suspendidos. Por lo tanto, los niveles de SST en el influente estuvieron por lo general por debajo de 200 mg/L (figura 3-2), mientras que los valores promedio para los periodos seleccionados variaron entre 72 y 172 mg/L; el promedio global fue de 129 ± 88 mg SST/L. Los SST en el efluente del humedal FV fueron generalmente menores de 90 mg/L (con un promedio global de 65 ± 38 mg/L), y mostraron un mayor decrecimiento en el efluente final (17 ± 15 mg SST/L).

Tabla 3-1: Características del agua residual influente y efluente para los diferentes periodos operacionales

Periodo (días)I	n ^a	T	pH	SST	DQO	DBO ₅	NTK	N-NH ₃	PO ₄ ³⁻	Q _v (m ³ /d)
Agua bruta										
I (50-91)	5	23,0±2,3	6,9±0,9	165±60	1654±734	984±439	66,15±28,27	10,44±6,83	4,23±3,56	6,50±1,80
II (112-169)	5	25,3±2,6	6,15±0,7	267±265	2534±836	1568±494	91,95±18,99	105,40±37,96	8,03±2,60	3,50±2,02
III (170-210)	6	21,1±2,4	6,12±0,65	436±131	3251±1473	1599±809	72,81±15,54	16,86±4,33	1,07±0,55	7,09±1,41
IV (266-287)	3	13,5±0,6	6,58±0,53	159±59	1521±686	1035±507	42,95±31,25	7,41±6,11	0,17±0,14	5,04±2,56
V (288-315)	4	14,5±0,7	6,13±0,14	655±931	754±848	187±180	21,84±nd	7,16±3,86	1,50±1,62	8,65±3,40
VI (377-434) (R)	8	23,0±2,5	6,42±0,45	385±255	1802±573	952±452	85,81±34,11	77,92±78,98	3,61±1,49	5,38±1,83
VII (533-595)	8	18,1±2,9	5,07±1,23	467±390	3002±2658	1825±1725	83,63±61,02	34,22±59,56	nd	10,74±3,13
Total (51-595)	50	20,1±4,3	6,20±0,87	387±365	2107±1497	1194±955	62,28±37,71	33,85±49,09	3,10±2,82	6,25±2,58
Máximo		28,0	8,70	2050	7642	4675	147,12	195,08	9,86	13,65
Mínimo		12,3	3,47	57	81	13	10,08	0,81	0,07	1,43
Influente (S ₁)										
I (50-91)	5	24,2±1,6	6,51±0,39	131±19	1581±583	859±247	70,08±20,30	15,58±10,29	4,48±3,75	6,50±1,80
II (112-169)	5	23,9±2,1	5,96±0,63	144±57	2128±792	1243±490	108,60±41,82	101,48±75,54	5,17±0,16	3,50±2,02
III (170-210)	6	17,9±2,7	5,84±0,61	172±71	2178±1,114	1339±749	57,66±9,14	21,30±2,88	1,54±1,08	7,09±1,41
IV (266-287)	3	11,5±1,6	6,44±0,47	102±51	1397±380	1031±365	18,86±14,00	2,29±2,11	0,28±0,24	5,04±2,56
V (288-315)	4	12,8±0,7	6,05±0,29	72±53	422±270	216±175	33,89±nd	1,13±1,52	0,38±0,37	8,65±3,40
VI (377-434) (R)	8	20,9±2,9	6,28±0,20	122±84	1211±528	520±240	50,17±15,16	48,29±40,99	2,67±0,65	5,38±1,83
VI (Infl.a FV) S _{1, b}	-	nd	nd	32±15	373±139	167±100	30,0±11,5	30,3±22,2	3,5±0,7	23,0±1,8
VII (533-595)	8	17,2±2,7	5,03±1,19	166±172	2171±1654	1379±1094	65,4±45,3	28,2±46,4	2,44±1,93	10,74±3,13
Total (50-595)	50	18,7±4,6	6,03±0,74	129±88	1558±1023	942±682	52,9±33,0	28,0±40,0	2,3±2,1	6,83±3,14
Máximo		26,7	7,15	580	4283	2950	138,16	170,6	7,0	15,10
Mínimo		9,7	3,32	27	92	22	8,96	0,06	0,0	1,43
Efluente FV (S ₂)										
I (50-91)	5	23,8±1,2	7,04±0,25	45±11	473±207	275±145	27,6±5,1	9,0±5,5	2,5±0,9	nd
II (112-169)	5	24,5±2,0	6,60±0,46	68±15	688±316	400±212	63,3±6,2	75,5±44,7	6,3±3,0	nd
III (170-210)	6	19,0±1,9	6,33±0,62	109±52	1098±623	626±455	33,5±14,5	22,9±7,6	0,9±0,7	nd

Periodo (días)I	n ^a	T	pH	SST	DQO	DBO ₅	NTK	N-NH ₃	PO ₄ ³⁻	Q _v (m ³ /d)
IV (266-287)	3	12,3±0,3	6,33±0,11	49±23	703±299	536±362	20,2±1,1	1,8±2,1	1,7±0,9	nd
V (288-315)	4	12,9±0,3	6,14±0,28	38±21	212±140	91±77	11,2±nd	0,6±0,7	0,9±0,4	nd
VI (377-434) (R)	8	20,0±2,3	6,65±0,15	64±23	222±98	102±62	26,0±3,9	24,0±13,4	3,2±1,5	nd
VII (533-595)	8	18,0±2,9	5,61±0,97	91±44	1535±1433	881±851	17,3±16,4	26,9±36,0	2,40±1,39	nd
Total (50-595)	50	18,8±4,5	6,41±0,63	65±38	711±769	418±482	26,0±15,7	19,4±25,7	2,4±1,8	nd
Máximo		26,1	7,31	209	4000	2400	67,7	107,2	8,4	nd
Mínimo		11,0	4,01	18	51	12	6,4	0,1	0,3	nd
Efluente final (S ₂)										
I (50-91)	5	22,3±1,0	7,04±0,15	18±1	245±102	106±98	23,2±0,9	4,8±3,2	2,3±0,7	nd
II (112-169)	5	22,4±1,7	6,96±0,20	14±4	144±29	59±16	51,8±6,2	52,1±0,2	5,8±2,5	nd
III (170-210)	6	16,4±1,8	6,67±0,28	42±25	848±353	441±311	25,4±4,2	15,1±9,7	0,3±0,2	nd
IV (266-287)	3	10,4±1,4	6,41±0,58	6±3	336±165	202±129	19,9±5,0	7,0±1,0	1,8±2,0	nd
V (288-315)	4	11,0±0,8	6,31±0,19	5±1	75±36	28±18	11,9±nd	1,9±0,7	0,5±0,2	nd
VI (377-434) (R)	8	18,9±2,6	6,77±0,18	10±5	163±84	71±51	24,3±11,9	19,8±11,1	3,5±0,9	nd
VII (533-595)	8	15,9±2,6	6,03±0,91	24±13	1009±762	764±703	20,7±5,6	6,1±5,5	1,12±0,37	nd
Total (50-595)	50	17,0±4,6	6,62±0,56	17±15	448±541	279±430	25,2±12,7	12,5±14,7	1,9±1,8	nd
Máximo		24,0	7,31	87	2334	1893	56,2	52,2	7,6	nd
Mínimo		7,1	4,66	3	22	5	8,9	0,3	0,1	nd

Las unidades son: concentración (mg/L), T (°C), Q_v (m³/d), y pH (unidades de pH). ^aNº de muestras compuestas semanales; para Q_v se llevaron a cabo 76 medidas en todo el periodo de operación. nd: no determinado. ^bS₁: Concentración actual de sustrato entrando al FV durante el periodo de recirculación, obtenido como se indicó en el texto.

En contraste con estos bajos valores de concentración de SST, las concentraciones de DQO y DBO₅ del influente al FV fueron mayores en general, alcanzando hasta 4283 mg DQO/L y 2950 mg DBO₅/L. Los valores promedio para los periodos seleccionados (tabla 3-1) oscilaron entre 422 y 2178 mg DQO/L y entre 216 y 1339 mg DBO₅/L. Estas concentraciones decrecieron en el efluente en ambas unidades, alcanzando en el

efluente final concentraciones generalmente por debajo de 400 mg DQO/L y 200 mg DBO₅/L, excepto para los periodos III y VII (figura 3-2, tabla 3-1), correspondientes a las fases de vendimia de los años 2008 y 2009, respectivamente.

Como se muestra en la figura 3-2, las concentraciones efluentes de SST, DQO y DBO₅ fueron generalmente bajas y cercanas a los valores legales de vertido (80, 160 y 40 mg/L respectivamente). Sin embargo, se registró un pico de concentración efluente de los humedales FV y FHSS como consecuencia de un pico en el caudal y la concentración del influente durante el periodo de vendimia y las primeras operaciones de producción de vino del año 2008, que se extendieron desde los días 170 a 210 en la operación (periodo III). La VCOS aplicada a los humedales durante este periodo alcanzó los máximos promedios semanales de 593 g DQO/m²·d y 322 g DBO₅/m²·d para la unidad FV y 46 g DQO/m²·d y 32 g DBO₅/m²·d para las unidades FHSS. Una situación similar se repitió durante la vendimia del año 2009 (periodo VII), cuando las VCOS fueron incluso mayores. Como resultado de estas altas VCOS aplicadas durante los periodos III y VII, la eficacia global de eliminación descendió cerca del 50%.

Esta caída de la eficacia fue principalmente atribuida a la alta VCOS que entraba en el sistema, pero también se tomó en consideración la posibilidad de un efecto negativo causado por los bajos valores de pH registrados. El valor promedio de pH del influente para estos periodos seleccionados fue entre 5,0 y 6,5, y el humedal FV incrementó el pH del agua residual unas 0,4 unidades, con el pH del efluente del FV entre valores de 5,6 a 7,0. Las siguientes unidades FHSS generalmente causaron un mayor incremento del pH. Sin embargo, cuando empezó el primer periodo de vendimia (día 170 de operación), el pH del influente decreció más de una unidad, por debajo de 5,0. Se registraron incluso menores valores de pH durante la vendimia de 2009 (periodo VII). Se añadió hidróxido sódico al influente y el pH al humedal FV recuperó parcialmente los valores típicos. Los efluentes del FV y de los FHSS también mostraron menores valores de pH durante los periodos III y VII que durante otros periodos (Figura 3-2, tabla 3-1). Sin embargo, el efecto del bajo pH a largo plazo, bajo las condiciones de operación estudiadas, fue considerado despreciable, como comentaremos posteriormente.

La temperatura promedio para el influente del FV anduvo entre 11,5 y 24,2 °C. Las temperaturas del efluente del FV fueron usualmente similares a las del influente, mientras que el efluente de los FHSS mostró un decrecimiento en la temperatura de entre 1 y 2 °C. El oxígeno disuelto (OD) descendió ligeramente del influente (2,3±1,1 mg O₂/L) al efluente (1,4±1,3 mg O₂/L) del FV y de nuevo de allí al efluente final (1,2±1,1 mg O₂/L). Además, el OD del efluente final se incrementó cuando la temperatura descendió ($R^2 = 0,643$, $p=0,103$) y el potencial redox estuvo relacionado principalmente con la concentración de OD ($R^2 = 0,755$, $p=0,056$). La concentración de oxígeno en el efluente del FV y de las unidades FHSS fue notablemente mayor durante el periodo V, en el cual tanto la temperatura como la concentración de materia orgánica fueron menores.

3.3.1.1 Modo de recirculación (periodo VI)

Se consideró la introducción de la recirculación con el fin de: 1) incrementar el pH en las unidades FV y FHSS; 2) aplicar una mayor carga hidráulica, que se consideró conveniente para el sifón y el mejor funcionamiento del FV; y 3) incrementar la dilución de la alta DQO influente alimentada al FV y a los FHSS. Como el flujo recirculado tenía bajas concentraciones de SST, DQO y DBO₅, la recirculación actuó como dilución del influente actual a la unidad FV, y también, en menor grado, del influente a las unidades FHSS. Como se indicó en el apartado de Materiales y Métodos, la concentración real influente al FV durante la recirculación no se analizó. Sin embargo, la concentración de sustrato en este punto puede ser calculada aplicando la siguiente ecuación:

$$S_1' = \frac{(S_1 \cdot Q_v + S_3 \cdot Q_R)}{(Q_v + Q_R)} \quad \text{Ecuación 3-1}$$

donde S_1' es la concentración real del sustrato que entra a la unidad FV, S_1 y S_3 son las concentraciones de sustrato medias en los punto 1 y 3 (figura 3-1), respectivamente, Q_v es el caudal de agua residual de la planta y Q_R es el caudal de recirculación.

Estos cálculos fueron llevados a cabo para SST, DQO, DBO₅, NTK, NH₃ y PO₄³⁻, estando los valores promedio para el periodo VI indicados en la tabla 3-1, durante el periodo de recirculación, la unidad FV perdió una gran cantidad de sólidos en suspensión, ya que el nivel de SST en el efluente del FV fue dos veces mayor que el del influente (SST').

Este comportamiento también se encontró para los sólidos en suspensión volátiles (datos no mostrados), pero no para la DQO ni la DBO₅, que continuaron siendo eliminadas eficazmente en la unidad FV. Las unidades FHSS efectivamente retuvieron sólidos en suspensión que pasaron a través del FV, con un efluente final alcanzando una baja concentración de SST de 10 ± 5 mg/L durante este periodo.

3.3.1.2 Carga superficial y eficacia

La eficacia y rendimiento de los humedales fue evaluada a través de la VCOS aplicada, de la tasa de eliminación superficial (SRR) y del porcentaje de eliminación alcanzado (%R). Durante el periodo de recirculación (periodo VI), la calidad del efluente final, la eficacia global y la carga superficial global se pueden obtener directamente de los datos experimentales disponibles. Sin embargo, la evaluación del rendimiento del FV y de los FHSS por separado requirió la consideración de la recirculación y la aplicación de balances de masas al sistema. En este sentido, se obtuvieron y utilizaron las siguientes ecuaciones:

Para la unidad FV:

$$VCOS_{FV} = \frac{Q_v \cdot S_1}{A_{FV}} \quad \text{Ecuación 3-2}$$

$$\%R_{FV \text{ un paso}} = \frac{(S'_1 - S_2) \cdot 100}{S_1'} \quad \text{Ecuación 3-3}$$

$$SRR_{FV} = \frac{[(Q_v \cdot S_1 + Q_R \cdot S_3) - (Q_v + Q_R) \cdot S_2]}{A_{FV}} \quad \text{Ecuación 3-4}$$

$$\%R_{FV \text{ neta}} = \frac{SSR_{FV} \cdot 100}{VCOS_{FV}} \quad \text{Ecuación 3-5}$$

Para las unidades FHSS:

$$VCOS_{FHSS} = \frac{Q_v \cdot S_1 \cdot (1 - \%R_{FV \text{ neta}} / 100)}{A_{FHSS}} \quad \text{Ecuación 3-6}$$

$$\%R_{FHSS \text{ un paso}} = \frac{(S_2 - S_3) \cdot 100}{S_2} \quad \text{Ecuación 3-7}$$

$$SRR_{FHSS} = \frac{(Q_v + Q_R) \cdot (S_2 - S_3)}{A_{FHSS}} \quad \text{Ecuación 3-8}$$

$$\%R_{FHSS \text{ neta}} = \frac{SSR_{FHSS} \cdot 100}{VCOS_{FHSS}} \quad \text{Ecuación 3-9}$$

La figura 3-3 muestra los puntos de %R y SRR vs. VCOS para DBO₅ en el FV y los FHSS, mientras que la figura 3-4 muestra los puntos de SRR vs. VCOS para los diferentes parámetros de sustrato en el sistema global (FV+FHSS). A baja VCOS, el análisis de regresión lineal mostró que el %R de la DQO, DBO₅ y SST en el FV no estaba correlacionado con la VCOS alimentada a la unidad FV (coeficientes de determinación, R², menores que 0,1), mientras que existió una clara correlación para las unidades FHSS (valores de R² de 0,793, 0,772 y 0,335 para DQO, DBO₅ y SST, respectivamente). Se obtuvieron mejores correlaciones para el FV y los FHSS cuando la SRR fue chequeada frente a la VCOS alimentada a cada sistema, aunque el modelo cuadrático (SRR vs. VCOS y VCOS²) debe utilizarse, como se muestra en la figura 3-3. El modelo cuadrático alcanzó un buen ajuste para el rango completo de VCOS aplicada al FV, aunque los datos para los periodos III y VII en las unidades FHSS se tuvieron que excluir. El sistema global (FV+FHSS) mostró una situación intermedia entre FV y FHSS, como podemos ver comparando las figuras 3-3 y 3-4 para el caso de la DBO₅.

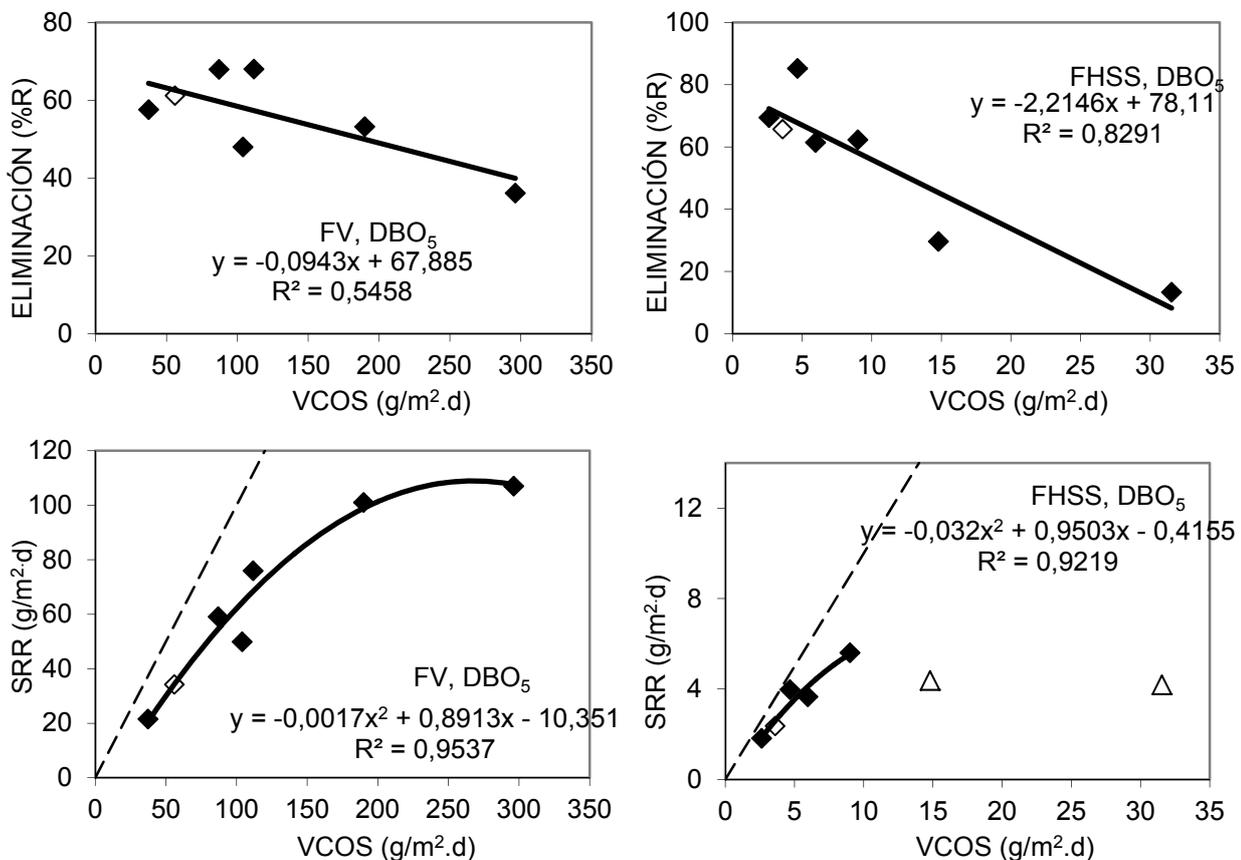


Figura 3-3: Tasa de eliminación superficial y eficacia de eliminación vs. carga superficial para las unidades FV y FHSS (DBO₅). Datos del periodo VI, con recirculación (símbolo vacío ◊) fueron

diferenciados para facilitar la comparación. Datos para la SRR de FHSS en el periodo III y VII (símbolo vacío \diamond) no se utilizaron para el ajuste de la curva y la ecuación indicada. La línea a rayas corresponde a $y=x$ (es decir, a correlación 1:1, o a una eficacia de eliminación del 100%).

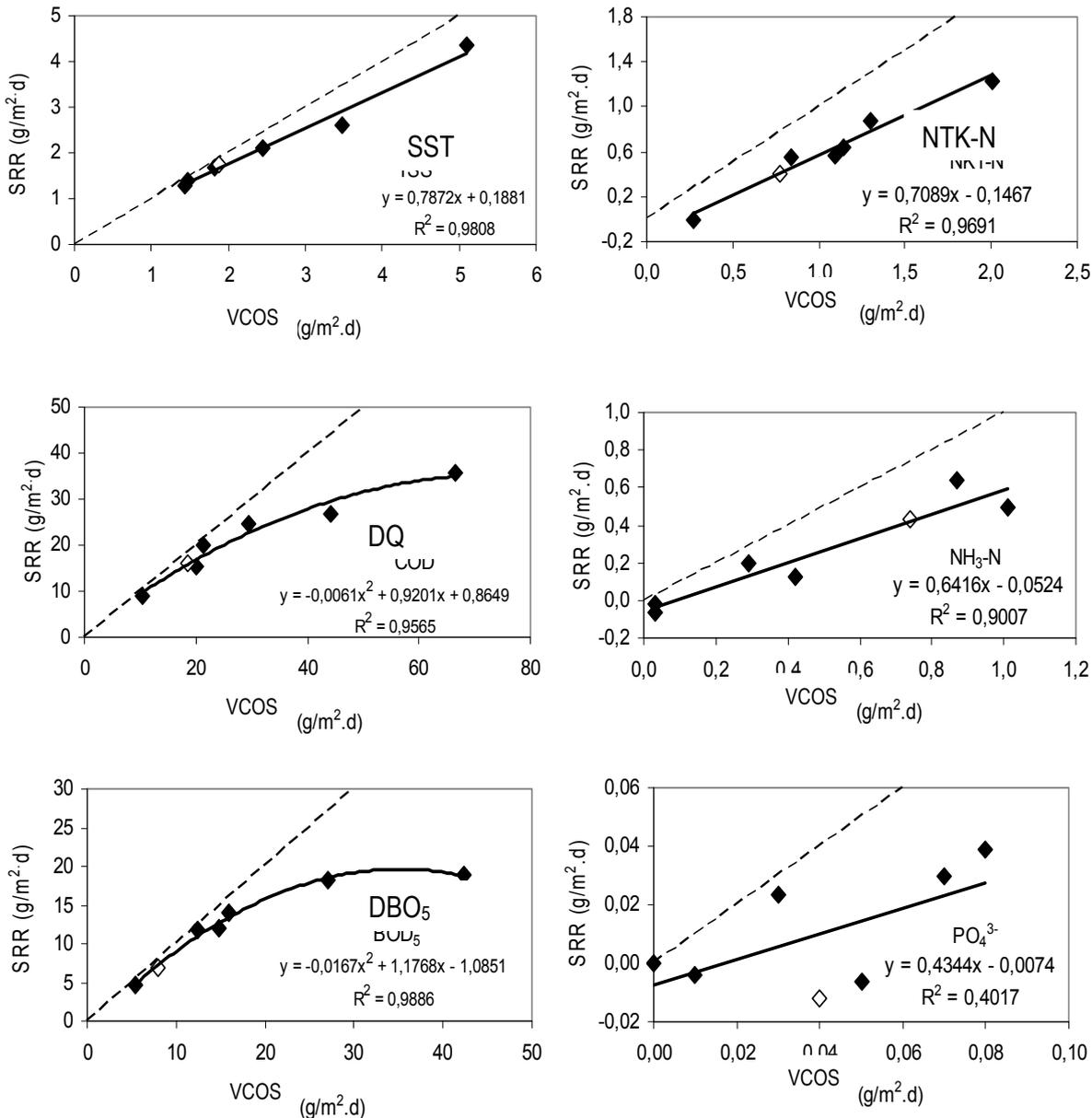


Figura 3-4: Carga superficial de eliminación vs. carga superficial de alimentación para el sistema global (FV+FHSS). Datos del periodo VI, con recirculación (símbolo vacío \diamond), han sido diferenciados para facilitar la comprensión. La línea a rayas corresponde a $y=x$ (es decir, a correlación 1:1, o a una eficacia de eliminación del 100%).

El promedio de carga hidráulica (VCH) aplicada al FV a través de los diferentes periodos osciló entre 77 y 215 mm/d. El promedio de cargas superficiales de DQO y DBO₅ al FV varió entre 43 y 466 g DQO/m²·d y de 22 a 296 g DBO₅/m²·d, respectivamente, mientras que la eliminación de DQO estuvo entre el 29% y el 70% y la eliminación de DBO₅ entre el 36% y el 68%. Las cargas superficiales de SST permanecieron bajas, variando entre 7 y 36 g SST/m²·d, mientras que la eficacia de eliminación de los SST osciló entre el 36% y el 66% (excluyendo el periodo de recirculación, en el que fue negativa). La SRR alcanzó hasta 153 g DQO/m²·d y 107 g DBO₅/m²·d. Las correlaciones obtenidas entre VCOS y SRR indicaron que las máximas tasas de eliminación a lograr están cerca de las indicadas. De hecho, la SRR para la DBO₅ durante el periodo VII fue similar a la alcanzada para el periodo III, a pesar de una mayor VCOS.

La VCH promedio aplicada a las unidades FHSS en los diferentes periodos varió entre 13 y 36 mm/d. Las cargas superficiales promedio de DQO y DBO₅ en los FHSS osciló entre 3,6 y 55 g DQO/m²·d y entre 1,5 y 32 g DBO₅/m²·d, mientras que la eliminación de DQO estuvo entre el 23% y el 79% y la eliminación de DBO₅ se movió en el rango del 13 al 85%. La carga superficial de SST permaneció muy baja, variando entre 0,6 y 3,3 g SST/m²·d, mientras que la eficacia de eliminación en los FHSS fue elevada, del 60 al 79%. La eficacia de las unidades FHSS descendió lentamente cuando se incrementó la VCOS a 10 g DBO₅/m²·d (variando entre el 60% y el 85% de eliminación de DBO₅), pero mostró un descenso más rápido a VCOSs mayores de este valor (figura 3-3). La eliminación de DQO mostró un comportamiento similar a la DBO₅, mientras que la eliminación de SST pareció verse afectada por la VCOS en menor medida. Las tasas de eliminación superficial para DBO₅ alcanzaron el máximo (es decir, 5,5 g DBO₅/m²·d) en el rango de VCOS por debajo de 10 g DBO₅/m²·d, y decreció a la mayor VCOS aplicada (periodos III y VII). Declinar la SRR durante los periodos III y VII sugiere que puede existir una inhibición por sustrato en la actividad de la biomasa, ya que el FHSS también recibió las más elevadas concentraciones de DQO y DBO₅ durante esos periodos.

Se obtuvieron buenas correlaciones entre SRR y VCOS para el sistema global (FV+FHSS) para todos los parámetros excepto para el fosfato (figura 3-4). La mayor VCOS aplicada

para SST, DQO y DBO_5 correspondió a los periodos VII seguido del periodo III, pero el mayor %R para estos parámetros correspondió con la menor VCOS. El sistema global incrementó la tasa de eliminación superficial de SST y DQO desde el periodo III al VII, pero no para la DBO_5 , indicando que el sistema había alcanzado la máxima tasa de eliminación biológica en las condiciones de operación.

Los resultados de SRR y %R obtenidos durante el periodo de recirculación (periodo VI) indicaron un buen rendimiento global comparado con los periodos previos sin recirculación (figuras 3-3 y 3-4), y sugirió una ligera mejora en la unidad FV y una atenuación en la unidad FHSS para la eliminación de DQO y DBO_5 . Los resultados para la eliminación de NTK y amonio durante el periodo de recirculación fueron también comparables a los obtenidos durante los periodos previos (figura 3-4). Sin embargo, la recirculación, como se indicó arriba, generó cantidades significativas de sólidos lavados fuera de la unidad FV (tabla 3-1). Ello puede cuestionar si una operación prolongada bajo esas condiciones en el FV es sostenible. Los efectos de la recirculación en el pH del influente al FV y a las unidades FHSS se estimaron en unas 0,2-0,5 unidades de pH, mientras que el efecto en el pH del efluente final pareció inapreciable. En este sentido, la recirculación del efluente no se aplicó durante más tiempo en la operación de la planta.

3.3.1.3 Eliminación de nitrógeno y fósforo

En el influente de los HC estaban presentes cantidades variables de nitrógeno y fósforo, procedentes principalmente del agua residual de tipo doméstico en la bodega (Serrano *et al.*, 2008). El NTK varió entre 19 y 109 mg N/L, el amonio entre 1 y 101 mg N/L y el PO_4^{3-} entre 0,3 y 5,2 mg P/L para los periodos seleccionados, como se indica en la tabla 3-1.

La VCOS de compuestos nitrogenados se sitúa entre 0,27 y 2,0 g NTK/ $m^2 \cdot d$ y entre 0,03 y 0,1 g $NH_3/m^2 \cdot d$, cantidades similares a muchos casos de humedales tratando aguas domésticas (Álvarez *et al.*, 2008). En contraste, el fosfato estuvo generalmente en bajos niveles en el influente. Así, la VCOS aplicada de fósforo fue baja, variando entre 0 y 0,08 g $PO_4^{3-}/m^2 \cdot d$.

El nitrógeno orgánico, calculado restando la concentración de amonio de la de NTK, sufrió una mineralización parcial en la unidad FV, pero el nitrógeno orgánico que permanecía en la unidad FV no mostró mayor conversión significativa en las unidades FHSS y apareció en el efluente final. El amonio se eliminó tanto en el humedal FV como en los FHSS en cantidades significativas, a pesar de que estaba presente un mínimo contenido de amonio en el influente. Las eliminaciones promedio de NTK y amonio alcanzaron el 52,4% y el 55,4% respectivamente. La eliminación de fosfato fue variable pero siempre baja, con una eliminación promedio del 17,4%.

La SRR del NTK y del amonio pareció estar muy correlacionada con la VCOS aplicada de cada componente, para ambas unidades FV y FHSS y especialmente para el sistema global (figura 3-4). Los porcentajes de eliminación de NTK y amonio fueron muy bajos o incluso negativos (esto es, la concentración efluente fue mayor que en el influente) cuando las concentraciones influentes eran bajas o muy bajas. A concentraciones medias o altas del influente, la eliminación de nitrógeno estuvo entre el 52% y el 68%, llevándose a cabo principalmente en la unidad FV. Así, las concentraciones finales en el efluente eran principalmente dependientes de las concentraciones influentes y, excepto para el periodo III, estuvieron normalmente por debajo de 25 mg NTK/L, 20 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ y 3 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$.

3.3.1.4 Influencia de las variables del proceso en la eficacia y el rendimiento

La concentración del influente (S_i , es decir, S_1 a FV y S_2 a FHSS) para los correspondientes parámetros de sustrato (esto es, SST, DQO, DBO_5 , NTK, NH_3 y PO_4^{3-}), el caudal influente, la temperatura y el pH fueron considerados como las principales variables independientes que podrían influir en la eficacia y el funcionamiento de los humedales FV y FHSS, y así, en la eficacia y rendimiento del sistema global. Las variables dependientes, que eran de interés como indicadores de la eficacia y funcionamiento, fueron SRR y %R.

Los resultados seleccionados del análisis de regresión múltiple para la eliminación de DBO_5 se muestran en la tabla 3-2, La DBO_5 se eligió para este análisis porque es probablemente el mejor indicador del progreso de la degradación biológica en el

tratamiento secundario. Por lo tanto, se analizó la influencia de la VCOS, $VCOS^2$, VCH, S_{iDBO5} , T y pH en la SRR_{DBO5} y $\%R_{DBO5}$. Como se indicó en la sección precedente, la unidad FV fue sobrecargada durante el periodo VII y la unidad FHSS durante los periodos III y VII. Así, con el objetivo de evitar esconder el efecto de otras variables independientes por una alta VCOS, se excluyeron los datos del periodo VII (FV) y del periodo III y VII (FHSS) del análisis de regresión múltiple.

Tabla 3-2: Parámetros de regresión para cada variable, y bondad del ajuste y significación de las ecuaciones de regresión para los datos de DBO_5 .

	R^2	R^2 (Adj)	F	Sig. F	b_0	b_1	b_2
Unidad FV							
SRR = f(VCOS)	0,919	0,899	45,3	0,003	6,54	0,516*	
SRR = f(VCOS, T)	0,987	0,979	117,4	0,001	-17,55**	0,500*	1,386*
$\%R = f(T)$	0,778	0,722	14,0	0,020	35,35*	1,293*	
$\%R = f(T, VCOS)$	0,918	0,863	16,8	0,023	39,7*	1,357*	-0,0567
Unidad FHSS							
SRR = f(S_i)	0,959	0,946	70,4	0,004	1,360*	0,00757*	
SRR = f($S_i, VCOS$)	0,996	0,992	249,3	0,004	0,877*	0,00478*	0,2448*
$\%R = f(VCOS, S_i)$	0,9885	0,970	65,7	0,015	83,53*	-8,220*	0,0990*

Las ecuaciones de regresión están en la forma $Y = f(X_1, X_2, X_3) = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3$, donde Y puede ser SRR o $\%R$ y X_1, X_2, X_3 son las variables independientes en el mismo orden al que aparecen en la primera columna de la tabla, y b_0, b_1 y b_2 los correspondientes coeficientes. Unidades: VCOS y SRR ($gDBO_5/m^2d$), T ($^{\circ}C$), S_i ($gDBO_5/L$). Niveles de significación: * ($p < 0,05$), ** ($p < 0,10$).

Para la unidad FV, el mejor ajuste con SRR de una variable independiente fue VCOS (R^2 0,919, $p < 0,05$), seguido de S_i (R^2 0,62). Por lo tanto, la VCOS aplicada explica el 91,9% de la variación de SRR. El mejor ajuste para la correlación de dos variables se obtuvo por la relación de la temperatura con la VCOS, ya que los coeficientes para VCOS y T fueron significativos ($p < 0,05$) y ambos R^2 y R^2 (ajuste) se incrementaron. Así, la VCOS y la T juntas explican cerca del 99% de la variación obtenida para la SRR con un nivel de significación. En contraste, si S_i , el pH o la VCH se introducen en el modelo de doble variable junto con la VCOS, la R^2 (ajuste) decrece y los coeficientes obtenidos para esas variables no son significativos ($p > 0,68$).

El mejor ajuste con %R de una variable independiente fue T (R^2 0,778), mientras que el mejor ajuste para la correlación con dos variables se encontró añadiendo la VCOS a la temperatura, incrementando tanto R^2 como R^2 (ajuste). La temperatura explicó el 78% de la variación obtenida para %R mientras que la combinación de la T y la VCOS explicaron el 92% de la variación, en ambos casos a un nivel de significación estadístico $p < 0,05$ para T y a $p = 0,108$ para la VCOS. Si la S_i , el pH o la VCH se introducían en el modelo de dos variables para %R, junto con la T, R^2 (ajuste) decrecía y los coeficientes obtenidos para esas variables no eran significativos ($p = 0,17$ para S_i y $p > 0,64$ para pH y VCH). Aunque el pH inicialmente tenía influencia sobre la eliminación de DBO_5 en el FV, como se indicó arriba, durante todo el periodo monitorizado el pH no era una influencia sobre %R ni sobre SRR, como indicaron los resultados del análisis de regresión múltiple. Esto sugirió una rápida adaptación del biofilm del humedal al bajo pH del agua residual encontrado durante algunos periodos. En conclusión, tanto la VCOS como la T fueron los principales parámetros que determinaban el rendimiento y eficacia de la unidad FV.

Para la unidad FHSS, S_i fue la variable independiente con el mejor ajuste para SRR (R^2 0,959, $p < 0,05$), seguida por la VCOS (R^2 0,919, $p < 0,05$). El procedimiento discreto ofreció un rendimiento al modelo de dos variables que incluyó S_i y VCOS como los mejores ajustes, explicando más del 99% de la variación obtenida para la SRR con un nivel de significación. En contraste, si la T, el pH o la VCH eran introducidas en el modelo de dos variables junto con S_i , la R^2 (ajuste) decrecía y los coeficientes obtenidos para esas variables no eran significativos ($p > 0,61$). Por otro lado, el %R no estaba correlacionado con ninguna de las variables independientes ($R^2 < 0,22$), pero se obtuvo un buen ajuste para el modelo de dos variables incluyendo la VCOS y S_i , ya que R^2 era de 0,989 y los coeficientes para la VCOS y S_i eran significativos a $p < 0,05$ (tabla 3-2). Estos resultados indicaron que la concentración de DBO_5 jugó un papel significativo en el rendimiento y eficacia del sistema FHSS.

3.4 Discusión

3.4.1 Rendimiento y configuraciones de los humedales

Los resultados publicados hasta la fecha han indicado que las aguas residuales de bodegas pueden ser tratadas en sistemas de humedales construidos aplicando VCOS en el rango de 2-311 g DQO/m²·d, dependiendo principalmente de la época del año, ya que el agua residual de las bodegas muestra un comportamiento estacional muy marcado (Shepher *et al.*, 2001; Grismer *et al.*, 2003; Masi *et al.*, 2002; Lucas *et al.*, 2006). Estos autores indicaron rango de eliminación de DQO desde el 49% al 99% (tabla 3-3). En nuestro estudio, los valores promedio globales oscilaron entre 11 y 67 g DQO/m²·d para los periodos seleccionados, mientras que el porcentaje de eliminación de DQO se movió entre el 61% y el 93%. Aunque nuestros resultados pueden ser considerados en concordancia con los publicados previamente, un análisis detallado indicó que había importantes diferencias en relación a la operación y funcionamiento de las unidades específicas de humedales.

Tabla 3-3: Algunos resultados publicados en la bibliografía para humedales construidos tratando aguas de bodegas.

Sistema	Profundidad (m)	VCOS (gDQO/m ² ·d)	%R	SRR máxima (gDQO/m ² ·d)	Observaciones	Referencia
FHSS, Piloto	1,2	34,5-164	97-99	159		Shepher <i>et al.</i> , 2001
FHSS, Escala real	1,0	Muy bajo	98	nd*		Grismer <i>et al.</i> , 2003
FHSS, Escala real	1,0	21-72	79-49	35,3	Colmatado	Grismer <i>et al.</i> , 2003
FHSS	1,2	44-311	88-77	239,5		Mulidzi, 2007
FHSS	0,7	35,2	88	nd		Masi <i>et al.</i> , 2002
FHSS+FHS	0,7	32,9	98	nd		Masi <i>et al.</i> , 2002
FV+FHSS+FHS+ Laguna	-	1-23,6	92	-		Masi <i>et al.</i> , 2002
FV	0,9	56	31	17	Signos de colmatación	Masi <i>et al.</i> , 2002
FHSS	0,7	68	38	26		Masi <i>et al.</i> , 2002
FHSS, Piloto	0,6	5	70-92	nd	Agua sintética	Lucas <i>et al.</i> , 2006
FV+FHSS	-	10,4-66,6	53-93	35,6		Este

Sistema	Profundidad (m)	VCOS (gDQO/m ² ·d)	%R	SRR máxima (gDQO/m ² ·d)	Observaciones	Referencia
FV	1,2	77-466	29-70	153		estudio Este estudio
FHSS	0,3-0,6	6-55	13-79	6,3		Este estudio

*nd: no disponible

En el presente estudio la unidad FV recibió una VCOS entre 73 y 466 g DQO/m²·d, con una eficacia de eliminación entre el 29,3% y el 70,1% de DQO, alcanzando así tasas de eliminación superficial de hasta 153 g DQO/m²·d (o 107 g DBO₅/m²·d). Hasta nuestro conocimiento, el único humedal FV utilizado para aguas residuales de bodegas con el que podemos comparar resultados es el de Masi *et al.* (2002), mencionado arriba. Las diferencias en cuanto a SRR y %R (para DQO y DBO₅) fueron mayores; parece probable que la diferente composición del medio granular (tamaño de grava) y el efecto de los diferentes pretratamientos aplicados en cada caso pueden influir en los resultados. Sin embargo, la alta SRR obtenida en el presente estudio no sorprende, ya que Molle *et al.* (2005) indicaron una SRR de hasta 180 g DQO/m²·d o más en un humedal FV tratando aguas domésticas. Además, en contraste con la operación de la unidad FV descrita por Masi *et al.* (2002), en nuestro caso, no se observaron problemas de colmatación, aunque se requirió una limpieza periódica del sifón y del sistema de distribución del influente (aproximadamente una vez al mes).

La unidad FV también eliminó hasta 6 g NTK/m²·d, adicionalmente requirió el consumo de 4,3 g O₂/g NTK. En la tabla 3-1, se observa que el mayor consumo de oxígeno por el FV tuvo lugar durante el periodo VII, y puede ser estimado en 154,4 g O₂/m²·d. Esta máxima transferencia de oxígeno fue mayor que la mayoría de los valores indicados en la bibliografía, que usualmente van de 30 a 80 g O₂/m²·d (Cooper, 2005). Aunque las tasas de transferencia de oxígeno más altas pueden alcanzarse en los sistemas FV tratando aguas residuales domésticas brutas, Molle *et al.* (2005) recomiendan diseñar plantas de humedales FV con un área de 2 m²/h-e, que podrían corresponder con una transferencia de oxígeno de 44 g O₂/m²·d. Así, podemos concluir que la unidad FV actuó bien, especialmente a altas VCOSs.

Las unidades FHSS recibieron unas VCOSs de 6 a 55 g DQO/m²·d, con una eficacia de eliminación de 13,3 a 79,0% de DQO, y alcanzaron tasas de eliminación superficial límite de hasta 6,3 g DQO/m²·d (o 5,6 g DBO₅/m²·d). Tanto la SRR como la %R parecieron estar altamente influenciadas por la VCOS aplicada, con el sistema alcanzando la máxima SRR a una VCOS relativamente baja de 10 g DBO₅/m²·d o 15 g DQO/m²·d. Así, el rendimiento del presente sistema FHSS fue claramente menor que el del otro sistema a escala real de humedales de flujo horizontal indicado por Masi *et al.* (2002) y Grismer *et al.* (2003). Sin embargo, Masi *et al.* (2002) también indicaron baja eliminación de DBO₅ para uno de los sistemas (sobre 5 g DBO₂/m²·d).

Una de las posibles razones para estas bajas tasas de degradación podría haber sido sugerida por Shepherd *et al.* (2001b). Estos autores consideraron que la alta carga orgánica en las aguas residuales de bodegas consiste principalmente en ácidos orgánicos, alcohol y fenoles que tienen tasas de degradación variable y propusieron un modelo de retardo dependiente del tiempo para la descripción de los procesos cinéticos, basado en la idea de que los contaminantes rápidamente biodegradables tienden a degradarse primero. Así, en el caso de la configuración del presente sistema de tratamiento, la unidad FV debería eliminar los compuestos rápidamente biodegradables, dejando un agua residual conteniendo pocos compuestos orgánicos fácilmente biodegradables a eliminar en las siguientes unidades FHSS. Apoyando esta idea, encontramos que la ratio de DBO₅/DQO (promedio global para los periodos I a VI) se redujo de 0,62 (influyente a FV) a 0,54 (influyente a FHSS) e incluso a 0,43 (efluente FHSS). Este hecho indica una reducción en la biodegradabilidad de la materia orgánica remanente según avanzaba el proceso de tratamiento. Como indicador de la tasa de biodegradación, algunas observaciones limitadas también indicaron que el 58% de la DBO₅ fue satisfecha durante el primer día del ensayo de DBO₅, en el caso del influyente a la unidad FV, pero este valor decreció al 51% para el efluente del FV y al 33% para el efluente del FHSS. Estos hechos sugieren que el rendimiento relativamente elevado del FV y el rendimiento relativamente bajo de los FHSS podrían en parte deberse a las posiciones relativas de cada tipo de humedal en el sistema híbrido de tratamiento.

La toxicidad de los compuestos polifenólicos en la degradación biológica ha sido indicada por Lucas *et al.* (2006). En el presente estudio, la inhibición por sustrato podría haber ocurrido durante los periodos III y VII en las unidades FHSS, pero la presencia de polifenoles u otras sustancias potencialmente tóxicas no fue determinada. Sin embargo, el hecho de que la SRR y la %R se incrementaran con el aumento de la concentración influente (figuras 3-3 y 3-4), junto con la eficiencia ligeramente más baja en las unidades FHSS durante el periodo de recirculación (cuando la concentración fue menor) sugieren que los efectos inhibitorios, si existieron, fueron de poca importancia, transitorios o limitados por los efluentes altamente cargados generados durante las operaciones de vendimia. La recirculación del efluente durante el tratamiento de las aguas residuales altamente concentradas en los humedales ya fue indicada por otros autores (Masi *et al.*, 2002, Grismer *et al.*, 2003). Los resultados del presente trabajo indican que la recirculación tuvo un efecto beneficioso mínimo cuando se aplicó durante el tratamiento del agua residual de media-baja concentración, como la generada en periodos fuera de la vendimia.

Las tasas de eliminación superficial y los parámetros cinéticos (datos no mostrados) indican que el humedal FV operaba con altas tasas de proceso mientras que los humedales FHSS operaban con menores tasas de proceso que las esperadas. Esto podría deberse en parte a la posición relativa de las unidades en el sistema híbrido de humedales y a la relativa facilidad de biodegradación de los sustratos que entraban a cada unidad, aunque pueden existir otras explicaciones. Para poder evaluar estas posibilidades, existen experimentos en progreso examinando la distribución del tiempo de retención hidráulico, la conductividad hidráulica y la acumulación de biomasa. Además, también interesan ensayos de toxicidad y la exploración de la utilidad de otros modelos cinéticos.

3.5 Conclusiones

El sistema híbrido de humedales a escala real trató con éxito las aguas residuales de la bodega. El promedio de VCOS aplicada al FV fue de 43 a 466 g DQO/m²·d y de 22 a 396 g DBO₅/m²·d, mientras que la eliminación de DQO osciló entre el 29% y el 70% y la eliminación de DBO₅ fue del 36% al 68%. Para las siguientes unidades FHSS, la VCOS promedio varió entre 3,6 y 55 g DQO/m²·d y entre 1,5 y 32 g DBO₅/m²·d, mientras que la eliminación de DQO osciló entre el 23% y el 79% y la eliminación de DBO₅ estuvo entre el 13% y el 85%.

Las tasas de eliminación superficial alcanzaron hasta 41 g DQO/m²·d, 25 g DBO₅/m²·d y 4,4 g SST/m²·d en el sistema global (FV+FHSS), que también eliminó hasta 1,4 g NTK/m²·d, 0,7 g NH₃-N/m²·d y 0,04 g PO₄³⁻/m²·d. Las eliminaciones globales del sistema fueron de 54-93% para la DQO, 45-95% para la DBO₅ y 75-94% para los SST. Sin embargo, alcanzar eliminaciones globales del 80% o mayores requieren VCOSs menores a 37 g DQO/m²·d, 23 g DBO₅/m²·d y 3,6 g SST/m²·d.

La VCOS y la T fueron los principales parámetros que determinaron el rendimiento y eficacia de la unidad FV, mientras que la concentración influente y la VCOS fueron probadas como las mejores elecciones para las unidades FHSS. La recirculación del efluente tuvo un efecto beneficioso mínimo cuando se aplicó durante el tratamiento de agua residual de concentración media.

3.6 Bibliografía

- Álvarez, J.A., Zapico, C.A., Gómez, M., Presas, J., Soto, M. (2003). Anaerobic Hydrolysis of a Municipal Wastewater in a Pilot Scale Digester. *Wat. Sci. Technol.* 47(12), 223-230.
- Álvarez, J.A., Ruíz I., Soto M. (2008). Anaerobic digesters as a pre-treatment for constructed wetlands. *Ecol. Eng.*, 33: 54-67.
- Artiga, P., Ficara, E., Malpei, F., Garrido, J.M., Méndez, R. (2005). Treatment of two industrial wastewaters in a submerged membrane bioreactor. *Desalination*, 179: 161-169.

- Billore, S.K., Singh, N., Ram, H.K., Sharma, J.K., Singh, V.P., Nelson, R.M., Das, P., (2001). Treatment of a molasses based distillery effluent in a constructed wetland in central India. *Water Science and Technology* 44 (11/12), 441–448.
- Bolzonella, D., Rosso, D. (2009). Winery wastewater characterization and biological treatment options. Fifth international specialized conference on sustainable viticulture: winery waste and ecologic impacts management. Trento and Verona, Italy.
- Cooper, P. (2005). The performance of vertical flow constructed wetland systems with special reference to the significance of oxygen transfer and hydraulic loading rates. *Water Science and Technology* 51 (9), 91-97.
- Fernández, B., Seijo, I., Ruiz-Filippi, G., Roca, E., Tarenzi, L., Lema, J.M. (2007). Characterization, management and treatment of wastewater from white wine production. *Water Science and Technology* 56(2), 121-128.
- García J., Aguirre P., Mujeriego R., Huang Y., Ortiz L., Bayona, J. M. (2004). Initial contaminant removal performance factors in horizontal flow reed beds used for treating urban wastewater. *Water Research* 38, 1669-1678.
- Grismer, M.E., Carr, M.A., Shepherd, H.L. (2003). Evaluation of constructed wetland treatment performance for winery wastewater. *Water Environmental Research* 75(5), 412-421.
- Kadlec, R.H., Knight, R.L., Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P., Haberl, R. (2000). *Constructed Wetlands for Pollution Control: Processes, Performance, Design and Operation*, IWA Specialist Group on Use of Macrophytes in Water Pollution Control, Scientific and Technical Report 8, IWA Publishing, London, U.K.
- Lofrano, G., Belgiorno, V., Mascolo, A. (2009). Winery wastewater treatment options: drawbacks and advantages. Fifth international specialized conference on sustainable viticulture: winery waste and ecologic impacts management. Trento and Verona, Italy.
- Lucas, A., Villaseñor, J., Gómez, R., Mena, J. (2006). Influence of polyphenols in winery wastewater wetland treatment with different plant species. *Proceedings of 10th*

- International Conference on Wetlands systems for water pollution control. Lisboa, Portugal, pp. 1677-1685, 23-29 September 2006.
- Masi, F., Conte, G., Martinuzzi, N., Pucci, B. (2002). Winery high organic content wastewaters treated by constructed wetland in mediterranean climate. IWA 8th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control. Arusha, Tanzania, September 2002.
- Molle, P., Lienard, A., Boutin, C., Merlin, G., Iwema, A. (2005). How to treat raw sewage with constructed wetlands: an overview of the French systems. *Water Science and Technology* 51(9), 11-21.
- Mosteo, R., Ormad, P., Mozas, E., Sarasa, J., Ovelleiro, J.L. (2006). Factorial experimental design of winery wastewaters treatment by heterogeneous photo-Fenton process. *Water Research* 40, 1561-1568.
- Mosteo, R., Sarasa, J., Ormad, M., Ovelleiro, J. (2008). Sequential Solar Photo-Fenton-Biological System for the Treatment of Winery Wastewaters. *Journal of Agriculture Food and Chemical* 56, 7333-7333.
- Mulidzi, A.R. (2007). Winery wastewater treatment by constructed wetlands and the use of treated wastewater for cash crop production. *Water Science and Technology* 56(2), 103-109.
- Navidi, W. (2006). *Statistics for engineers and scientists*. McGraw-Hill, México, 2006,
- Ortigara, A.R. C., Sezerino, P.H., Beneto, A.P., Scaratti, D. (2009). Quali-quantitative characterization and wastewater treatment of winery located in the Mid-West of Santa Catarina State, South of Brazil. Fifth international specialized conference on sustainable viticulture: winery waste and ecologic impacts management. Trento and Verona, Italy.
- Petruccioli, M., Duarte, J.C., Eusebio, A., Federici, F. (2002). Aerobic treatment of winery wastewater using a jet-loop activated sludge reactor. *Process Biochemistry* 37, 821-829.

- Puigagut, J., Villaseñor, J., Salas, J.J., Bécares, E., Garcia, J. (2007). Subsurface-flow constructed wetlands in Spain for the sanitation of small communities: A comparative study. *Ecological Engineering* 30, 312-319.
- Rodríguez, L. V., J.; Fernández, F.J., Buendía, I.M. (2007). "Anaerobic co-digestion of winery wastewater." *Water Science and Technology* 56, 49–54.
- Serrano, L. de la Varga, D. Díaz, M.A. Ruiz, I. Bondelle, R. Soto, M. (2008). First results of a constructed wetland treating winery and domestic wastewater. 11th International Conference on Wetlands Systems for Water Pollution Control. Indore, India, November 2008.
- Serrano, L. de la Varga, D. Ruiz, I. Bondelle, R., Soto, M. (2009). HUSB-CW treatment system for winery wastewater. Fifth international specialized conference on sustainable viticulture: winery waste and ecologic impacts management. Trento and Verona, Italy.
- Shepher, H.L., Grismer, M.E. and Tchobanoglous, G., (2001). Treatment of high-strength winery wastewater using a subsurface-flow constructed wetland. *Water Environmental Research* 73(4), 394-403.
- Shepher, H.L., Tchobanoglous, G., Grismer, M.E. (2001b). Time-dependent retardation model for chemical oxygen demand removal in a subsurface-flow constructed wetland for winery wastewater treatment. *Water Environmental Research* 73(5), 597-606.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1995, 19th. Edition, American Public Health Association/American Water Works Association/ Water Environment Federation, Washington D.C., USA.
- Vymazal, J. (2009). Review: The use constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater." *Ecological Engineering* 35, 1-17.

CAPÍTULO 4

Tratamiento de aguas residuales de bodegas en humedales de flujo horizontal con diferentes profundidades

4 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE BODEGAS EN HUMEDALES DE FLUJO HORIZONTAL CON DIFERENTES PROFUNDIDADES

Resumen

Se llevó a cabo un estudio comparativo a largo plazo en tres humedales de flujo subsuperficial horizontal (FHSS) tratando aguas residuales de bodegas. La profundidad de la lámina de agua para el humedal FHSS1 fue de 0,3 m, mientras que la profundidad para el FHSS2 y el FHSS3 fue de 0,6 m, respectivamente. La carga hidráulica varió entre 7 y 93 mm/d, mientras que las cargas superficiales estuvieron en los siguientes rangos: 4-85 g DQO/m²·d, 2-49 g DBO₅/m²·d y 0,5-6 g SST/m²·d. El porcentaje de eliminación de DBO₅ decreció claramente cuando la concentración influente se incrementó, mientras que la tasa de eliminación superficial se incrementó y alcanzó el máximo de aproximadamente 8 g DBO₅/m²·d eliminados en el rango de 10-20 g DBO₅/m²·d alimentados, dependiendo de la profundidad del humedal. El humedal FHSS1 mostró peor rendimiento que el resto de humedales, pareciendo estar más afectado por las altas concentraciones influentes. La acumulación de sólidos en el medio filtrante, la conductividad hidráulica y las emisiones de gases de efecto invernadero se monitorizaron durante 2,8 años de operación.

4.1 Introducción

El agua residual generada en la industria vitivinícola constituye un serio problema medioambiental en los países productores de vino. Estas aguas residuales contienen altas concentraciones de materia orgánica soluble rápidamente biodegradable y una cantidad variable de sólidos suspendidos. La Demanda Química de Oxígeno (en adelante DQO) varía entre 500 y 45.000 mg/L y los Sólidos Suspendidos Totales (en adelante SST) de 12 a 7.300 mg/L, mientras que la Demanda Biológica de Oxígeno (en adelante DBO₅) oscila entre 0,4-0,9 de la DQO (Shepherd *et al.*, 2001a; Petruccioli *et al.*,

2002; Masi *et al.*, 2002). Las concentraciones de componentes de nitrógeno y fósforo en aguas residuales de bodegas son normalmente bajas y el pH varía entre 3,5 y 7,

Los sistemas convencionales de tratamiento no son del todo eficaces para el tratamiento de estas aguas residuales (Petruccioli *et al.*, 2002), ya que muestran elevadas variaciones en los caudales y cargas contaminantes, tanto diaria como estacionalmente. Durante el curso del año, los caudales y las concentraciones varían significativamente en relación con el proceso productivo (vendimia, trasiegos o embotellado), con el tamaño de la bodega, el producto (vino tinto, vino blanco, y subproductos como los licores), y la estrategia de gestión de residuos de la empresa (Petruccioli *et al.*, 2002; Fernández *et al.*, 2007).

Los métodos naturales de tratamiento, como los humedales construidos (HC), han sido considerados como un medio para tratar esta agua residual (Masi *et al.*, 2002; Grismer *et al.*, 2003; Mulidzi, 2007). Aunque inicialmente fueron diseñados y utilizados para el tratamiento de aguas domésticas, Los HC han sido aplicados con éxito en el tratamiento de una amplia variedad de aguas residuales, incluyendo efluentes industriales, aguas de tormentas urbanas y agrícolas, de granjas animales, lixiviados, drenajes de minas (Kadlec *et al.*, 2000; Healy *et al.*, 2007; Uggetti *et al.*; 2010), etc. Las aplicaciones industriales incluyen aguas residuales de refinerías, industrias químicas, papeleras, curtidurías e industrias textiles e incluso también destilerías e industrias alimentarias (Pant & Adholeya, 2007; Calheiros *et al.*, 2008; Vymazal, 2009). Los humedales reducen eficientemente la materia orgánica, exceso de nutrientes y otros contaminantes; asimilan caudales y cargas muy variables y neutralizan bajos pH. Los HC son atractivos para bodegas de tamaño medio debido a sus bajos costes de operación y mantenimiento (Masi *et al.*, 2002).

Los humedales subsuperficiales horizontales (FHSS) presentan una elevada eficacia de eliminación de materia orgánica y sólidos suspendidos, y aceptan fluctuaciones estacionales de caudal sin sufrir efectos adversos (Vymazal, 2009). Los estudios disponibles sobre FHSS tratando aguas de bodegas indican que los pocos sistemas en operación tienen grandes profundidades que oscilan entre 0,7-1,0 m (Masi *et al.*, 2002;

Grismer *et al.*, 2003; Mulidzi, 2007). Sin embargo, la mayoría de HC que tratan aguas domésticas, industriales o ganaderas tienen menores profundidades entre 0,3 y 0,6 m (Kadlec *et al.*, 2000; García *et al.*, 2004). Se considera que la capacidad de tratamiento de un FHSS HC es debida principalmente a la transferencia de oxígeno a través de la interfaz aire-agua, con lo que los lechos menos profundos presentarían un medio más oxigenado y mayor capacidad de tratamiento. El potencial de transferencia de oxígeno podría ser similar o menor para lechos más profundos ya que el oxígeno sólo estaría disponible para una pequeña parte del lecho, conduciendo a procesos anaerobios en el resto del lecho. Así, en el caso de aguas residuales que contienen materia orgánica fácilmente biodegradable en condiciones anaerobias, la tasa superficial de eliminación global podría ser mayor en lechos más profundos, debido al predominio de procesos metanogénicos anaerobios junto con un tiempo de retención más elevado. En este caso, se esperan mayores emisiones de metano en lechos más profundos de HC tratando aguas de bodegas.

El presente estudio es parte de un programa de investigación cuyo objetivo es el desarrollo de un sistema de tratamiento ecológico para una bodega tipo de tamaño medio en Galicia. Para ello se construyó un sistema de tratamiento híbrido compuesto por un digestor anaerobio hidrolítico como pretratamiento, junto con un humedal de flujo vertical (FV) combinado con unidades FHSS, y se monitorizó durante más de 2 años. En este capítulo se compara el rendimiento y las características operacionales de las 3 unidades FHSS HC trabajando en paralelo y diferenciadas por la profundidad del lecho y el caudal de entrada.

4.2 Materiales y métodos

4.2.1 Características y localización del humedal

La planta depuradora a escala real está situada en Pontevedra, España, y fue diseñada para tratar el agua residual proveniente de la bodega con una capacidad de producción de 315.000 L de vino blanco Albariño (Denominación de Origen Rías Baixas). Asimismo, se trataron también las aguas procedentes de las actividades turísticas y hosteleras

que tienen lugar en la bodega, principalmente durante los fines de semana en ciertos periodos del año. La figura 4-1 muestra una representación esquemática del sistema de humedales construidos, que consiste en un digestor anaerobio hidrolítico de flujo ascendente (hidrolytic up-flow sludge bed, HUSB) de 6 m^3 de volumen, un HC de flujo vertical (FV) de 50 m^2 de área y 3 humedales subsuperficiales de flujo horizontal (FHSS) de 100 m^2 cada uno.

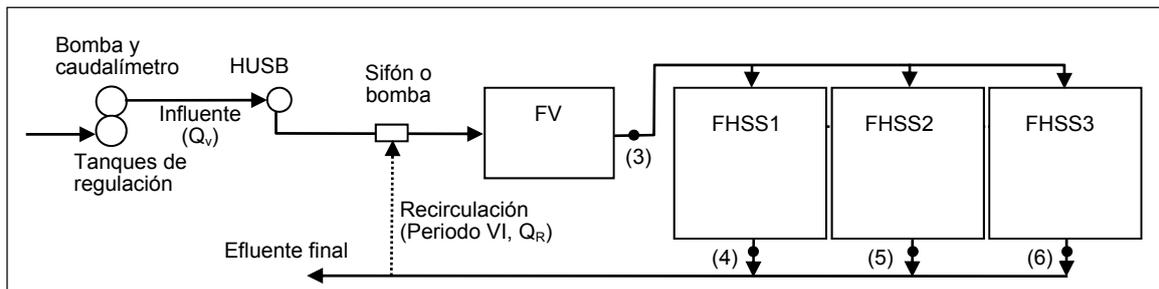


Figura 4-1: Representación esquemática del sistema híbrido HC. Las muestras de agua residual fueron tomadas en los puntos (3) (influyente a las unidades FHSS) y en los puntos (4), (5) y (6) (efluentes de las unidades FHSS).

Después de atravesar el FV HC, el agua residual fue uniformemente distribuida en la zona de entrada de cada unidad FHSS pasando a través de una tubería de distribución agujereada (200 mm de diámetro) situada horizontalmente y perpendicular a la dirección de flujo. El medio que rodea esta tubería era piedra de 60 mm. El agua residual alcanzaba el medio filtrante de grava a través de orificios de 40 mm en la tubería, a un metro de distancia entre ellos. En la salida de las unidades FHSS, se situó una tubería colectora similar a la de entrada y cubierta por piedra de 60 mm de diámetro. Las unidades FHSS eran de $10 \times 10 \text{ m}$ de superficie rellenas con grava lavada de 6-12 mm (porosidad del 40%) y una profundidad de 0,35 m (FHSS1) o 0,65 m (FHSS2 y FHSS3). El nivel del agua se estableció en 0,3 m (FHSS1) y 0,60 m (FHSS2 y FHSS3) en la zona de salida.

4.2.2 Toma de muestras y análisis del agua residual

Cada lunes y jueves se cogieron 3 muestras simples (a las 9 h, 12 h y 17 h aproximadamente) del influyente a las unidades FHSS para obtener así una muestra compuesta para el análisis. Para los efluentes de los FHSS, las muestras simples se

recogían sólo los lunes y se enviaban refrigeradas al laboratorio. Esto se justifica por el alto tiempo de retención en estas unidades y los efectos de mezcla y laminación en la concentración del efluente. El caudal influente total que llegaba a los HC se midió con un caudalímetro Iberfluid electronic meter type E-7000, que registraba los caudales acumulados de agua residual alimentada al sistema. Los caudales influentes y efluentes de cada unidad FHSS se midieron manualmente haciendo 3 medidas puntuales a la semana. El análisis de SST, DQO, DBO₅, nitrógeno total Kjeldhal (NTK), amonio (NH₃-N) y fosfatos (PO₃⁴⁻) se llevaron a cabo en el laboratorio, mientras que la temperatura (T), oxígeno disuelto (OD), potencial redox (ORP) y pH se determinaron *in situ*. Todos los parámetros analíticos siguieron los métodos descritos en el *Standard Methods* (1995). El contenido total de polifenoles fue determinado mediante el método Folin-Ciocalteu (Arnous *et al.*, 2002).

4.2.3 Medidas de acumulación de sólidos, conductividad hidráulica y emisiones de gases de efecto invernadero.

Las muestras de biomasa se tomaron en 3 campañas diferentes, octubre de 2009, junio de 2010 y febrero de 2011 en cada humedal, siendo 1,6, 2,2 y 2,8 los años transcurridos después del comienzo de operación de la planta. En cada humedal se consideraron 4 puntos de muestreo; dos de ellos cerca de la cabecera y los otros dos cerca de la salida. Para la obtención de las muestras, se insertaba en la grava un cilindro de acero de 13 cm de diámetro entre 25 cm de profundidad (FHSS1) y 50 cm (FHSS2 y FHSS3). Después de esto se retiraba la grava superficial seca y se recogía la grava húmeda contenida en los primeros 25 cm del cilindro en el primer humedal, y de los 50 primeros cm en los otros dos humedales mediante una pala de jardín. Al mismo tiempo, se cogía una muestra del agua residual que permanecía dentro del cilindro. De este modo, obteníamos una muestra compuesta representativa de ambas fracciones para determinar el contenido en SST y SSV.

4.2.3.1 Conductividad hidráulica

La conductividad hidráulica se midió en 3 campañas en puntos cercanos a los tomados para la biomasa, en septiembre de 2009, junio de 2010 y noviembre de 2010, Dicha

conductividad fue obtenida usando el método falling-head test (Caselles-Osorio *et al.*, 2006).

4.2.3.2 Emisiones de gases de efecto invernadero

Las emisiones de metano y dióxido de carbono se midieron por cromatografía de gases siguiendo el método de cámara cerrada (García *et al.*, 2007; Ruiz *et al.*, 2010b). Se llevaron a cabo cuatro campañas en junio y agosto de 2010, y en febrero de 2011, Lo veremos con detalle en el capítulo correspondiente.

4.2.3.3 Métodos estadísticos

Los análisis estadísticos se llevaron a cabo siguiendo los métodos descritos por Navidi (2006). La bondad del ajuste de mínimos cuadrados (regresión lineal simple y múltiple) se evaluó por el cuadrado del coeficiente de correlación (R^2), el coeficiente R^2 ajustado, el valor estadístico F y la probabilidad (p). Para la selección de los mejores modelos multivariantes se utilizó una combinación de los procedimientos de regresión paso a paso y regresión con mejores subconjuntos de variables independientes. Los datos se trataron en los programas informáticos Excel y *Statgraphics plus 5*.

4.3 Rendimiento y eficacia de los HC

La puesta en marcha de la planta tuvo lugar durante los primeros 50 días de operación, cuando la eficiencia de eliminación de SST, DQO_t y DBO_5 se incrementó progresivamente, como se detalló con anterioridad (capítulo 3 de esta tesis). Después de la puesta en marcha, el tiempo de operación se dividió en nueve periodos sucesivos definidos según el criterio de que, al menos, fueran tres semanas de seguimiento para obtener unos datos más homogéneos de concentración y caudal. Los primeros cinco periodos (I-V) y los últimos tres (VII-IX) corresponden a la operación de la planta sin recirculación del efluente, mientras que durante el periodo VI, el efluente de los FHSS se recirculó al humedal FV lo que generó un influente de menor concentración pero de mayor caudal. La eficacia neta y la VCOS para cada unidad FHSS durante este periodo de recirculación se obtuvo aplicando balances de masa en todo el sistema (indicado previamente en el capítulo 3 de esta tesis).

La tabla 4-1 presenta las características de las aguas residuales en los influentes y efluentes para los diferentes periodos de operación. Los datos sobre carga hidráulica y superficial y los porcentajes de eliminación de cada unidad FHSS se resumen en la tabla 4-2, La temperatura media del influente fue de $18,7 \pm 4,7$ °C, mientras que la del efluente fue en general 2 °C más baja ($16,7 \pm 4,6$ °C de media, variando entre 10 y 24 °C). El pH medio del influente fue de $6,2 \pm 0,4$, mientras que el pH medio del efluente fue de $6,7 \pm 0,5$ (variando desde 5,7 a 7,3). Una vez que el agua residual atravesaba los humedales FHSS, el pH se incrementaba en 0,5 unidades.

Tabla 4-1: Características de las aguas influentes y efluentes para los diferentes periodos de operación.

Periodo (días)	T °C	pH	SST mg/L	DQO mg/L	DBO ₅ mg/L	OD mg/L	ORP mV	Q _v ^a m ³ /d
FHSS influente								
I (50-91)	23,8±1,2	7,04±0,25	45±11	473±207	275±145	0,5±0,5	-329±38	6,50±1,80
II (112-169)	24,5±2,0	6,60±0,46	68±15	688±316	400±212	1,3±0,6	-274±87	3,50±2,02
III (170-210)	19,0±1,9	6,33±0,62	109±52	1098±623	626±455	0,7±0,6	-214±40	7,09±1,41
IV (266-287)	12,3±0,3	6,33±0,11	49±23	703±299	536±362	2,2±0,0	-209±17	5,04±2,56
V (288-315)	12,9±0,3	6,14±0,28	38±21	212±140	91±77	4,5±1,3	-151±33	8,65±3,40
VI (377-434) (R) ^b	20,0±2,3	6,65±0,15	64±23	222±98	102±62	nd	-192±35	23,0±1,8
VII (533-595)	18,0±2,9	5,61±0,97	91±44	1535±1433	881±851	nd	nd	10,74±3,13
VIII (693-744)	14,4±1,9	5,90±0,57	30±9	472±366	317±274	nd	nd	13,75±4,78
IX (784-854)	23,2±1,6	5,90±0,53	73±46	423±242	220±179	nd	nd	5,69±1,61
Efluente FHSS1								
I (50-91)	21,7±1,3	6,97±0,24	16±5	340±173	151±163	0,3±0,5	-326±46	3,72±1,15
II (112-169)	22,6±1,8	6,94±0,23	15±11	137±63	54±24	0,7±0,4	-300±17	1,30±0,87
III (170-210)	16,2±2,2	6,51±0,35	37±21	986±463	503±349	1,1±0,6	-256±15	1,23±0,25
IV (266-287)	10,4±1,7	6,40±0,61	7±5	230±162	139±143	2,2±0,1	-259±12	1,07±0,62
V (288-315)	10,9±1,0	6,19±0,25	5±1	45±34	15±19	3,7±1,3	-163±13	2,04±0,91
VI (377-434) (R) ^b	18,9±2,7	6,82±0,19	12±5	146±90	79±45	nd	-241±37	4,47±0,40
VII (533-595)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
VIII (693-744)	12,2±2,2	6,46±0,38	16±12	125±121	70±77	nd	nd	2,70±0,96
IX (784-854)	20,5±1,4	6,87±0,17	17±6	64±21	27±8	nd	nd	2,05±0,58
Efluente FHSS2								
I (50-91)	23,7±3,0	7,12±0,19	22±14	157±98	61±44	0,9±0,8	-289±44	1,72±0,55
II (112-169)	22,5±1,7	7,04±0,21	14±11	157±31	65±46	0,9±0,6	-258±27	1,53±0,93
III (170-210)	16,5±1,7	6,67±0,25	43±30	791±446	431±357	1,1±0,6	-246±23	2,84±0,65
IV (266-287)	10,9±0,8	6,45±0,51	5±1	313±180	170±136	1,5±0,6	-264±4	1,99±1,10
V (288-315)	11,1±0,8	6,27±0,17	3±2	73±36	25±16	3,3±0,5	-215±10	3,23±1,43
VI (377-434) (R) ^b	18,9±2,9	6,75±0,16	9±4	169±85	79±54	nd	-269±39	9,25±0,82
VII (533-595)	16,6±2,3	5,61±0,95	25±12	1194±902	823±828	nd	nd	5,18±1,81
VIII (693-744)	12,3±2,2	6,25±0,59	10±3	470±268	234±234	nd	nd	4,40±1,85
IX (784-854)	20,2±1,3	7,26±0,14	18±5	93±55	27±11	nd	nd	2,39±0,68
Efluente FHSS3								

Periodo (días)	T °C	pH	SST mg/L	DQO mg/L	DBO ₅ mg/L	OD mg/L	ORP mV	Q _v ^a m ³ /d
I (50-91)	21,9±1,3	7,08±0,14	18±7	57±24	22±16	1,0±0,9	-280±42	1,07±0,32
II (112-169)	22,1±1,7	6,92±0,35	13±4	132±54	56±25	1,3±0,7	-229±51	0,67±0,47
III (170-210)	16,4±1,7	6,73±0,32	44±23	846±493	425±365	0,9±0,6	-244±36	3,02±0,66
IV (266-287)	10,7±1,0	6,38±0,63	7±5	418±215	270±168	1,6±0,9	-260±8	1,97±1,15
V (288-315)	11,0±0,8	6,42±0,19	7±3	95±49	39±30	2,7±0,9	-216±5	3,38±1,47
VI (377-434) (R) ^b	19,0±2,5	6,79±0,24	9±9	172±91	71±65	nd	-275±34	9,28±0,80
VII (533-595)	16,5±2,4	5,62±1,00	27±12	1157±910	785±848	nd	nd	5,56±1,75
VIII (693-744)	12,9±2,3	6,24±0,64	9±3	383±177	174±140	nd	nd	6,66±1,97
IX (784-854)	19,6±0,7	7,15±0,19	17±6	77±16	23±8	nd	nd	1,25±0,35

Nº de medidas: 5 (periodo I), 5 (II), 6 (III), 3 (IV), 4 (V), 8 (VI), 8 (VII), 7 (VIII) y 9 (IX). ^aPara Q_v se realizaron 117 medidas durante todo el periodo de operación. nd: no determinado. ^bCon recirculación el efluente de los FHSS a la unidad FV (caudal neto de agua residual 5,38±1,8, relación de recirculación 4,3).

Tabla 4-2: Cargas y porcentajes de eliminación de cada unidad FHSS.

Parámetro	FHSS1	FHSS2	FHSS3
VCH (mm/d)	10,7-44,7 (24,8)	15,3-92,5 (36,7)	6,7-92,8 (36,2)
VCOS (g/m ² ·d)			
SST	0,5-2,9 (1,5)	0,8-5,9 (2,4)	0,5-5,9 (2,4)
DQO _t	4,3-17,6 (12,9)	6,9-79,5 (24,5)	4,6-85,4 (24,2)
DBO ₅	1,9-10,2 (7,5)	2,9-45,6 (14,2)	2,7-49,0 (14,0)
%Eliminación			
SST	47-87 (73,4)	51-92 (73,5)	60-86 (73,6)
DQO _t	10-85 (54,4)	0-78 (40,4)	19-88 (43,2)
DBO ₅	20-88 (61,3)	7-88 (41,1)	11-92 (44,8)

Los rangos y promedios (en paréntesis) se obtuvieron a partir de las medias de la tabla 4-1 ponderadas en función del tiempo.

Los niveles de SST del influente fueron generalmente bajos gracias a que se redujeron eficazmente en las etapas anteriores de la planta. Por lo tanto, la VCOS y los sólidos suspendidos se mantuvieron bajos (variando entre 0,5 y 5 g TSS/m²·d) y se eliminaron correctamente en las unidades FHSS, que no superaron concentraciones de SST en el efluente de 44 mg/L (17 mg/L de media), con un porcentaje de eliminación rondando el 74%.

La DQO y DBO₅ del influente fue enormemente variable oscilando entre 50 y 4.000 mg DQO/L y de 12 a 2.400 mg DBO₅/L (n=68). Los valores promedio para los diferentes

periodos se muestran en la tabla 4-1. Las mayores concentraciones y caudales se registraron durante los periodos III y VII, que correspondían a los procesos de vendimia de los años 2008 y 2009 respectivamente. Esto condujo a una elevada variación de la VCOS en las unidades FHSS, que iba de 4-85 g DQO_t/m²·d y de 2 a 49 g DBO₅/m²·d (Tabla 4-2). En general, se aplicó una VCOS más baja en el FHSS1 que en los FHSS2 y FHSS3. Esto se debía en parte al hecho de que los datos del periodo VII para el FHSS1 no están disponibles. Por el contrario, la VCH y la VCOS al FHSS1 se limitó, debido a que se observaba una disminución del rendimiento en esta unidad a altas VCOS o concentraciones del influente. Sin embargo, el FHSS1 mostraba mejores porcentajes medios de eliminación para la DQO y DBO₅ que los FHSS2 y FHSS3. Las reducciones de DQO y DBO₅ estaban entre el 60 y el 80%, pero descendían claramente a mayores concentraciones del influente y/o VCOS aplicadas. Discutiremos este aspecto en la siguiente sección.

Para los datos limitados de que se dispone (Tabla 4-1), el OD medio del efluente resultó de 1,5±1,0 mg O₂/L y el ORP en -255±36 mV. Para estos parámetros, se observaron menores variaciones entre las unidades FHSS, a pesar de obtener la correlación para el OD con T ($R^2 = 0,556$, $p=0,001$) y con ORP ($R^2 = 0,712$, $p=0,000$). Por contra, el OD en el efluente de FHSS1 mostró la mayor variación (media de 1,6±1,4) y descendía claramente con el incremento de la VCOS ($R^2 = 0,722$, $p=0,068$). Así, los efluentes más oxigenados resultaban del FHSS1 (de menor profundidad), pero sólo a bajas VCOS.

En el efluente de los FHSS estaban presentes cantidades variables de compuestos nitrogenados y fosforados. El NTK del influente varió entre 11 y 74 mg N/L, el amonio entre 0,6 y 76 mg N/L, y el PO₄³⁻ de 0,9 a 6,3 mg P/L. La eliminación de compuestos nitrogenados y fosforados en las unidades FHSS era reducida, oscilando entre el 6 y el 29% de media. Los polifenoles se determinaron únicamente durante el periodo IX. Sus concentraciones en el influente resultaron en 9,7±3,0 mg/L (n=9), mientras que los porcentajes de eliminación alcanzaron el 30,1% (FHSS1), 42,7 (FHSS2) y 53,5% (FHSS3). En comparación, durante el mismo periodo, la DQO y DBO₅ mostraron porcentajes

medios de eliminación del 81,2% y 88,1%, frente al de eliminación de polifenoles que fue del 39,3%.

4.3.1 Influencia de la concentración del influente y la VCOS en el rendimiento de las unidades FHSS

La figura 4-2 describe gráficamente el porcentaje de eliminación (%R) de la DBO₅ en función de la concentración del influente, mientras que la figura 4-3a representa la tasa de eliminación superficial (SRR) frente a la concentración del influente y la figura 4-3b frente a la VCOS (velocidad de carga superficial). Debido a que la VCOS cambia entre periodo y periodo y de una unidad FHSS a otra, se realizó un análisis cualitativo combinando el %R y la SRR. Durante el periodo I, la unidad FHSS1 mostraba claramente un menor porcentaje de eliminación de la DBO₅ que las unidades FHSS2 y FHSS3, lo que se atribuyó a la elevada VCOS aplicada cuando el sistema se puso en marcha y su desarrollo no era todavía completo. Por eso este punto fue excluido de la curva en la figura 4-2. Hay otros puntos pertenecientes a las figuras 4-2 y 4-3 que se excluyeron también al corresponder a situaciones extremas de concentraciones influentes o VCOS. En la figura 4-2, los puntos excluidos pertenecen a las unidades FHSS2 y FHSS3 durante el periodo VIII, cuando la carga aplicada VCOS alcanzó 16,9 y 17,9 g BOD₅/m²·d, respectivamente. En la figura 4-3a, el punto excluido de la curva fue el FHSS3 (II) que correspondía con una carga aplicada VCOS muy baja, al tiempo que la unidad mostraba una alta eliminación del 86%. Finalmente, la unidad FHSS1 también mostró una baja SRR (1,5 g BOD₅/m²·d, 19,7% de eliminación) durante el periodo III (excluido el punto de la curva en la figura 3b) cuando recibió una concentración de 626 mg BOD₅/L a una VCOS de 7,7 g BOD₅/m²·d. En comparación, las unidades FHSS2 y FHSS3 recibieron durante el mismo periodo III una mayor carga VCOS y alcanzaron mejores SRR (5,6 y 6,1 g BOD₅/m²·d, respectivamente) y porcentajes de eliminación (31,3% y 32,1%, respectivamente).

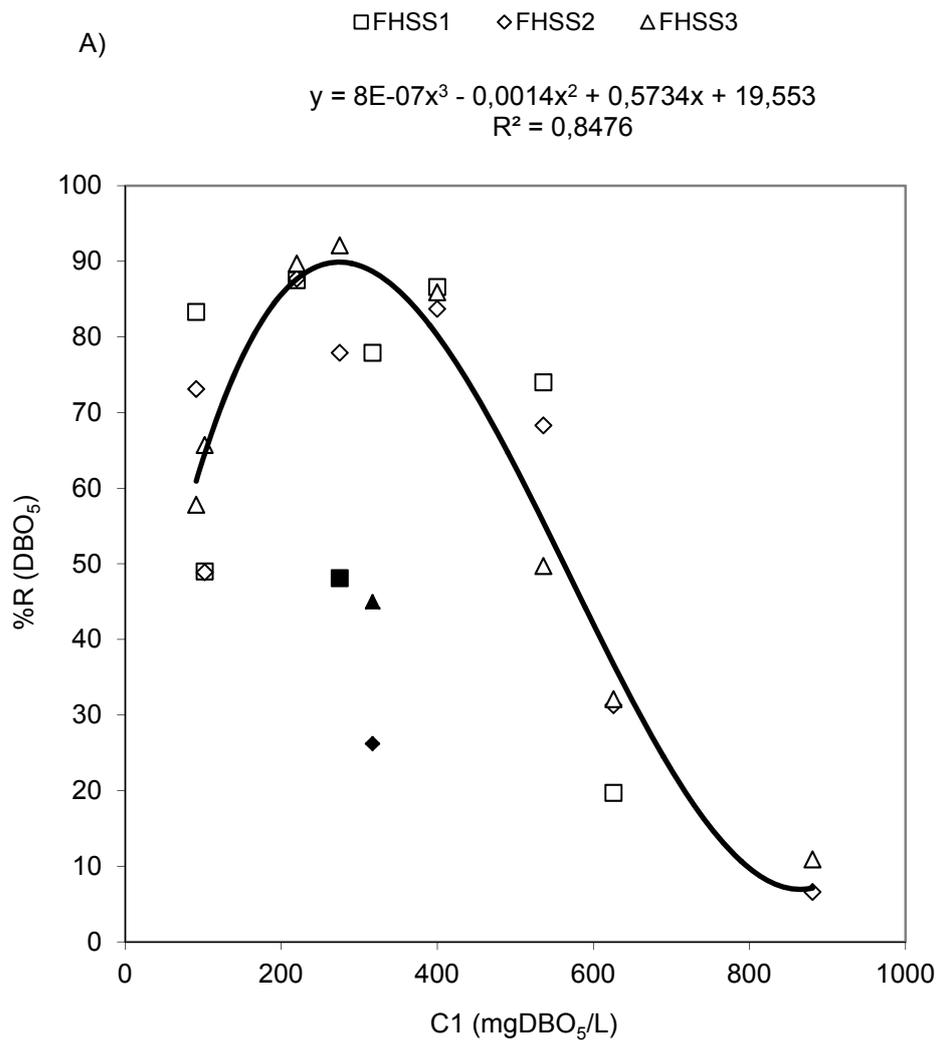


Figura 4-2: Influencia de la concentración influente en el porcentaje de eliminación en el FHSS (obtenido de los valores promedio en la Tabla 4-1). Los datos correspondientes a los periodos I (FHSS1) y VIII (FHSS2 y FHSS3) no se incluyeron en el ajuste de la curva.

La figura 4-2 indica que a una DBO₅ influente mayor de 400 mg/L el porcentaje de eliminación decrece severamente en todos los casos. Por lo tanto, podría estar presente un proceso de inhibición por sustrato y la figura 4-3a parece confirmar esta idea mostrando descensos de la SRR cuando las concentraciones del influente alcanzan sus mayores valores al menos en dos de las tres unidades. Además, la unidad FHSS1 mostraba en su mayor parte el posible efecto de inhibición por sustrato. Por otro lado, la figura 4-3b indica que la mayor SRR alcanzada en las tres unidades variaba entre 7-8

g BOD₅/m²·d. La mayor SRR se alcanzó a bajas concentraciones y menores VCOS (entre 600 mg BOD₅/L y 20 g BOD₅/m²·d). Este hecho, que indica una diferencia clara entre la unidad de menor espesor (FHSS1) y las otras dos más profundas (FHSS2 y FHSS3), podría explicarse como consecuencia del menor tiempo de retención y capacidad de dilución del influente en la unidad FHSS1. Recuerde el lector que el volumen inicial activo en la FHSS1 era la mitad menos que en las FHSS2 y FHSS3.

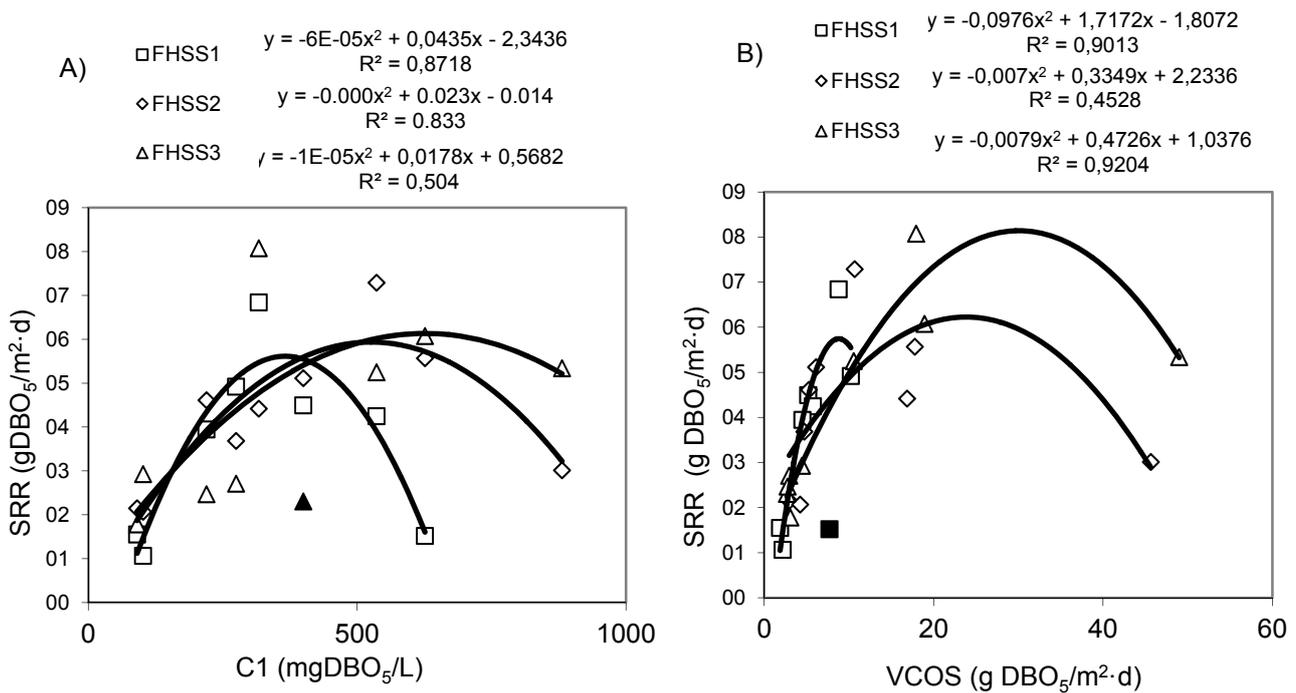


Figura 4-3: Influencia de la concentración del influente y la VCOS en la tasa de eliminación superficial de las unidades FHSS (valores medios para los diferentes periodos en la Tabla 4-1). No todos los datos correspondientes a los periodos I (FHSS1) y VIII (FHSS2 y FHSS3) fueron incluidos en el ajuste de la curva.

Como evaluación cuantitativa del comportamiento del sistema, realizamos un análisis de regresión múltiple. Se eligió la SRR como respuesta del sistema y se utilizaron como factores o variables independientes la concentración influente de DBO₅ (S_i), VCOS (DBO₅), VCH, T y el pH. El análisis fue llevado a cabo para las tres unidades FHSS en

conjunto (sistema global = FHSS1+FHSS2+FHSS3, n=25, excluyendo el periodo FHSS2 VIII) y posteriormente para cada unidad FHSS separadamente. Los resultados conducen a los mejores modelos de regresión múltiple mostrados en la Tabla 4-3. El periodo FHSS2 VIII fue excluido del análisis de regresión múltiple de todo el sistema debido a que se mostraba como un punto anómalo en casi todas las correlaciones lo que reducía los parámetros estadísticos.

No se encontró correlación entre una sola variable independiente y la SRR ($R^2 < 0,17$) para el sistema global FHSS. Siguiendo el procedimiento paso por paso, los mejores modelos para dos variables incluían a la VCOS y la $VCOS^2$ como mejor ajuste, mientras que para tres variables se incluía la S_i , S_i^2 y VCOS como variables independientes (Tabla 4-3). Este modelo explica el 78% de la variación obtenida para la SRR con un nivel de significación para todas las variables ($p < 0,05$). Finalmente, si incluimos la T en este modelo, aumenta la bondad de la correlación, explicando el 87% de la variación obtenida para la SRR ($p < 0,05$). Por el contrario, la inclusión del pH o la VCH en cualquiera de los subconjuntos de variables independientes condujo a peores resultados en la correlación. Incluso, la inclusión de la $VCOS^2$ en los modelos de tres y cuatro variables también condujo a peores resultados en la correlación. Se seleccionaron como apropiados los modelos de tres y cuatro variables (FHSSb y FHSSc en la Tabla 4-3), teniendo en cuenta sus parámetros estadísticos. En estos modelos, la variable S_i^2 en lugar de la VCOS explicaba la reducción de la SRR a altos valores tanto de S_i como de VCOS. Este resultado concuerda con las consideraciones de inhibición por sustrato dadas anteriormente.

Cuando se aplicó el análisis de regresión múltiple a cada unidad separadamente, las mejores correlaciones correspondieron a los modelos de dos (FHSS2) y tres (FHSS1 y FHSS2) variables. En todos los casos, las variables S_i y S_i^2 eran variables principales, junto con la T (FHSS1) o la VCOS (FHSS3). En el caso de la unidad FHSS2, el segundo mejor subconjunto se forma por la S_i y la VCOS, también a niveles estadísticamente significativos $p < 0,05$ (ecuación de regresión no mostrada). Así, la concentración influente resultó como variable principal que determina la SRR, la cual crecía con la S_i

hasta alcanzar los máximos valores en 400-600 mg BOD₅/L, como indicamos anteriormente. A valores mayores de S_i, la SRR comenzaba a disminuir.

La influencia de la T en el rendimiento de la FHSS1 se puede explicar considerando la T como un indicador de los cambios estacionales. Los mayores valores de T se correlacionan con la elevada evapotranspiración (verano) que conducía a efluentes más concentrados, mientras que menores valores de T se correlacionaban con una menor evapotranspiración y presencia de precipitaciones que diluían los efluentes. Esto a su vez afectó a los valores de SRR, que se obtuvieron de la reducción de la concentración del influente al efluente. Estos efectos estacionales probablemente predominaron sobre los efectos beneficiosos de la temperatura en la actividad microbiana, con lo que T entró en la ecuación de regresión con signo negativo.

4.3.1.1 Modelo cinético de primer orden

La eliminación de un contaminante en un HC se puede describir asumiendo que se comporta como un reactor ideal de flujo pistón con una constante cinética de primer orden (García *et al.*, 2004):

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_e}\right) = k_A\left(\frac{1}{VCH}\right)$$

donde C_i y C_e son las respectivas concentraciones contaminantes de influente y efluente para una unidad HC específica, k_A es la constante cinética de área de primer orden, y VCH es el tiempo de retención hidráulico, calculado como la ratio entre el área (A) y el caudal volumétrico (Q_v).

En las unidades FHSS se calcularon las eliminaciones de DQO y DBO₅. Los resultados para la DBO₅ se muestran en la Figura 4-4. Con el fin de obtener un buen ajuste en el modelo, los datos de los periodos III y IV para el FHSS1 fueron excluidos. Como estos periodos corresponden con las máximas concentraciones influentes, los resultados del modelo de primer orden concuerdan con la consideración de la inhibición por sustrato indicada anteriormente, con un efecto mayor en el rendimiento del FHSS1. Los datos

del periodo II para FHSS3 también se obviaron del ajuste lineal, debido a los efectos estadísticos por el bajo VCH aplicado.

El ajuste de la ecuación de primer orden para la eliminación de DBO_5 en el sistema FHSS rindió valores de R^2 mayores de 0,62 ($p < 0,05$), indicando que la correlación existía. Los valores obtenidos de k_A para la eliminación de DBO_5 en el sistema FHSS fueron de $0,032 \pm 0,011$ m/d (FHSS1), $0,032 \pm 0,009$ m/d (FHSS2) y $0,028 \pm 0,004$ m/d (FHSS3). Estos valores de k_A son muy similares, aunque debemos tener en cuenta que el valor para FHSS1 está restringido a concentraciones de DBO_5 en el influente menores de 500 mg/L. Cuando aplicamos el modelo cinético de primer orden a los datos de DQO, los ajustes fueron similares pero los valores de k_A obtenidos eran menores ($0,025 \pm 0,011$, $0,024 \pm 0,007$ y $0,023 \pm 0,003$ m/d para el FHSS1, FHSS2 y FHSS3, respectivamente) ($R^2 > 0,58$, $p < 0,1$).

4.3.2 Acumulación de sólidos y conductividad hidráulica

Los resultados obtenidos para la acumulación de sólidos y la conductividad hidráulica en los FHSS HC se muestran en la Figura 4-5. La acumulación de SST y SSV varió de unidad a unidad y de posición a posición. En global, la acumulación de SST se incrementó significativamente de $2,0 \pm 1,2$ kg SST/m² después de 1,6 años de operación a $4,6 \pm 1,8$ kg SST/m² después de 2,2 años e incluso a $8,6 \pm 3,0$ después de 2,8 años de operación ($p < 0,05$), mientras que los SSV aumentaron de $0,14 \pm 0,04$ a $0,51 \pm 0,25$ y $1,01 \pm 0,78$ kg SSV/m² en los mismos periodos ($p < 0,05$). Estos valores corresponden a tasas de acumulación que oscilan entre 1,25 kg SST/m²·año (a los 1,6 años de operación) y 6,7 kg SST/m²·año (entre 2,2 y 2,8 años de operación). Estos son valores que entran en los rangos indicados por Tanner *et al.* (1998) y Caselles-Osorio *et al.* (2007). Sin embargo, estos datos indican claramente un incremento de la tasa de acumulación con el tiempo en todas las unidades, lo que contradice resultados previos (Tanner *et al.*, 1998; Ruiz *et al.*, 2010). Estos incrementos en las tasas de acumulación de sólidos en el presente estudio se pueden relacionar con un incremento de la VCOS aplicada en el periodo del primer al segundo año de operación.

Por otro lado, los valores medios obtenidos cerca de la cabecera fueron mayores que los obtenidos cerca de la salida (ratio influente/efluente de $1,32 \pm 0,36$ para los SST y $1,37 \pm 0,56$ para los SSV), pero con diferencias no significativas ($p > 0,16$). El porcentaje de materia orgánica (SSV) en los sólidos acumulados resultaron en $10,2 \pm 3,5\%$ y permanecieron bastante constantes con respecto al tiempo, posición y unidad FHSS. Sin embargo, la biodegradabilidad de esa materia orgánica descendió entre la primera y la segunda campaña, yendo de $0,33 \pm 0,09$ a $0,11 \pm 0,07$ mg DBO₅/mg DQO (datos no disponibles para la tercera campaña).

Las mayores diferencias se encontraron en las tendencias de acumulación de SSV en el FHSS1 en comparación con el FHSS2 y el FHSS3. En todas las unidades, la tasa de acumulación de SSV (y también SST) se incrementó con el tiempo, pero este incremento resultó significativamente mayor para la unidad más delgada (variando entre 0,1 y 0,6 kg SSV/m²·año para el FHSS1) que para las unidades más profundas (de 0,1 a 0,2 kg SSV/m²·año para los FHSS2 y FHSS3, ambas unidades mostrando similares tasas de acumulación). Así, durante la segunda y tercera campaña, se encontraron diferencias significativas entre los SST y los SSV acumulados en el FHSS1 en comparación con los FHSS2 y FHSS3 ($p < 0,05$), es decir, entre la unidad más fina y las unidades más profundas.

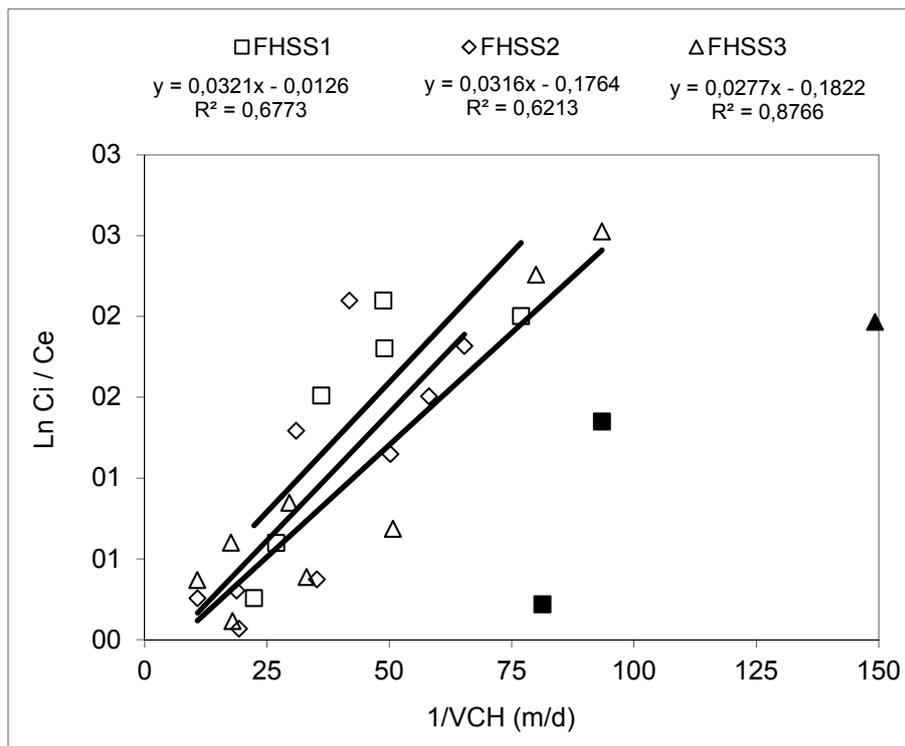


Figura 4-4: Ajuste del modelo cinético de primer orden. Los datos correspondientes a los periodos FHSS1 III, FHSS1 IV y FHSS3 II no fueron incluidos en el ajuste lineal.

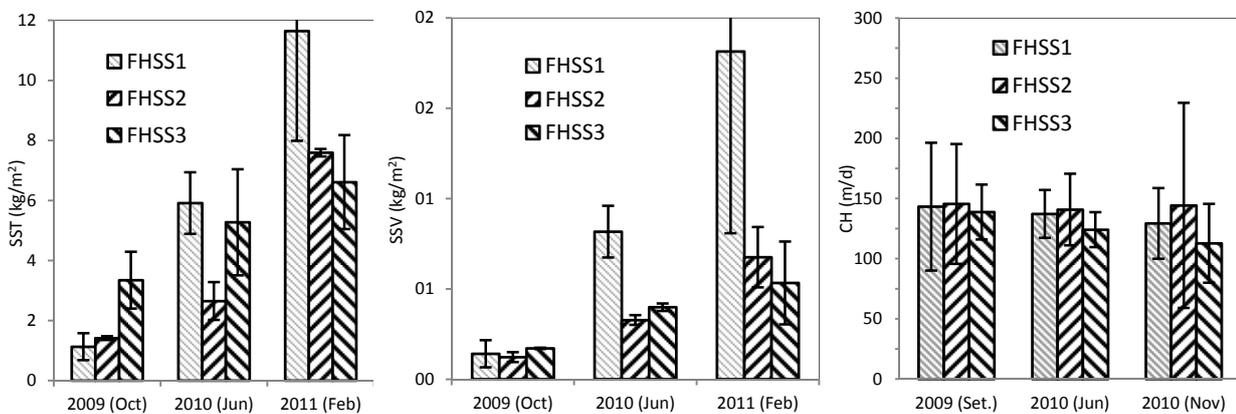


Figura 4-5: Acumulación de sólidos totales y volátiles y conductividad hidráulica para las unidades FHSS.

La conductividad hidráulica mostró valores muy uniformes (Figura 4-5c). Los valores medios resultaron en 142 ± 40 m/d (primera campaña), 134 ± 22 m/d (segunda campaña) y 129 ± 52 m/d (tercera campaña). No se encontraron diferencias significativas para los

valores obtenidos en las tres campañas llevadas a cabo entre 2009 y 2010 ($p > 0,70$), ni entre las diferentes unidades FHSS ni entre las posiciones de entrada y salida ($p > 0,21$). Así, el incremento neto en la acumulación de sólidos observado entre 2009 y 2010 no causó un descenso significativo de la conductividad hidráulica medida. Como se discutió previamente, no se encontró una fuerte correlación entre la conductividad hidráulica y la acumulación de sólidos en el mismo HC, siendo ambos parámetros muy reducidos, aunque sí se encontró una correlación al tener en cuenta varios estudios.

Aunque la conductividad hidráulica fue similar en FHSS1 como en FHSS2 y FHSS3, debemos tener en cuenta que el área transversal para el FHSS1 era la mitad con respecto a las otras dos unidades, mientras que la cantidad de sólidos acumulados por unidad de área fue mayor. Así, consideramos que el riesgo de colmatación es más elevado para la unidad menos profunda.

4.3.3 Emisiones de gases

Las emisiones de gases se midieron en dos campañas en verano de 2010 y en otras dos campañas en invierno de 2010 y 2011, Las emisiones medias de metano fueron de 496 ± 650 mg $\text{CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ para todas las unidades FHSS durante todas las campañas. En verano, el FHSS1 emitió menos metano (137 ± 75 mg $\text{CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{d}$) que los FHSS2 y FHSS3 (267 ± 103 y 338 ± 185 mg $\text{CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{d}$, respectivamente, $p = 0,059$). Sin embargo, las emisiones de metano resultaron ligeramente mayores en invierno para el FHSS1 (1861 ± 830 mg $\text{CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{d}$) que para los FHSS2 y FHSS3 (191 ± 215 y 183 ± 177 mg $\text{CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{d}$, respectivamente, $p < 0,05$). Por el contrario, las emisiones medias cerca de la entrada (618 ± 877 mg $\text{CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{d}$) fueron superiores a las emisiones cerca de la salida (375 ± 494 mg $\text{CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{d}$), aunque sin ser significativas. Las emisiones de CH_4 consultadas en la bibliografía variaron entre -208 y 36.792 mg $\text{CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ (Pei-dong *et al.*, 2002; García *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2008), aunque los valores más comunes estuvieron en el rango de 0 a 2.000 mg $\text{CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{d}$. Así, las tasas de emisión obtenidas en este estudio concuerdan con los valores normales consultados.

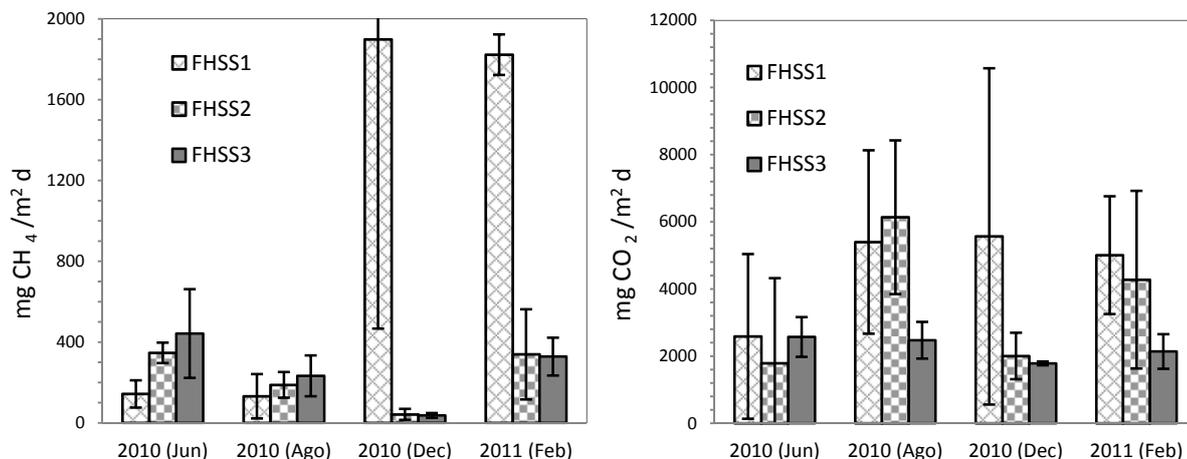


Figura 4-6: Emisiones de metano y CO₂ en las unidades FHSS.

Las emisiones de dióxido de carbono oscilaron entre 1.783 y 6.137 mg CO₂/m²·d, presentando un valor medio de 3.478±1.662 mg CO₂/m²·d. Estas emisiones de CO₂ no mostraban un patrón claro aunque fueron en general superiores a las de metano. Las emisiones de N₂O estuvieron en todos los casos por debajo del límite de detección (25 mg N₂O/m²·d).

4.4 Discusión

Los resultados publicados hasta la fecha indicaban que el agua residual de bodegas puede ser tratada en sistemas de humedales artificiales aplicando VCOS en rangos de 2-311 g DQO/m²·d, ya que la carga del agua residual en bodegas muestra comportamientos muy diferentes dependiendo principalmente del momento del año, (Shepherd *et al.*, 2001a; Grismer *et al.*, 2003; Masi *et al.*, 2002; Lucas *et al.*, 2006; Mulidzi, 2007; Serrano *et al.*, 2010). Estos autores indicaron valores de eliminación de DQO entre el 49 y el 99%, con máximas SRR de 5 a 240 g DBO₅/m²·d. Aunque se han aplicado sistemas híbridos de humedales construidos, las mayores SRR se obtienen en humedales subsuperficiales horizontales con profundidades elevadas de 0,7 a 1,2 m (Serrano *et al.*, 2010). Sin embargo, la información sobre estos sistemas es escasa.

Shepherd *et al.* (2001a) estudiaron el tratamiento de agua residual de una bodega en una planta piloto FHSS (1,2 m de profundidad) y encontraron eficiencias de remoción

de aproximadamente el 97-99% de la DQO con una VCOS entre 34,5 y 164 g DQO/m²·d. Tomando como referencia estudios a escala piloto, se construyeron dos FHSS a escala real (1,0 m de profundidad) y se monitorizaron (Grismer *et al.*, 2003). Uno de los HC (304 m² de superficie) recibió cargas muy bajas y alcanzó un 98% de eliminación de la DQO. El otro HC (4.400 m²), en una bodega de mayor producción, operaba con una VCOS de 21,0 g DQO/m²·d durante el periodo no crítico y con una VCOS de 72 g DQO/m²·d en el periodo crítico, consiguiendo eficacias de eliminación del 79% y del 49% de la DQO respectivamente. Los autores concluyeron que en este HC estuvo sobrecargado debido a un fallo en el sistema de pretratamiento en cuanto a la eliminación de sólidos. Durante el periodo crítico, el influente contenía 1.428 mg SST/L y 7.406 mg DQO/L de media, apareciendo además problemas de cortocircuitos. También falló la eliminación de SST, descendiendo del 85% durante el periodo no crítico al 39% en el periodo crítico. Shepherd *et al.* (2001a) encontraron que las plantas se volvieron amarillas y murieron cuando recibían aguas residuales muy cargadas (DQO influente de 8.000 a 16.800 mg/L), concluyendo que los HC no deberían ser alimentados con aguas residuales con concentraciones mayores de 5.000 mg DQO/L aproximadamente. Contrariamente, Mulidzi (2007) estudió la operación de un FHSS HC (1,2 m de profundidad) tratando aguas residuales muy cargadas en una bodega (DQO entre 2.000 y 14.000 mg DQO/L) a VCOS de 44 a 311 g DQO/m²·d con eficiencias medias del 88% de eliminación en DQO en invierno y del 77% en verano. Sin embargo, el valor de la concentración de SST no fue indicado.

Masi *et al.* (2002) describieron tres sistemas de HC tratando aguas de bodegas en Italia. Un humedal subsuperficial horizontal recibió una VCOS de 35,2 g DQO/m²·d y alcanzó una eliminación de DQO del 88%. Otro sistema de HC combinando unidades de flujo subsuperficial y superficial recibió una VCOS de 32,9 g DQO/m²·d logrando un 98% de eliminación de la DQO. El tercer sistema combinaba unidades FV en un primer paso seguidas de unidades de flujo subsuperficial y superficial y, finalmente, una laguna. Los datos disponibles indican que este sistema operó con una VCOS de 23,6 g DQO/m²·d durante la producción de vino, y después decreció a 1-3 g DQO/m²·d durante la mayor parte del año. Durante el periodo de alta carga, el sistema FV (dos unidades de 90 m²

en paralelo) recibió una VCOS de 56 g DQO/m²·d y logró un 31% de eliminación de DQO, mientras que la unidad FHSS correspondiente (102 m², 0,7 m de profundidad) recibió 68 g DQO/m²·d y alcanzó un 38% de eliminación de DQO. El tratamiento continuó hasta lograrse una eliminación del 92% de DQO en los pasos siguientes. Estos datos indican que el FV y las unidades FHSS alcanzaron tasas de eliminación superficiales de aproximadamente 17 y 26 g DQO/m²·d, respectivamente, durante el periodo de alta carga. En términos de DBO₅, la unidad FV y las FHSS eliminaron sobre 5 g/m²·d cada una. Masi *et al.* (2002) indicaron que en esas condiciones, la unidad FV mostró ligeros síntomas de colmatación, que desaparecieron durante el periodo de baja carga.

En el presente estudio, tanto la SRR y el %R parecieron estar tremendamente influenciadas por la VCOS aplicada, alcanzando una SRR máxima de 7-8 g BOD₅/m²·d a una relativamente baja VCOS, mientras que la SRR decrecía a elevadas VCOS o concentraciones del influente (Figura 4-3). Por el contrario, la unidad FV en este sistema alcanzó una muy alta SRR sin efectos negativos por la VCOS o por la concentración influente (Serrano *et al.*, 2010). Así, el rendimiento de las unidades FHSS presentes fue claramente menor que otras plantas piloto y reales de HC de flujo subsuperficial horizontal tratando aguas de bodegas, como las indicadas por Grismer *et al.* (2003), Mulidzi (2007) y algunas unidades del estudio de Masi *et al.* (2002). Sin embargo, Masi *et al.* (2002) también indicó similares eliminaciones bajas de DBO₅ para uno de sus sistemas (sobre 5 g DBO₅/m²·d) y Lucas *et al.* (2006) operó un FHSS HC tratando un agua residual sintética de bodega con una VCOS de sólo 5 g DQO/m²·d (entre el 70% y 92% de eliminación de DQO). Aunque las concentraciones influentes superiores a 600 mg DBO₅/L afectan negativamente a la SRR, se observó una densa cobertura vegetal en toda la superficie de los humedales FHSS, sin signos de deterioro en las plantas.

Lucas *et al.* (2006) encontraron niveles de oxígeno disuelto y potencial redox menores que los obtenidos en el presente estudio, indicando condiciones anaerobias en el agua intersticial presente en los humedales. Estos autores encontraron una constante

volumétrica de primer orden (k_v) con valores entre 0,26 y 0,75 d^{-1} para la eliminación de DQO, que concuerdan bien con el obtenido (0,31 d^{-1}) por Grismer *et al.* (2003). Es probable que las condiciones anaerobias dominaran en ambos casos, y se puede considerar que estas constantes cinéticas son indicativas del progreso en los procesos anaerobios que tienen lugar en los humedales FHSS. En nuestro estudio, la constante de área de primer orden (k_A) obtenida para la eliminación de DQO osciló entre 0,025 m/d (FHSS1), 0,024 m/d (FHSS2) y 0,023 m/d (FHSS3). Corrigiendo estos valores en función de la porosidad del medio (ϵ) y la profundidad del lecho (d) (como $k_A = k_v \cdot \epsilon \cdot d$), los valores obtenidos de k_v fueron 0,21 d^{-1} (FHSS1), 0,10 d^{-1} (FHSS2) y 0,10 d^{-1} (FHSS3). Estas constantes son claramente inferiores a las indicadas por Lucas *et al.* (2006) y Grismer *et al.* (2003) para HC tratando aguas de bodegas, y también a las indicadas por Rousseau *et al.* (2004) para humedales tratando aguas urbanas. Sin embargo, estos bajos valores de k_A se pueden encontrar en la bibliografía, como los indicados por García *et al.* (2004) para algunos humedales FHSS tratando aguas domésticas, que oscilaban entre 0,011 y 0,020 m/d.

Una de las posibles razones que explican estas bajas tasas de degradación fue sugerida por Shepherd *et al.* (2001b), que consideraba que los contaminantes rápidamente biodegradables tienen a degradarse en primer lugar. Calheiros *et al.* (2008) también mostraron una reducción en la SRR de la primera a la segunda unidad en un sistema de humedales de dos etapas tratando aguas residuales de curtidurías. Así, en el caso de la configuración del presente sistema de tratamiento, la unidad FV eliminaría los compuestos orgánicos fácilmente biodegradables, dejando a los humedales FHSS sin la posibilidad de eliminar estos compuestos. Sin embargo, este no es el caso en nuestro estudio, ya que hay altos niveles de DQO_t y DBO_5 en el efluente con elevadas VCOS debidas a la presencia de ácidos grasos volátiles (acético, propiónico, y n-butírico, datos no mostrados) que corresponden con la materia orgánica fácilmente biodegradable.

La toxicidad de los polifenoles en los humedales construidos fue investigada por Lucas *et al.* (2006). En un experimento con agua residual sintética, Lucas *et al.* (2006)

encontraron que las concentraciones de 13 mg/L de polifenoles no causaban inhibición en la eliminación de DQO_t , nitrógeno total o amonio, pero mostraron un efecto negativo en la eliminación de sulfatos. Como indicamos anteriormente, en el presente estudio pudo tener lugar la inhibición por sustrato durante los periodos III y IV en el FHSS1, y durante el periodo VII en las unidades FHSS2 y FHSS3. Pero en este estudio sólo se determinaron polifenoles en el periodo final IX. Los datos disponibles son limitados para el contenido de polifenoles en nuestra agua residual, sugiriendo que los polifenoles no alcanzaron concentraciones tóxicas. Esta consideración también se ve apoyada por los resultados de los ensayos preliminares de toxicidad metanogénicas usando tanto agua residual como vino, los cuales indicaron que no tuvo lugar la inhibición de la producción de metano a concentraciones de polifenoles mayores de 22 mg/L (datos no mostrados). Así, la razón del efecto negativo por las altas concentraciones influentes en el rendimiento de los FHSS permanece desconocida.

4.5 Conclusiones

Los resultados obtenidos indican claramente que las presentes unidades FHSS funcionaron a menor rendimiento que los primeros humedales artificiales que trataban aguas residuales de bodegas consultados en la bibliografía. En comparación con los lechos más profundos (0,6 m), el menos profundo (0,3 m) mostró una menor eficacia a elevadas concentraciones influentes, una mayor tasa de acumulación de sólidos y mayores emisiones de metano. Podemos destacar las siguientes conclusiones del presente estudio:

- ✿ Concentraciones influentes de DBO_5 mayores de 400-600 mg/L aproximadamente causaron acusados descensos en el porcentaje de eliminación en todos los casos, indicando una posible inhibición por sustrato.
- ✿ Se alcanzó una máxima SRR rondando los 7-8 g $DBO_5/m^2 \cdot d$ en todos los humedales a relativamente bajas VCOS de unos 10 g $DBO_5/m^2 \cdot d$ (FHSS1) o unos 20 g $DBO_5/m^2 \cdot d$ (FHSS2 y FHSS3). A mayor VCOS la SRR neta descendió.

- Los polifenoles no parecen ser la causa de la inhibición por sustrato, aunque se necesitaría mayor investigación en este sentido.
- Los efluentes más oxigenados se obtuvieron de la unidad FHSS menos profunda (FHSS1) pero sólo cuando la VCOS era baja. En cambio, esta unidad pareció ser más sensible a la inhibición por sustrato.
- Los valores obtenidos de k_A para la eliminación de DBO_5 fueron 0,032 (FHSS1), 0,032 (FHSS2) y 0,028 (FHSS3) m/d, que son menores que algunos consultados en la bibliografía.
- La acumulación de sólidos resultó significativamente mayor en la unidad menos profunda (FHSS1) que en las otras dos. En todos los casos, las tasas de acumulación aumentaron con el tiempo.
- A pesar del incremento en la acumulación de sólidos, se encontraron elevadas conductividades hidráulicas después de 2,8 años de operación, mostrando un mayor riesgo de colmatación en la unidad más delgada (FHSS1).
- Las emisiones de metano variaron entre 143 y 1.899 mg $CH_4/m^2 \cdot d$, con una media de 496 ± 650 mg $CH_4/m^2 \cdot d$. Las emisiones de CO_2 estuvieron entre 1.783 y 6.137 mg $CO_2/m^2 \cdot d$, presentando un valor medio de 3.478 ± 1.662 mg $CO_2/m^2 \cdot d$.

4.6 Bibliografía

- Arnous, A.; Makris, D.P., Kefalas, P. (2002). Correlation of Pigment and Flavanol Content with Antioxidant Properties in Selected Aged Regional Wines from Greece. *Journal of Food Composition and Analysis* 15, 655–665.
- Calheiros, C.S.C., Rangel, A.O.S.S., Castro, P.M.L. (2008). Evaluation of different substrates to support the growth of *Typha latifolia* in constructed wetlands treating tannery wastewater over long-term operation. *Bioresource Technology* 99, 6866–6877.

- Caselles-Osorio, A., Puigagut, J., Segu, E., Vaello, N., Granes, F., Garcia, D., Garcia, J., (2007). Solids accumulation in six full-scale subsurface flow constructed wetlands. *Water Research* 41 (6), 1388–1398.
- Fernández, B., Seijo, I., Ruiz-Filippi, G., Roca, E., Tarenzi, L., Lema, J.M. (2007). Characterization, management and treatment of wastewater from white wine production. *Water Science and Technology* 56(2), 121-128.
- García J., Aguirre P., Mujeriego R., Huang Y., Ortiz L. y Bayona, J. M. (2004). Initial contaminant removal performance factors in horizontal flow reed beds used for treating urban wastewater. *Water Research* 38, 1669-1678.
- García, J., V. Capel, A. Castro, I. Ruíz, M. Soto. (2007). Anaerobic biodegradation tests and gas emissions from subsurface flow constructed wetlands. *Bioresource Technology* 98(16), 3044-3052.
- Grismer, M.E., Carr, M.A., Shepherd, H.L. (2003). Evaluation of constructed wetland treatment performance for winery wastewater. *Water Environmental Research* 75(5), 412-421.
- Healy, M.G., Rodgers, M., Mulqueen, J. (2007). Treatment of dairy wastewater using constructed wetlands and intermittent sand filters. *Bioresource Technology*, 98(12), 2268-2281.
- Kadlec, R.H., Knight, R.L., Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P., Haberl, R. (2000). *Constructed Wetlands for Pollution Control: Processes, Performance, Design and Operation*, IWA Specialist Group on Use of Macrophytes in Water Pollution Control, Scientific and Technical Report 8, IWA Publishing, London, U.K.
- Lucas, A., Villaseñor, J., Gómez, R., Mena, J. (2006). Influence of polyphenols in winery wastewater wetland treatment with different plant species. *Proceed. of 10th International Conference on Wetlands systems for water pollution control*. Lisboa, Portugal, pp. 1677-1685, 23-29 September 2006.

- Masi, F., Conte, G., Martinuzzi, N., Pucci, B. (2002). Winery high organic content wastewaters treated by constructed wetland in mediterranean climate. IWA 8th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control. Arusha, Tanzania, September 2002.
- Mulidzi, A.R. (2007). Winery wastewater treatment by constructed wetlands and the use of treated wastewater for cash crop production. *Water Science and Technology* 56(2): 103-109.
- Navidi, W. (2006). *Statistics for engineers and scientists*. McGraw-Hill, México, 2006.
- Pant, D., Adholeya, A. (2007). Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. *Bioresource Technology* 98, 2321–2334.
- Pei-dong P., Pei-jun E., Tie-beng S., Yao-wu H. Qui-xing Z., Zong-qiang G., Mizouchi M., Inamori Y. (2002). Greenhouse gas emissions from a constructed wetland for municipal sewage treatment. *Journal of Environmental Sciences* 14(1), 27-33.
- Petrucchioli, M., Duarte, J.C., Eusebio, A., Federici, F. (2002). Aerobic treatment of winery wastewater using a jet-loop activated sludge reactor. *Process Biochemistry* 37, 821-829.
- Rousseau, D.P.L., Vanrolleghem, P.A., Pauw, N.D. (2004). Model-based design of horizontal subsurface flow constructed treatment wetlands: a review. *Water Research* 38, 1484-1493.
- Ruiz I., Díaz M.A., Crujeiras B., García J., Soto M. (2010). Solids hydrolysis and accumulation in a hybrid anaerobic digester-constructed wetlands system. *Ecological Engineering* 36, 1007–1016.
- Ruiz I., Crujeiras B., Serrano L., Álvarez J.A., Soto M. (2010). Quantifying greenhouse effect gas emissions from constructed wetlands. 12th IHCS for Water Pollution Control. Venice (Italy), 4-9 October 2010.

- Serrano, L., de la Varga, D., Díaz, M.A., Ruiz, I., Bondelle, R., Soto, M. (2008). First results of a constructed wetland treating winery and domestic wastewater. 11th International Conference on Wetlands Systems for Water Pollution Control. Indore, India, November 2008.
- Shepherd, H.L., Grismer, M.E., Tchobanoglous, G. (2001a). Treatment of high-strength winery wastewater using a subsurface-flow constructed wetland. *Water Environmental Research* 73(4), 394-403.
- Shepherd, H.L., Tchobanoglous, G., Grismer, M.E. (2001b). Time-dependent retardation model for chemical oxygen demand removal in a subsurface-flow constructed wetland for winery wastewater treatment. *Water Environmental Research* 73(5), 597-606.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (1995). 19th. Edition, American Public Health Association/American Water Works Association/ Water Environment Federation, Washington D.C., USA.
- Tanner, C.C., Sukias, J.P.S., Upsdell, M.P., (1998). Organic matter accumulation during maturation of gravel-bed constructed wetlands treating farm dairy wastewaters. *Water Research* 32 (10), 3046-3054.
- Uggetti, E., Ferrer, I., Llorens, E., Garcia, J. (2010). Sludge treatment wetlands: A review on the state of the art. *Bioresource Technology* 101, 2905–2912.
- Vymazal, J. (2009). Review: The use constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater. *Ecological Engineering* 35, 1-17.
- Wang Y., Inamori R., Kong H., Xu K., Inamori Y., Kondo T., Zhang J. (2008). Influence of plant species and wastewater strength on constructed wetland methane emissions and associated microbial populations. *Ecological Engineering* 32, 22–29.

CAPÍTULO 5

Prevención de la colmatación en humedales mediante pretratamiento anaerobio

5 PREVENCIÓN DE LA COLMATACIÓN EN HUMEDALES MEDIANTE PRETRATAMIENTO ANAEROBIO

Resumen

El principal problema operacional de los humedales de flujo subsuperficial es la colmatación del medio granular, un fenómeno relacionado con la acumulación de diferentes tipos de sólidos que conduce a la reducción de la capacidad de infiltración del lecho filtrante. Se acepta generalmente que la aplicación de un buen pretratamiento al agua residual es esencial para la operación a largo plazo de los humedales de flujo subsuperficial. Los digestores anaerobios (DA) podrían ayudar en la prevención de la colmatación. El sistema combinado de digestor anaerobio-humedales construidos (DA-HC) tratando aguas residuales de bodegas se monitorizó durante un largo periodo de tiempo para seguir el rendimiento y la eficiencia de los parámetros, acumulación de sólidos y conductividad hidráulica. En este capítulo se describe en detalle la operación del digestor anaerobio y su influencia en la colmatación potencial de los humedales. Los resultados indican que mientras los humedales fueron operados a elevadas cargas orgánicas en términos de DQO y DBO₅, las cargas de sólidos en suspensión fueron reducidas. A su vez, los humedales mantuvieron una adecuada conductividad hidráulica y bajas tasas de acumulación de sólidos.

5.1 Introducción

Los humedales construidos son sistemas naturales de tratamiento para efluentes de aguas residuales de hasta 2.000 habitantes equivalentes, mostrando un alto potencial de sostenibilidad cuando se diseñan y mantienen adecuadamente. Aunque inicialmente se diseñaron y utilizaron para aguas residuales domésticas, los HC se han usado con éxito durante los últimos años para el tratamiento de una amplia variedad de aguas residuales, incluyendo efluentes industriales, aguas de tormentas en núcleos urbanos y en agricultura, aguas de granjas de animales, lixiviados y drenajes de minas (Kadlec *et al.*, 2000). Las aplicaciones industriales incluyen aguas residuales de

refinerías, industrias químicas, papeleras, industria textil y del curtido, y también destilerías, bodegas e industrias del procesado de alimentos (Vymazal, 2009).

Sin embargo, el mayor problema cuando se operan humedales de flujo subsuperficial (horizontal y vertical) es la colmatación del medio granular (Rousseau *et al.*, 2004; Hua *et al.*, 2010; Knowles *et al.*, 2010, 2011; Pedescoll *et al.*, 2011). Los sólidos y los detritos microbiológicos y de las plantas contribuyen a la acumulación total de sólidos en el medio granular. La colmatación del medio en los HC es un proceso inherente y progresivo, con lo que es inevitable un ligero grado de colmatación. Sin embargo, el problema se agudiza cuando la colmatación avanzada deteriora la eficacia de tratamiento y reduce drásticamente la longevidad del sistema. Las predicciones actuales reducen la longevidad de los HC por debajo de 10 años (Knowles *et al.*, 2011) mientras que se han descrito casos de sistemas en avanzado estado de colmatación justo después de 4 años (Caselles-Osorio *et al.*, 2007) y 2 años (Grismer *et al.*, 2003) de operación.

Varios estudios indican que la cantidad de sólidos que se acumulan en el medio granular está relacionada con las características del influente y con el caudal de entrada (Platzer & Mauch, 1997; Winter & Goetz, 2003; Zhao *et al.*, 2009). Se han establecido límites para la carga superficial de DQO total y DBO₅, y para la concentración y carga superficial de SST. Los constituyentes solubles orgánicos de tipo biodegradable contribuyen indirectamente a la acumulación de sólidos a través del crecimiento bacteriano. Por otro lado, los sólidos en suspensión del influente podrían ser retenidos directamente en la grava, principalmente cerca de la zona de entrada en los FHSS o en la capa superficial en los FV. Además, parte de los sólidos del influente son volátiles (SSV) y pueden descomponerse y eliminarse biológicamente (hidrólisis), mientras que los sólidos no volátiles podrían precipitar de la fase líquida y volver a solubilizarse eventualmente.

Aunque el fenómeno de la colmatación es extremadamente complejo y el proceso no está muy bien entendido, se sabe que los sólidos en suspensión en el influente son un factor causante muy importante. Así, se acepta de forma general que la aplicación de un buen pretratamiento es esencial para una operación sostenible de los HC a largo

plazo (Vymazal *et al.*, 1998; Winter & Goetz, 2003; Caselles-Osorio *et al.*, 2007; Zhao *et al.*, 2009). Sin embargo, la información sobre la operación y la eficiencia de los sistemas de pretratamiento combinados con HC son escasas y, incluso en algunos informes científicos, la concentración de SST de entrada al sistema de HC no está disponible. En este sentido, una revisión (Álvarez *et al.*, 2008) indica que los influentes a muchos HC mostraron altas concentraciones de SST, y que los HC fueron operados a cargas superficiales de SST promedio ($5,4 \text{ g SST/m}^2\cdot\text{d}$) más altas que las cargas superficiales de DBO_5 ($3,9 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$). Por esta razón, puede ser de gran interés la combinación de los sistemas de humedales con digestores anaerobios (DA), ya que ambas tecnologías comparten criterios esenciales de bajo coste y sostenibilidad, incluyendo su simplicidad de construcción, operación y mantenimiento. Mientras que una alta eliminación de los SST en pretratamientos anaerobios contribuirá a evitar problemas de colmatación (Álvarez *et al.*, 2008; Ruiz *et al.*, 2010, Pedescoll *et al.*, 2011), los HC permitirán alcanzar una elevada calidad del efluente.

Este estudio presenta los resultados obtenidos en una investigación a medio plazo llevada a cabo en un sistema de tratamiento en campo que combinan digestores anaerobios y sistemas de humedales híbridos, respondiendo a la falta de estudios a escala real. Mientras que la aplicación de la tecnología de HC a la depuración de aguas urbanas está bien establecida, el presente estudio es una de las primeras aplicaciones de HC al tratamiento de aguas de bodegas, y el primero en combinar digestores anaerobios y HC para este propósito. En este capítulo se evalúa la operación global, centrándonos en la acumulación de sólidos, y la actuación del digestor anaerobio y sus efectos en del sistema.

5.2 Materiales y métodos

La planta estudiada se trata de una instalación a escala real que trata el agua residual de una bodega. Esta planta se localiza en Pontevedra (noroeste de España) y recibe agua residual de su actividad turística, principalmente en bodas durante el verano. Las características de esta planta fueron descritas en el Capítulo 2.

El digestor anaerobio de la planta de la bodega es un cilindro hermético de 1,5 m de diámetro y una altura de 4 m, hecho in situ e impermeabilizado con pintura epoxi. El típico separador sólido/líquido/gas no se realizó para simplificar su construcción. El agua residual de la bodega entraba en un tanque de homogeneización de 17,2 m³ y era bombeada después al fondo del digestor. Durante las primeras semanas de operación, el agua residual fue bombeada intermitentemente al digestor, creando una velocidad ascensional que oscilaba entre 1,0-1,7 m/h. Después de dos meses (día 70 de operación), el agua residual se bombeó constantemente (si estaba disponible) en el digestor a un caudal menor a 15 L/min, para limitar la velocidad ascensional a 0,5 m/h. Además, al mismo tiempo, el sistema de entrada al digestor mediante un punto se cambió a 4 puntos, como se indica en la figura 5-1.

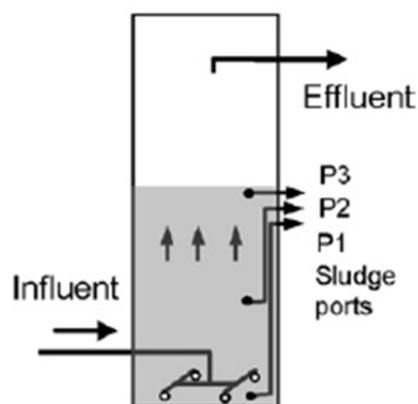


Figura 5-1: Representación esquemática del digestor anaerobio de la bodega, después de aumentar el punto de entrada de agua a puntos de entrada, mediante la división de la tubería de entrada.

Las muestras del influente y efluente de cada unidad del sistema se tomaron semanalmente y se analizaron varios parámetros de carga orgánica. El caudal influente se midió con un caudalímetro Iberfluid electronic meter tipo E-7000, que también registró los volúmenes acumulados del agua residual alimentada. El muestreo y determinación de parámetros orgánicos también se llevó a cabo en la purga del digestor. El control de la operación y los programas de muestreo continuaron durante 2,2 años. Además, se determinó la conductividad hidráulica (CH) a través del medio granular al final de los periodos operacionales para evaluar el riesgo de colmatación.

Los métodos analíticos se llevaron a cabo según el Standard Methods (APHA-AWWA-WPCF, 1995) y las medidas de conductividad hidráulica mediante el método de Falling Head descrito en el Capítulo 2. Se obtuvieron muestras integradas para la determinación de sólidos y valores promedio para la determinación de la conductividad hidráulica en dos posiciones separadas cerca de la entrada y cerca de la salida de los humedales, como se indicó en el Capítulo 2.

Los ensayos metanogénicos se han realizado siguiendo la metodología descrita en Soto et al. (1992), en botellas de 450 mL de volumen útil en cámara termostatzada a 20 °C. La concentración de lodo fue de 4 g SSV/L, y como substrato se utilizó ácido acético neutralizado en una concentración de 1 g DQO/L de ensayo. La producción de metano se midió por el método de desplazamiento de un líquido alcalino contenido en un frasco Mariotte.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 La contribución del digestor anaerobio al proceso de tratamiento

La tabla 5-1 muestra las características del influente y efluente del digestor anaerobio y de los humedales para el sistema de tratamiento, mientras que la tabla 5-2 muestra las cargas orgánica e hidráulica aplicadas a cada una de esas unidades.

Tabla 5-1: Características del influente (agua bruta) y efluente del DA y de los HC.

	Agua de bodega (n= 59, en 2,2 años)		
	Agua bruta	Efluente DA	Efluente HC
T	20,1 ± 4,3	18,7 ± 4,6	17,0 ± 4,6
pH	6,20 ± 0,87	6,03 ± 0,74	6,62 ± 0,56
SST	520 ± 658	129 ± 88	17 ± 15
SSV	269 ± 258	100 ± 56	14 ± 11
DQO total	2107 ± 1497	1558 ± 1023	448 ± 541
DQO soluble	1526 ± 1216	1250 ± 868	400 ± 498
DBO ₅	1194 ± 955	942 ± 682	279 ± 430

Todas las unidades en mg/L, excepto T (°C) y pH. DA: Digestor anaerobio. HC: humedal construido.

Los digestores anaerobios se caracterizan mejor por el tiempo de retención hidráulico (TRH) y por la velocidad de carga orgánica volumétrica (VCOV) mientras que la velocidad de carga hidráulica (VCH) y la velocidad de carga orgánica superficial (VCOS) se usan para el caso de los humedales.

Tabla 5-2: Carga orgánica e hidráulica aplicada a los DA y a los HC.

Digestor anaerobio	Humedales construidos (FV + FHSS)		
TRH (h)	19,0 ± 9,8	VCH (mm/d)	19,5 ± 6,9
VCOV (kg SST/m ³ ·d)	0,66 ± 1,12	VCOS (g SST/m ² ·d)	2,5 ± 1,3 (17,6/1,5) ^a
VCOV (kg DQOt/m ³ ·d)	2,40 ± 1,62	VCOS (g DQOt/m ² ·d)	30,4 ± 19,3 (212,8/16,2) ^a
VCOV (kg DBO ₅ /m ³ ·d)	1,37 ± 0,99	VCOS (g DBO ₅ /m ² ·d)	18,4 ± 12,8 (128,7/9,5) ^a

Promedios seguidos de desviaciones standard. Los promedios se obtuvieron de medidas semanales mientras que las desviaciones standard corresponden a promedios mensuales a bimensuales (agua de bodega). ^a VCOS corresponde a las unidades FV/FHSS, respectivamente, indicado entre paréntesis.

La planta DA-HC alcanzó unas eficacias totales de eliminación del 95,6, 78,7 y 76,7% en promedio para SST, DQOt y DBO₅ respectivamente, a unas velocidades cargas orgánicas de 18,4 g DBO₅/m²·d para el sistema híbrido de humedales. En este caso, las altas concentraciones efluentes promedio fueron debidas fundamentalmente a la alta VCOS aplicada durante los periodos de vendimia, que alcanzaron hasta 42 g DBO₅/m²·d en promedio para un periodo de 2 meses. La figura 5-2 muestra la concentración influente y efluente de SST para el DA y el TRH aplicado. Como se puede observar, el DA inicialmente mostró una baja eficacia en la eliminación de carga orgánica, que puede ser debida a la baja concentración de sólidos en suspensión en el influente y a sus características de sedimentabilidad. Esta baja eficacia inicial también puede estar relacionada con la existencia de una alta turbulencia dentro del digestor como resultado de la alta velocidad ascensional. Esta alta velocidad ascensional pudo prevenir la sedimentación y la formación de un manto de lodos en el DA de la bodega. Después del día 70, la velocidad ascensional dentro del DA se mantuvo por debajo de 0,5 m/h, como se indicó anteriormente (cambio en la tubería de entrada de una a cuatro entradas), y la eficacia de eliminación de SST se incrementó progresivamente. A pesar de las grandes variaciones en el TRH, el DA mostró una operación eficiente estable, dando como resultado concentraciones efluentes menores de 200 mg/L (figura 5-2).

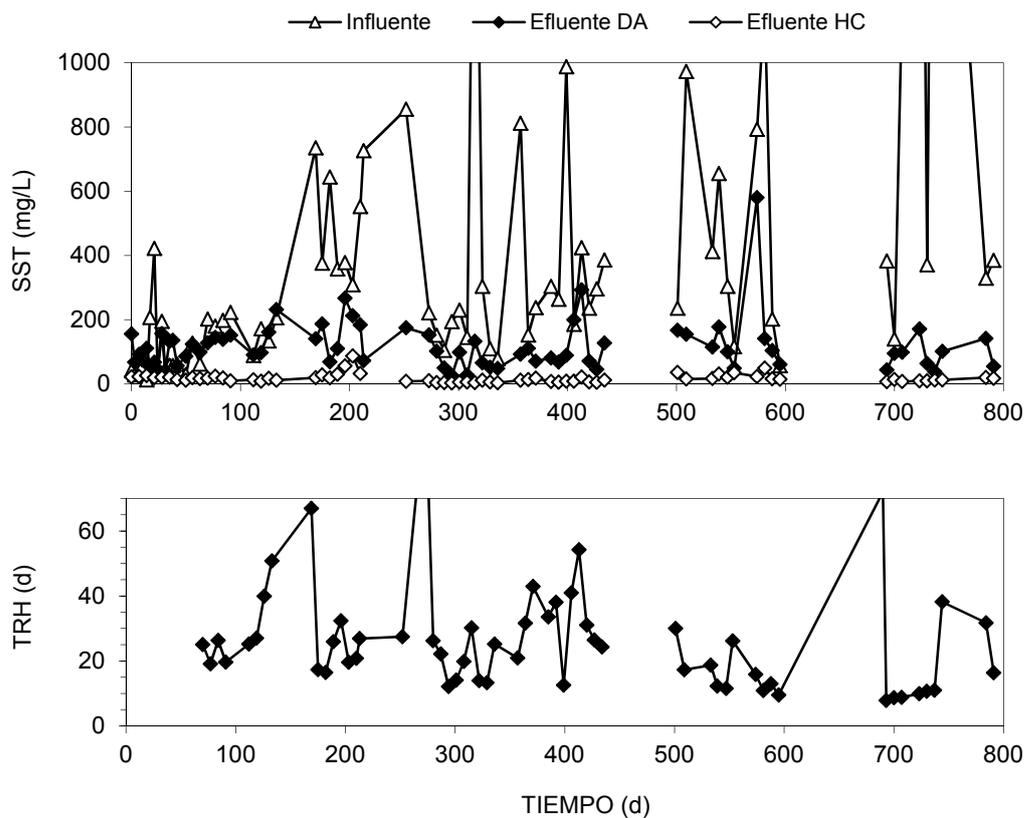
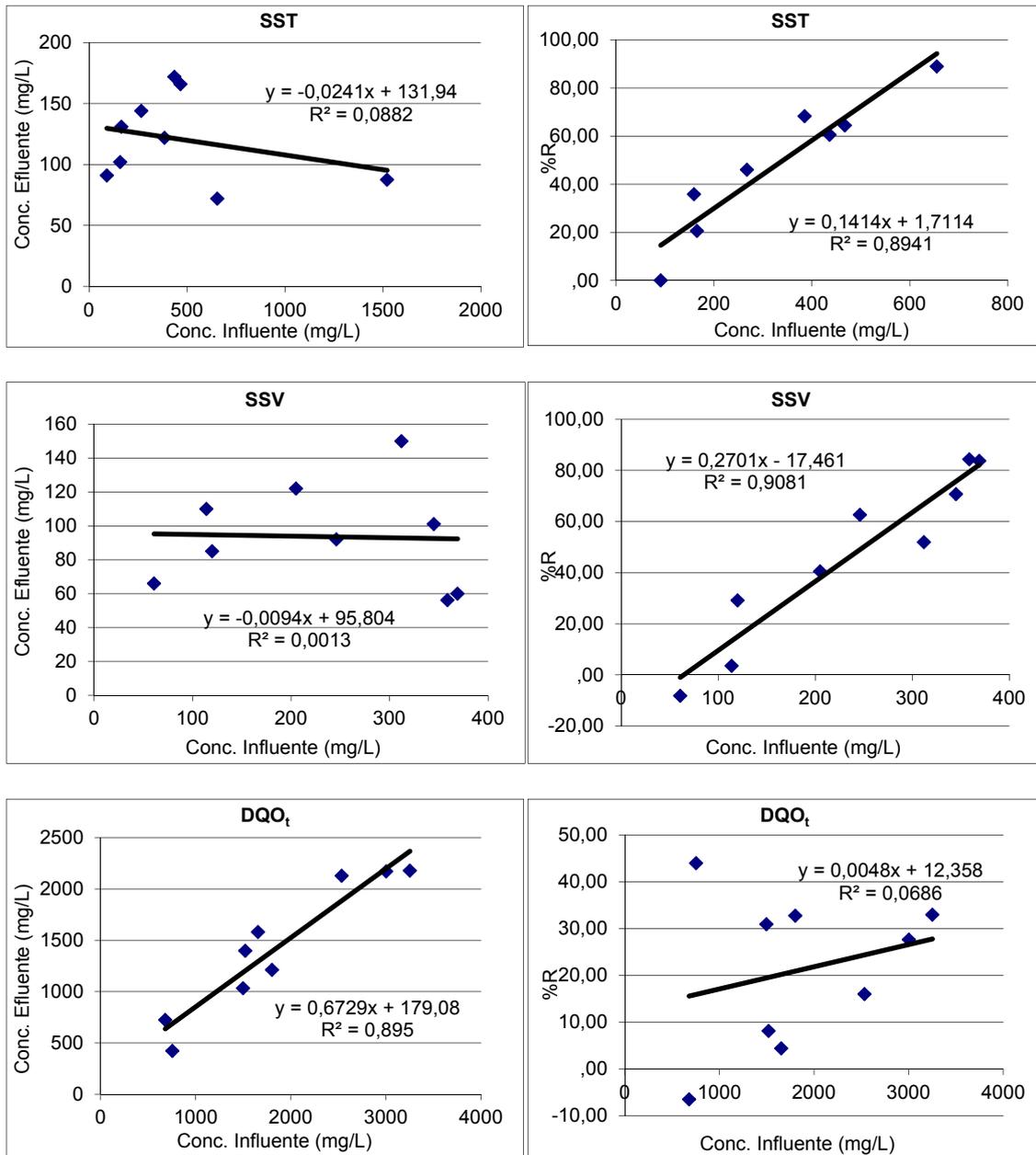


Figura 5-2: SST en el influente y efluente para el sistema DA-HC tratando aguas residuales de bodegas y TRH en el DA (promedios semanales).

El DA eliminó en promedio 76,4% de SST, 26,3% de DQOt y 21,3% de DBO₅ reduciendo así tanto el promedio como la máxima carga de SST a los humedales. La correlación de los datos entre la concentración influente al DA y la respectiva concentración efluente y eficacia de eliminación fue obtenida por análisis de regresión (Figura 5-3). Los resultados muestran que el contenido en sólidos en suspensión en el efluente se mantuvo bastante constante e independiente de la concentración influente, mientras que el porcentaje de eliminación de SST y SSV se incrementó con la concentración influente. Los valores promedio de SST y SSV en el efluente para los diferentes periodos operacionales variaron desde 50 a 150 mg/L.

Por otra parte, las concentraciones efluentes de DQOt, DQOs y DBO₅ se incrementaron con la concentración influente, mientras que el máximo porcentaje de eliminación para estos parámetros fue de aproximadamente del 30%. En general, las máximas

eliminaciones correspondieron a las altas cargas orgánicas, reduciendo así el digestor un 30% la VCOS máxima de entrada VCOS a los humedales.



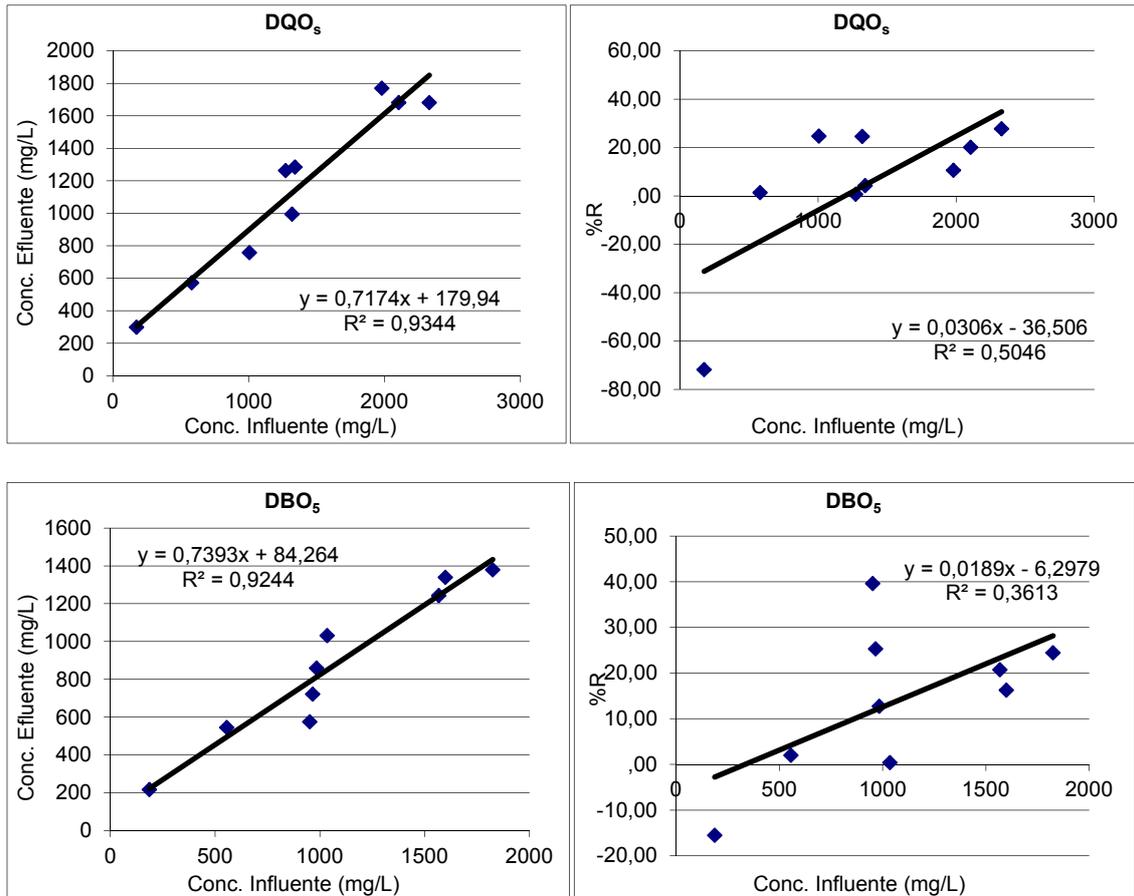


Figura 5-3: Correlaciones de la concentración influente frente a la concentración efluente y al porcentaje de eliminación para los diferentes parámetros estudiados.

La figura 5-4 muestra los perfiles de lodos y pH a diferentes periodos de operación en el DA. Durante la puesta en marcha, el manto de lodos se desarrolló lentamente, quedando limitado al fondo del digestor, como se comprobó mediante inspecciones periódicas. Sólo después del segundo periodo de vendimia (día 581 de operación) el manto de lodos alcanzó el puerto 3 instalado para la purga. Sin embargo, la purga no fue necesaria porque tanto la VCOV de los SST durante los siguientes meses de operación como la cantidad de lodo dentro del digestor disminuyeron. Además, después del día 700 (figura 5-2) tuvo lugar una alta VCOV de SST, y el digestor mostró suficiente capacidad para absorberla como indican los perfiles de los días 729 y 777.

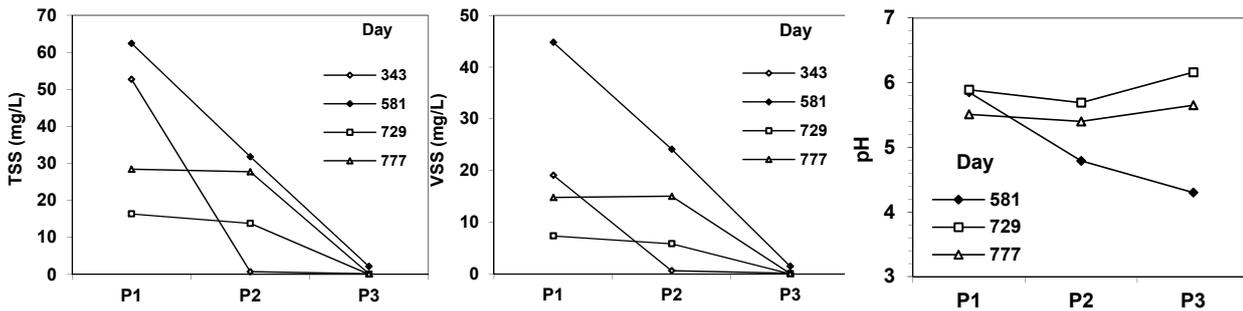


Figura 5-4: Perfiles de lodos y pH en el digestor anaerobio de la bodega a diferentes periodos de operación.

El pH en el manto de lodos estuvo normalmente por debajo de 6 (figura 5-4). El agua residual de la bodega era ácida y el efluente del digestor anaerobio permaneció ácido (tabla 5-1) como resultado del proceso de acidificación que tenía lugar en el mismo. Este hecho impidió el desarrollo de bacterias metanogénicas en el digestor anaerobio que en realidad se comportó como un digestor hidrolítico (no metanogénico).

Los ensayos anaerobios realizados con el lodo obtenido del digestor los días 690 y 777 de operación indicaron que la actividad metanogénica era muy reducida (Figura 5-5). En el primer ensayo, la actividad metanogénica durante los primeros 40 días resultó de 0,001 g DQO-CH₄/g SSV·d, alcanzando posteriormente en la fase exponencial de crecimiento los 0,018 g DQO-CH₄/g SSV·d. En el segundo ensayo estas actividades fueron ligeramente inferiores (0,0009 y 0,011 g DQO-CH₄/g SSV·d), aunque el período de activación se ha reducido a unos 20 días. El primero de los ensayos tuvo lugar al final del invierno y el segundo al final de la primavera, lo que podría explicar la reducción del tiempo de activación. Por otro lado, durante ese período el digestor recibió importantes cantidades de sólidos e incrementó notablemente el contenido total en sólidos (Figura 5-4), lo que puede explicar que la actividad por unidad de sólidos se hubiera reducido. Ahora, teniendo en cuenta la VCOV media de 2,4 kg DQO/m³·d alimentada al digestor (Tabla 5-2), y estimando una concentración media en sólidos de 5 g SSV/L en el digestor (día 777, Figura 5-4), una actividad metanogénica de 0,001 g DQO-CH₄/g SSV·d significa que el digestor presenta un potencial de metanización del 0,2% de la DQO entrante.

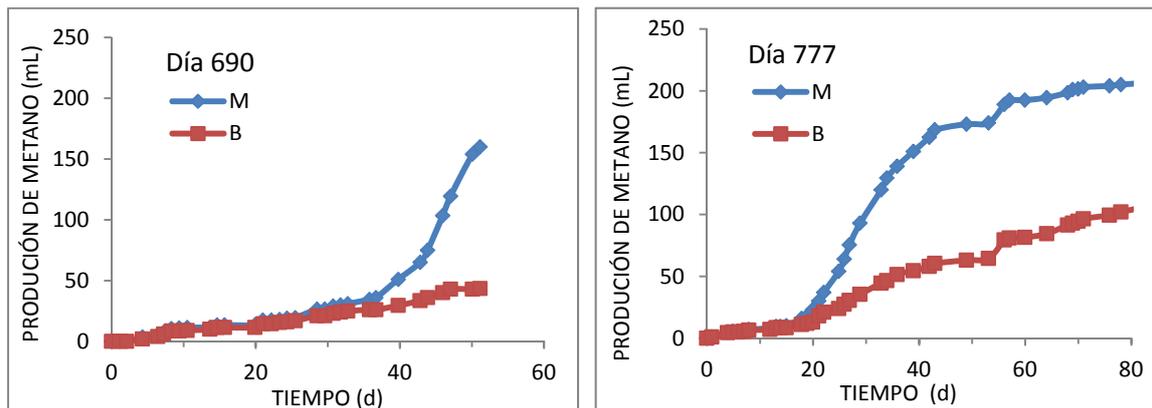


Figura 5-5: Ensayos metanogénicos llevados a cabo con el lodo retirado del digestor HUSB los días 690 y 777 de operación (M: ensayo con 1 g/L de ácido acético; B: blanco).

En cualquier caso, esta baja actividad es un punto interesante para pequeñas instalaciones de tratamiento ya que facilita la operación del digestor y de la planta depuradora en general.

Por otra parte, las concentraciones de nitrógeno en el influente eran reducidas ($52,9 \pm 33,0$ mg NTK/L y $28,0 \pm 40,0$ mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$), pero el sistema eliminó un 52,4% de NTK y un 55,4% de amonio.

5.3.2 Acumulación de sólidos y conductividad hidráulica en los humedales

A lo largo del tiempo de operación del humedal FV se llevaron a cabo determinaciones periódicas del perfil de caudales en la salida del mismo. Como se ha descrito en el capítulo 2, el humedal FV se alimentaba de forma intermitente, hasta el día 434 mediante sifón, y posteriormente mediante bomba. El caudal de salida, sin llegar a hacerse nulo, es generalmente bajo entre pulsos de alimentación, incrementándose tras el inicio del pulso, según se muestra en la Figura 5-6. El sifón ofrecía una velocidad de descarga más baja y variable, lo que según la Figura 5-6 también se traducía en una curva de flujo efluente con un caudal máximo inferior y más prolongada en el tiempo. El caudal máximo efluente (entre 15 y 20 L/min.) se obtenía entre unos 30 y 40 minutos después del inicio del ciclo. Una vez sustituido el sifón por la bomba, el caudal máximo aumentó hasta los 30-50 L/min. y el tiempo para alcanzarlo se redujo a los 9-10 minutos. Más allá de la influencia del flujo de entrada (sifón o bomba), estos

resultados muestran que la velocidad de infiltración se mantiene constante en el tiempo, lo que significa que no se registraron problemas de colmatación del lecho.

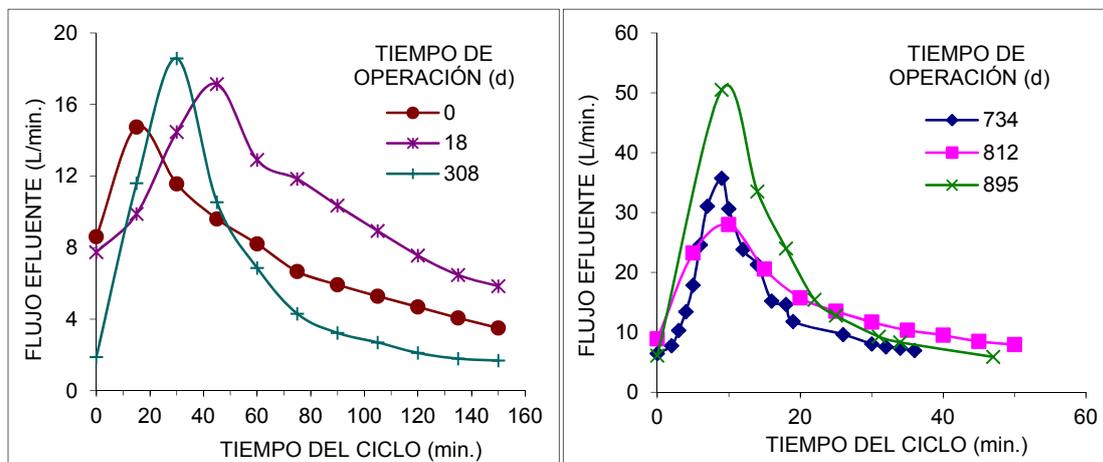


Figura 5-6: Perfiles de flujo en el efluente del humedal FV tras el inicio de una descarga del sifón (izquierda) o inicio de la alimentación mediante bomba (derecha).

En los humedales FHSS se realizaron diversas campañas de determinación de acumulación de sólidos en los humedales y de conductividad hidráulica, según se ha descrito en detalle en el Capítulo 4. La tabla 5-3 muestra los resultados para los sólidos acumulados y las conductividades hidráulicas en los humedales, como valores medios para las tres unidades.

Tabla 5-3: Sólidos acumulados y conductividad hidráulica en los humedales FHSS

	SST (kg/m ²)	SSV (kg/m ²)	CH (m/d)
Humedales de bodega (después de 2,2 años)			
Número de datos	3 ^a	3 ^a	6
Zona de entrada FHSS	5,42 ± 2,01	0,56 ± 0,31	137,0 ± 20,1
Zona de salida FHSS	3,81 ± 1,50	0,47 ± 0,22	131,1 ± 24,3
Global	4,61 ± 1,82	0,51 ± 0,25	-

Las posiciones de muestreo de sólidos se refieren a cerca de la entrada (sobre 2 m después) y cerca de la salida (sobre 3 m antes), respectivamente. ^aCada muestra para la determinación de la acumulación de sólidos fue una muestra integrada obtenida de dos muestras simples en cada posición del humedal.

Aplicando velocidades de cargas superficiales de 18,4 g DBO₅/m²·d al sistema global (es decir, 128,7 g DBO₅/m²·d al FV y 9,5 g DBO₅/m²·d al FHSS) en promedio resultó en una alta eficacia de eliminación sin problemas de colmatación al menos en los dos primeros años de operación. Al final de este periodo de operación, la acumulación de sólidos en las unidades FHSS resultó en 4,61 kg SST/m² y 0,51 kg SSV/m² mientras que la conductividad hidráulica se mantuvo en el rango de 124 a 141 m/d.

Según la bibliografía, alimentar aguas residuales de bodega pobremente pretratadas a los humedales FHSS a altas VCOS condujeron a un deterioro severo de la eficacia y a una alta colmatación (Shepherd *et al.*, 2001; Grismer *et al.*, 2003). El humedal FHSS descrito por Grismer *et al.* (2003) mostró desviaciones de caudal y colmatación cuando se alimentaba a una tasa de unos 14 g SST/m²·d. En el presente trabajo, la unidad FHSS de la bodega siempre recibió cargas de sólidos en suspensión reducidas, como resultado del pretratamiento tanto por el digestor anaerobio como por el humedal FV. Masi *et al.* (2002) también indicaron signos de colmatación en el primer humedal FV de un sistema híbrido tratando aguas de bodega en Italia. En el presente estudio, la unidad FV recibió una VCOS de hasta 36 g SST/m²·d (17,6 en promedio, tabla 5-2) sin colmatación, como han indicado los resultados de la velocidad de infiltración (Figura 5-6). Sin embargo, la VCOS aplicada al humedal FV alcanzaría hasta 100 g SST/m²·d o más en caso de ausencia de pretratamiento. Así, el digestor anaerobio fue esencial para reducir los sólidos en suspensión que entraban al sistema de humedales y para prevenir riesgos de colmatación.

5.3.3 Balance de masas para sólidos en suspensión y materia orgánica

En este estudio se ha realizado un balance de masas para SST, SSV, DQOt y DBO₅ en el digestor anaerobio. Esto ha requerido medir las cantidades totales de SST y SSV (expresadas como kg de materia seca) en el influente, efluente y purga (lodo generado en exceso) a lo largo del periodo de trabajo, así como la cantidad de sólidos acumulados al final del periodo global de operación. La cantidad de sólidos hidrolizados (o eliminación neta en el proceso) se obtiene restando a los sólidos influentes, los sólidos del efluente, los purgados y los sólidos acumulados. Seguidamente, el valor de cada balance se ha expresado como porcentaje de la

cantidad que entraba dentro de cada respectiva unidad o sistema. Los resultados se muestran en la tabla 5-4.

Tabla 5-4: Balance de masas para el sistema DA-HC al final del periodo de operación (2,2 años)

	Influyente	Efluyente	DA (%)			HC (% del influente al HC)				Acumulación en HC (% agua bruta)
			Purga	Acumulación	Eliminación neta	Influyente	Efluyente	Acumulación	Eliminación neta	
SST	100	24,8	0,3	2,6	72,2	100	13,2	219,4	-132,6	54,4
SSV	100	37,2	0,3	2,8	59,7	100	14,0	54,9	31,1	20,4
SSF	100	11,6	0,3	2,4	85,7	100	10,3	786,6	-697,0	90,9
DQOt	100	73,9	0,1	0,7	25,3	100	28,8	2,8	68,4	2,1
DBO ₅	100	78,6	0,1	0,8	20,6	100	29,6	0,7	69,7	0,5

SSF: Sólidos en suspensión fijos.

La generación de sólidos dentro de la corriente de purga (para ser gestionado como un residuo de lodos) en el DA fue nula y las pequeñas cantidades indicadas en la Tabla 5-4 corresponden a las cantidades retiradas en los muestreos realizados. Esta baja generación de lodo en exceso se puede considerar relacionada con las diferentes características de las aguas residuales y al diseño y operación del digestor (Ruíz *et al.*, 2010). Por tanto. Los sólidos no eliminados por hidrólisis o solubilización permanecían en el efluente y se enviaban en su totalidad a los humedales construidos. En el caso de los sólidos en suspensión de tipo orgánico (SSV), la Tabla 5-4 nos indica que se hidrolizaban en el DA un 60% de los contenidos en el influente. Por otra parte, la eliminación de sólidos fijos en suspensión alcanzaba el 86%, por lo que podemos considerar que se enviaban a los humedales como sólidos disueltos, sin que la purga supusiera desviación de los mismos de la línea de aguas. Esta es una diferencia de la operación del DA en relación al comportamiento de un DA similar tratando efluentes residuales urbanos (Ruíz *et al.*, 2010).

La acumulación de sólidos dentro de los digestores anaerobios a largo plazo debe ser un pequeño porcentaje de los sólidos influentes. Por el contrario, los humedales son ecosistemas sedimentarios netos, donde una importante tasa de acumulación puede ocurrir. Como se indicó en los datos de la tabla 5-4, los humedales son muy efectivos en la eliminación de sólidos en suspensión del influente, y los sólidos eliminados deben

ser hidrolizados o acumulados. La materia orgánica acumulada (SSV) alcanzó el 54,9% de los SSV influentes en los humedales de la bodega. Esta alta acumulación de sólidos volátiles en los humedales, expresada como % de los SSV influentes, es probablemente el resultado de un fenómeno doble, como es la acumulación de parte de los SSV ya presentes en el influente y por otra parte un crecimiento importante en biomasa derivado de la actividad microbiana en los humedales, ya que estos recibieron una elevada carga en DQO y DBO₅ solubles (tabla 5-2).

Un aspecto de gran importancia es que se generaron y acumularon importantes cantidades de SSF (sólidos en suspensión fijos) en el sistema de humedales (tabla 5-4). La mayoría de los SSF acumulados no están en forma de sólidos en suspensión en el influente a los humedales, pero podrían estar relacionados con el proceso de mineralización de materia orgánica en los humedales, o con la precipitación de sales solubles del influente. Las cantidades de SSF acumulados fueron de 1.347 kg para los humedales de la bodega. Los balances de DQOt y DBO₅ muestran que sólo un pequeño porcentaje de la DBO₅ inicial se acumuló en las unidades de depuración, en comparación con una mayor cantidad de DQOt. Esto podría deberse a la presencia de una fracción recalcitrante de materia orgánica presente en el influente.

5.3.4 Correlación entre los sólidos acumulados y la conductividad hidráulica

Tabla 5-5: Resultados de tasas de acumulación de sólidos y la conductividad hidráulica en diferentes estudios de humedales FHSS.

Estudio ^a	Pretratamiento ^b	Edad HC (años)	VCH (mm/d)	VCOS (g/m ² -d)		Sólidos acumulados en los HC				CH ^e (m/d)
				DQOt	SST	Kg SST/m ²	Kg SSV/m ²	Kg SST/m ² -año	%SSV	
1 ^c Lab-P	LO	1.8	21-72	-	2.6-8.6	-	9.5-2.0	6.6-1.4	80	n.a.
2 ^c Lab-P	LO	5	21-72	-	2.2-7.3	-	20.0-4.0	6.2-1.2	80	n.a.
3 ^c R (Verdú 1)	FS	4	190		2.8-4.5	10-4.3		2.5-1.1	10-39	2-12
3 ^c R (Verdú 2)	-	4	409		-	4.7-4.0		1.2-1.0	11-89	25-61
3 ^c R (Alfés)	FS	4	49		3.2-4.9	20.7-3.7		5.2-0.9	7-13	7-2
3 ^c R (Corbíns)	TI	4	178		6.5-10	27-10.7		6.8-2.7	3-19	2-200
3 ^c R (Almat.N)	FS	3	54		4.5-6.2	6.0-3.3		2.0-1.1	5-30	1-87
3 ^c R(Almat.S)	FS	3	54		2.6-8.0	14.7-4.0		4.9-1.3	5-28	1-82
4 ^c R (Verdú)	FS	5	77	4,9 ^e	6.4	8.1-1.8	1.7-0.26	1.6-0.4	14-21	20-45
4 ^c R (Corbíns)	TI	5	59	21.5 ^e	26.2	6.1-4.9	1.6-0.83	1.2-1.0	17-26	18-55
5 ^c Campo-P	UASB	2.8	122	22.5	6.7	1.0-5.1	0.44-2.83	1.1	36.2-56.4	n.a.
6 ^c Campo-P	TI-FV	4	62.4	5.5	1.4	15-32	-	5.1	14-25	4-18
7 ^d Lab-P	FS	2.8	64.5	18.6	6.4	2.6/6.4	-	0.93/2.3	<50	48-145
8 ^d Lab-P, batch	FS	2.8	64.5	18.6	6.4	3.8/6.0	-	1.36/2.1	<50	48-184
9 ^d Lab-P	HUSB	2.8	64.5	20.0	5.4	2.0/6.0	-	0.75/2.1	<50	48-121
10 ^c Campo-P, FHS	UASB	4.7	202.6	34.2	10.0	10.4-11.4	5.1-5.0	2.2-2.4	49.5-43.7	38-22
10 ^c Campo-P, FHSS	UASB	4.7	202.6	14.2	3.2	4.3-3.3	1.4-1.0	0.9-0.7	32.9-32.0	56-68
11 ^c R	HUSB-FV	2.2	124-141	16.2	2.5	5.4-3.8	0.6-0.5	2.5-1.7	10.4-12.4	137-131

^aReferencias: 1: Tanner & Sukias (1995); 2: Tanner *et al.* (1998); 3: Caselles-Osorio *et al.* (2007); 4: Pedescoll *et al.* (2009); 5: Ruiz *et al.* (2010); 6: Martín *et al.* (2010); 7,8,9: Pedescoll *et al.* (2011); 10: de la Varga *et al.* (2013); 11: Este estudio. Escala del sistema: Laboratorio piloto (Lab-P), Campo piloto (Campo-P) o escala real (R). Tipo de agua residual (Estudio): Granja lechera (1,2), Municipal (3 a 10) y bodega (11). ^bPre-tratamiento: Laguna de oxidación (LO), Fosa séptica (FS), Tanque Imhoff (TI),

Digestor anaerobio de flujo ascendente (UASB), Digestor hidrolítico de flujo ascendente (HUSB), Humedal de flujo vertical (FV). ^cLos datos de acumulación de sólidos indican rangos de concentración o tasas en diferentes posiciones del humedal (por ejemplo, cerca de la entrada-cerca de la salida, respectivamente). ^dLos datos de acumulación de sólidos indican sólidos intersticiales (lodo)/sólidos totales (incluyendo raíces). ^eLos datos de conductividad hidráulica (CH) corresponden a posiciones cerca de la entrada-cerca de la salida, respectivamente. Especies vegetales y cosecha de la biomasa de superficie: *Schoenoplectus tabernaemontani*, no cosechada (1,2); *Phragmites australis*, cosecha no indicada (3,4,6); *Phragmites australis*, cosechada después de la descomposición de las plantas (7,8,9); *Juncus effusus*, no cosechados (5,10); *Juncus effusus*, cosechados una vez a los 1,8 años de edad (11).

La tabla 5-5 resume los datos disponibles sobre acumulación de sólidos y conductividad hidráulica en los humedales FHSS obtenidos de una revisión bibliográfica. En general, no se pudo obtener una correlación entre las cargas de entrada y los sólidos acumulados, indicando la existencia de múltiples factores y condiciones locales que pueden influenciar en la acumulación de sólidos. Entre estas condiciones, la tabla 5-5 incluye el tamaño de planta y el diseño, el tipo de agua residual y la carga, la tecnología utilizada en el pretratamiento, las especies de plantas y las prácticas de siega. Además, las diferencias metodológicas en la determinación de sólidos también existieron. Aunque algunos estudios no encontraron correlación entre los sólidos acumulados y la conductividad hidráulica, la tendencia general indica que altas densidades de sólidos llevan a menores conductividades hidráulicas (Caselles-Osorio *et al.*, 2007; Pedescoll *et al.*, 2009, 2011).

Unos 15 estudios de un total de 18 indicados en la tabla 5-5 incluyen datos de sólidos acumulados y conductividad hidráulica. Excluyendo dos de estos estudios, se obtuvo la correlación entre sólidos acumulados y conductividad hidráulica indicada en la Figura 5-7.

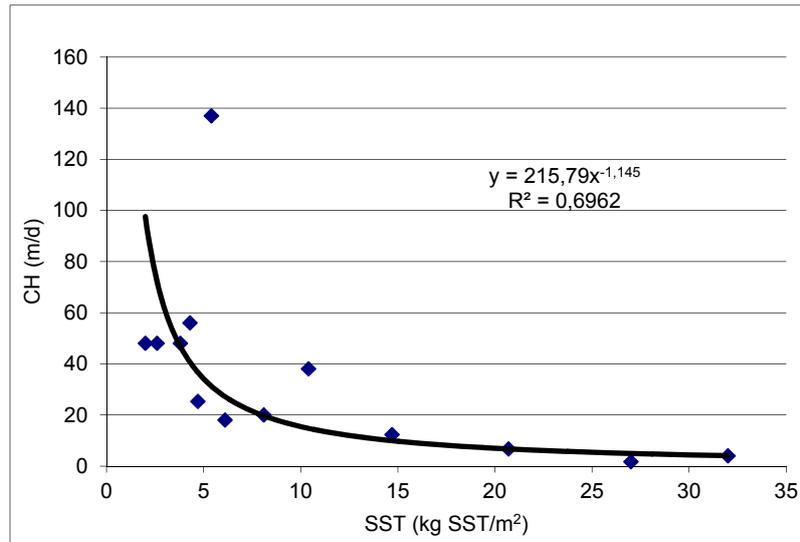


Figura 5-7: Correlación entre sólidos acumulados y conductividad hidráulica (a partir de valores para una posición cercana a la entrada del humedal). (n=13).

Se encontró una correlación significativa, como indica el valor de R^2 de 0,70 y el valor estadístico de $F=25,2$, con un nivel de probabilidad de $p<0,05$. En las condiciones de los estudios incluidos en la tabla 5-5, la acumulación total de sólidos explica el 70% de la variación en la conductividad hidráulica. Una CH menor de 20 m/d podría ser alcanzada cuando los SST oscilaran entre 5 y 15 kg SST/m², lo que es indicativo del inicio de algunas consecuencias de colmatación como encharcamiento y flujo superficial.

Los resultados de la acumulación de sólidos en humedales tratando agua industrial (como la de una bodega) no son comparables a los de humedales de aguas urbanas. Sin embargo, el presente estudio indica que una alta VCOS puede ser aplicada tanto a unidades de flujo vertical como horizontal sin signos de colmatación, en contraste con recientes estudios sobre humedales tratando este tipo de aguas residuales (Masi *et al.*, 2002; Grismer *et al.*, 2003).

5.4 Conclusiones

El digestor anaerobio de flujo ascendente ha mostrado una alta eficacia de eliminación de sólidos en suspensión cuando trataban aguas de bodega, y ha ayudado a los humedales a operar con altas cargas sin colmatación. El digestor anaerobio redujo la carga de entrada de SST a los humedales en un 76%, disminuyendo la alta concentración de SST en el influente a menos de 200 mg/L. No se observó colmatación después de 2,2 años de operación a velocidades de cargas superficiales de 18 ± 13 g DBO₅/m²·d para el sistema global de humedales. Al final de este tiempo, la acumulación de sólidos en los humedales FHSS tratando aguas de bodega alcanzaron 4,6 kg SST/m², mientras que la conductividad hidráulica resultó en 134 ± 22 m/d. El digestor anaerobio produjo efluentes con un contenido en SST independiente de las características del influente y del caudal aplicado. Por otro lado, en los humedales se observó una hidrólisis y eliminación neta de sólidos orgánicos alimentados al tiempo que una generación y acumulación de sólidos inorgánicos.

5.5 Bibliografía

- Álvarez, J.A., Ruíz, I., Soto, M. (2008). Anaerobic digesters as a pretreatment for constructed wetlands. *Ecological Engineering* 33, 54–67.
- APHA-AWWA-WPCF, 1995, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, USA.
- de la Varga, D., Díaz, M.A., Ruiz, I., Soto., M. (2012). Avoiding clogging in constructed wetlands by using anaerobic digesters as pre-treatment. *Ecological Engineering* 52, 262– 269.
- Caselles-Osorio, A., Puigagut, J., Segu, E., Vaello, N., Granes, F., Garcia, D., Garcia, J. (2007). Solids accumulation in six full-scale subsurface flow constructed wetlands. *Water Research* 41 (6), 1388–1398.
- Grismer, M.E., Carr, M.A., Shepherd, H.L. (2003). Evaluation of constructed wetland treatment performance for winery wastewater. *Water Environmental Research* 75 (5), 412–421.

- Hua, G.F., Zhu, W., Zhao, L.F., Huang, J.Y. (2010). Clogging pattern in vertical-flow constructed wetlands: insight from a laboratory study. *Journal of Hazardous Materials* 180, 668–674.
- Kadlec, R.H., Knight, R.L., Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P., Haberl, R. (2000). *Constructed Wetlands for Pollution Control: Processes, Performance, Design and Operation*, IWA Specialist Group on Use of Macrophytes in Water Pollution Control, Scientific and Technical Report 8, IWA Publishing, London, UK.
- Knowles, P.R., Griffin, P., Davies, P.A. (2010). Complementary methods to investigate the development of clogging within a horizontal sub-surface flow tertiary treatment wetland. *Water Research* 44, 320–330.
- Knowles, P., Dotro, G., Nivala, J., Garcia, J. (2011). Clogging in subsurface-flow treatment wetlands: occurrence and contributing factors. *Ecological Engineering* 37, 99–112 (review).
- Martín, I., Salas, J.J., Sardón, N., Pidre, J.R. (2010). Research on clogging and effective surface in subsurface flow constructed wetlands. In: Masi, F., Nivala, J. (Eds.), *Proceedings of the 12th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*. 4–8 October 2010, IRIDRA S.r.l. and IWA, Venice, Italy, pp. 618–624.
- Masi, F., Conte, G., Martinuzzi, N., Pucci, B. (2002). Winery high organic content wastewaters treated by constructed wetland in mediterranean climate. In: *IWA 8th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*, Arusha, Tanzania, September 2002.
- Pedescoll, A., Uggetti, E., Llorens, E., Granés, F., García, D., García, J. (2009). Practical method based on saturated hydraulic conductivity used to assess clogging in subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering* 35 (8), 1216–1224.
- Pedescoll, A., Corzo, A., Álvarez, E., García, J., Puigagut, J. (2011). The effect of primary treatment and flow regime on clogging development in horizontal subsurface flow constructed wetlands: an experimental evaluation. *Water Research* 45, 3579–3589.

- Platzer, C., Mauch, K. (1997). Soil clogging in vertical flow reed beds-mechanisms, parameters, consequences and solutions? *Water Science and Technology* 35 (5), 175–181.
- Rousseau, D.P.L., Vanrolleghem, P.A., Pauw, N.D. (2004). Constructed wetlands in Flanders: a performance analysis. *Ecological Engineering* 23, 151–163.
- Ruiz, I., Díaz, M.A., Crujeiras, B., García, J., Soto, M. (2010). Solids hydrolysis and accumulation in a hybrid anaerobic digester-constructed wetlands system. *Ecological Engineering* 36, 1007–1016.
- Shepherd, H.L., Grismer, M.E., Tchobanoglous, G. (2001). Treatment of high-strength winery wastewater using a subsurface-flow constructed wetland. *Water Environmental Research* 73 (4), 394–403.
- Tanner, C.C., Sukias, J.P. (1995). Accumulation of organic solids in gravel-bed constructed wetlands. *Water Science and Technology* 32 (3), 229–239.
- Tanner, C.C., Sukias, J.P.S., Upsdell, M.P. (1998). Organic matter accumulation during maturation of gravel-bed constructed wetlands treating farm dairy wastewaters. *Water Research* 32 (10), 3046–3054.
- Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P.F., Green, M.B., Haberl, R. (1998). *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Europe*. Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands.
- Vymazal, J. (2009). Review: the use constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater. *Ecological Engineering* 35, 1–17.
- Wallace, S.D., Knight, R.L. (2006). *Small-Scale Constructed Wetland Treatment Systems. Feasibility, Design Criteria and O&M Requirements*. Water Environment Research Foundation (WERF) & IWA Publishing, Alexandria, VA, USA.
- Winter, K.J., Goetz, D. (2003). The impact of sewage composition on the soil clogging phenomena of vertical flow constructed wetlands. *Water Science and Technology* 48 (5), 9–14.

Zhao, L., Zhu, W., Tong, W. (2009). Clogging processes caused by biofilm growth and organic particle accumulation in lab-scale vertical flow constructed wetlands. *Journal of Environmental Science* 21, 750–757.

CAPÍTULO 6

Eliminación de metales pesados en la planta UASB–HC

6 ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN LA PLANTA UASB-HC

Resumen

El objetivo del presente estudio fue investigar por primera vez la eliminación de metales pesados (MP) a largo plazo en un sistema combinado digestor anaerobio-humedales construidos (UASB-HC) tratando aguas residuales urbanas. Esta investigación se llevó a cabo en una planta piloto en campo constituida por un reactor anaerobio de flujo ascendente como pretratamiento, seguido de un humedal de flujo superficial (FHS) y finalmente un humedal de flujo subsuperficial horizontal (FHSS). Mientras que el UASB mostró condiciones operacionales de estado (pseudo) estacionario y generó una purga periódica de lodos, los HC se caracterizaron por una acumulación progresiva y mineralización de sólidos retenidos. En este capítulo analizamos la evolución de la eliminación de MP del agua residual con el tiempo (en un periodo de 4,7 años de operación) y la acumulación de MP en el lodo del digestor UASB y los sedimentos de los HC en dos horizontes de 2,7 y 4,0 años de operación. Se encontraron altas eficacias de eliminación para algunos metales según el siguiente orden: Sn>Cr>Cu>Pb>Zn>Fe (63-94%). Se registraron eficacias de eliminación media para el Ni (49%), Hg (42%) y Ag (40%), y finalmente el Mn y el As mostraron porcentajes de eliminación negativos. La eficiencia de eliminación de los MP totales fue superior en el digestor UASB y el humedal FHS, y menor en la última unidad FHSS.

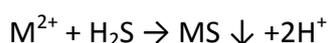
6.1 Introducción

Los humedales construidos se utilizan comúnmente para la eliminación de materia orgánica, sólidos en suspensión, contaminación bacteriana y nutrientes. Los metales pesados normalmente no son el objetivo del tratamiento de aguas residuales urbanas, por lo que hay muy poca información sobre la eliminación y el destino de los metales pesados en estos sistemas de tratamiento (Vymazal *et al.*, 2010).

Hay varios sistemas para la eliminación de los metales pesados en las aguas residuales. Algunos están basados en las más modernas tecnologías, pero tienen un alto coste

energético y de mantenimiento. Por el contrario, los humedales aprovechan los mecanismos naturales de eliminación de estos contaminantes, siendo más baratos de operar y mantener. Dentro de las tecnologías naturales, los humedales construidos se presentan como una gran promesa en la biorremediación de aguas residuales (Calijuri *et al.*, 2010).

El pH y el potencial redox del conjunto aguas residuales-sedimentos son los principales factores responsables de la movilidad de los elementos traza, entre ellos los metales pesados (DeLaune *et al.*, 1998; Koretsky *et al.* 2008). Sin embargo, en la mayoría de las aguas residuales urbanas, el pH suele estar en valores cercanos a la neutralidad, con lo que el potencial redox cobra mayor importancia en lo que a movilidad de metales pesados se refiere en este tipo de aguas. Bajo condiciones aeróbicas, el proceso más importante que afecta a la acumulación de metales pesados es la precipitación de hidróxidos de Fe y Mn (Singer & Stumm 1970). Los procesos más importantes en la acumulación y la movilización de metales pesados bajo condiciones anóxicas y/o anaerobias son la formación de sulfuro de hidrógeno vía sulfato reducción y la disolución de hidróxidos de Fe y Mn (Khalid *et al.* 1978; Green *et al.* 2003; De Volder *et al.* 2003; Mansfeldt 2004). La mayoría de los metales pesados reaccionan con sulfuro de hidrógeno para formar sulfuros metálicos altamente insolubles (Krauskopf 1956; Stumm & Morgan 1981; Kosolapov *et al.* 2004):



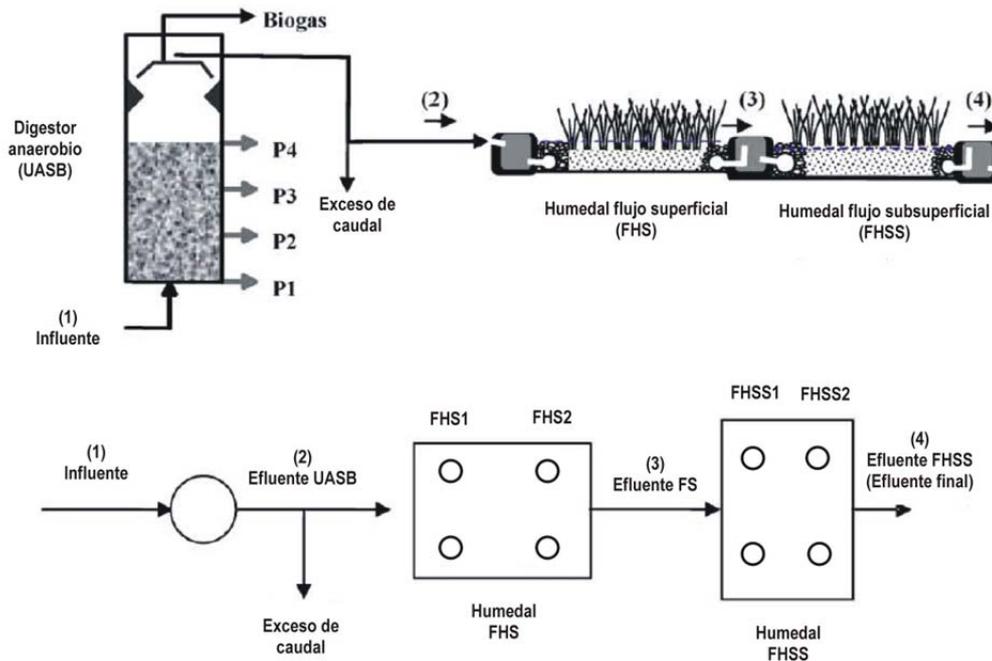
donde M^{2+} representa un ión metálico divalente como el Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} o Zn^{2+} . Estos componentes son muy estables e insolubles bajo condiciones anaeróbicas. Sin embargo, bajo condiciones oxidantes los sulfuros se disuelven y liberan el metal (Vymazal *et al.*, 2010). La sedimentación fue reconocida durante mucho tiempo como el principal proceso implicado en la eliminación de metales pesados de las aguas residuales en los humedales artificiales. Sin embargo, no es sólo un simple proceso físico, y deben tener lugar primero otros procesos como la precipitación y la co-precipitación (Yao & Grao 2007).

El objetivo del presente capítulo es analizar la capacidad de eliminación de metales pesados de un sistema combinado digestor anaerobio-humedal construido durante el

tratamiento de aguas residuales urbanas. La instalación piloto utilizada combina tres etapas de tratamiento, la primera consistente en un digestor UASB, la segunda en un humedal construido de flujo horizontal superficial y la tercera y última en un humedal construido de flujo horizontal subsuperficial. A lo largo del sistema varían en especial las concentraciones de los diferentes metales pesados, y el potencial redox, junto con otras características del agua residual y los lodos acumulados. Se analiza el comportamiento de diversos metales pesados en cada una de las unidades, se evalúa la eficiencia de retención o eliminación de los mismos, y se compara con los resultados obtenidos para otras configuraciones de humedales construidos referenciados en la bibliografía.

6.2 Materiales y métodos

Se construyó una planta piloto que empezó a operar en Junio de 2005, y que está situada en las instalaciones de la depuradora municipal de Santiago de Compostela (Noroeste de España). La figura 6-1 muestra un esquema de la planta. La primera unidad es un digestor de flujo ascendente (UASB) con un volumen nominal de 25,5 m³, que fue alimentado con agua residual urbana después de un desarenado y desengrasado. El primer humedal es de flujo superficial (FHS), y el segundo es de flujo subsuperficial (FHSS). Las dimensiones son de 7,5 m x 10 m para el primer humedal FHS y 10m x 7,5 m para el humedal FHSS (ancho y largo respectivamente). Ambos humedales tienen una superficie de 75 m² y una profundidad de la lámina de agua de 0,5 m, mientras que las profundidades de la grava fueron de 0,3 m para el FHS (con una capa de agua de 20 cm sobre la superficie de la grava) y 0,55 m para el FHSS. Los humedales fueron plantados con juncos (*Juncus effusus*) con una densidad de 2 plantas por m². El agua tratada es un agua residual urbana de una ciudad de unos 100.000 habitantes. El caudal de entrada al digestor tuvo un máximo de 156,6 m³/d y un promedio de 42 m³/d. Parte del efluente del digestor fue enviado a los humedales a un caudal máximo de 43,2 m³/d con un promedio de 11,8 m³/d.



- **Figura 6-1: Representación esquemática de la planta experimental (perfil y planta).** Los puntos P1 a P4 representan los puertos para la toma de muestras de lodo UASB y (n) representan los puntos de muestreo de las aguas. La purga de lodo en exceso se realiza por el puerto P4, Los círculos en los humedales indican la posición aproximada de los puntos de muestreo de sólidos acumulados.

6.2.1 Campañas

Para los metales totales y solubles, se hicieron dos campañas de medición: una en febrero de 2008, y la otra en junio-julio de 2009, durante 6 días a razón de 2 días por semana. Cada día se obtuvo una muestra integrada a partir de muestras puntuales tomadas cada 4 h. Se midieron las concentraciones de metales pesados (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Hg, Pb y As) en 4 puntos de la planta: influente, efluente del digestor anaerobio UASB, efluente del humedal FHS y en el efluente del humedal FHSS y efluente final. Se llevó a cabo una campaña adicional para metales totales en marzo y abril de 2010, durante 4 días.

Por otra parte, en las mismas campañas se obtuvieron muestras en el lodo del digestor UASB y en los sedimentos de los humedales. En las campañas de invierno de 2008 se obtuvo una muestra integrada de los sedimentos de cada humedal (a partir de muestras procedentes de 4 puntos de cada humedal) y dos muestras integradas de lodo purgado del digestor UASB en dos días diferentes y consecutivos de purga. Lo mismo se hizo en la campaña de verano de 2009, pero se extrajeron 3 muestras

integradas del digestor UASB en 3 días diferentes y consecutivos de purga. Por último, en marzo y abril de 2010, se obtuvo una muestra puntual de lodo del puerto P4 (el más alto, a media altura del digestor) y otra integrada de los 4 puertos de toma de muestra. Se ha de tener en cuenta de que en las condiciones de operación del digestor en este último período no se generaba purga, por lo que se ha analizado en su lugar el lodo contenido en el interior.

6.2.2 *Técnica de análisis*

La técnica utilizada en la determinación de los metales pesados fue espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS alta resolución), y el equipo utilizado es el ICP-MS alta resolución Element XR o ELEMENT2 de sector magnético THERMO ELECTRON.

El plasma de acoplamiento inductivo es una fuente de ionización a presión atmosférica en la que la muestra que llega es atomizada e ionizada. Los iones formados pasan al espectrómetro de masas donde son separados según su relación carga/masa. Cada una de las masas que llega al detector es analizada para determinar su abundancia en la muestra. Es una técnica espectroscópica especialmente desarrollada para el análisis de elementos y da lugar a medidas rápidas, exactas y precisas.

Las características principales son:

- i. Permite la determinación multielemental de la materia de los elementos del sistema periódico.
- ii. Da origen a espectros de masas simples de los elementos.
- iii. Se alcanzan límites de detección de unas pocas ppb-ppt para la mayoría de los elementos.
- iv. Se pueden encajar técnicas de separación como la cromatografía líquida, gaseosa o la electroforesis capilar.

- v. Permite utilizar sistemas de introducción de muestras como la vaporización electrotérmica, la ablación por láser, la generación de hidruros, la nebulización ultrasónica o la desolvatación.

Las determinaciones se realizaron en el laboratorio del Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de A Coruña.

Las muestras de aguas residuales se sometieron a una digestión de 50mL de muestra con agua regia (1 ml HNO₃ cc+ 3 ml HCl cc) en bloque de grafito (DigiPrep de SCP SCIENCE) con una rampa de calentamiento hasta 95°C de 80 minutos y mantenimiento a 95°C durante 180 minutos. Las muestras fueron tapadas con vidrio de reloj. Se enrasaron a 50ml y filtraron a través de Millex HN de 0,45 µm de poro.

Respecto a las muestras de lodos, primero se secaba la muestra al aire en el laboratorio hasta peso constante. Después se sometieron a una digestión de 0,5 g en microondas cerrado (ETHOS PLUS de Millestone) con 10mL de HNO₃ cc + 1 mL H₂O₂ cc, con una rampa de calentamiento de 5´30´´ hasta 175°C y mantenimiento a 175°C durante 4´30´´. Se enrasaron a 50ml y filtraron a través de Millex HN de 0,45 µm de poro.

Los límites de detección (LD) variaron entre unas y otras campañas para los mismos metales. Para algunos metales (Ag, Cd, Hg, Sn, Pb) hubo muestreos en los que no se superaron los límites de detección. En estos casos, la media se hizo igualando los valores menores al LD. Este hecho se indica en los resultados cuando al menos el 30% de los valores eran inferiores al LD. En caso contrario, se ha considerado despreciable el efecto cuantitativo de igualar el valor al LD.

Tabla 6-1: Límites de detección de diferentes metales según las campañas.

LD (ppb)	Ag	Cd	Hg	Sn	As	Pb
Primavera 2008	0,5	0,05	0,03	0,5	0,5	0,25
Verano 2009	0,1	0,1	0,05	1,0	0,5	0,25
Primavera 2010	1,0	0,05	0,08	1,0	1,0	1,0

6.3 Resultados y discusión

6.3.1 Normativa legal sobre metales pesados

Vamos a realizar una comparación de los valores de metales pesados (MP) obtenidos en las aguas residuales con los parámetros legales de vertido de la legislación española, de la legislación gallega, y finalmente, con algunas referencias bibliográficas.

6.3.1.1 Legislación Española sobre aguas

El RD 849/86 por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico RDPH de la Ley de Aguas marca los parámetros de vertido para los metales solubles indicados en la tabla 6-2.

Tabla 6-2: Límites de vertido según el RD 849/86 por el que se aprueba el RDPH de la Ley de aguas.

Parámetro	Nota	Valores límite		
		Tabla I	Tabla II	Tabla III
Aluminio(mg/l)	(H)	2	1	0,5
Arsénico (mg/l)	(H)	1	0,5	0,5
Bario (mg/l)	(H)	20	20	20
Boro (mg/l)	(H)	10	5	2
Cadmio (mg/l)	(H)	0,5	0,2	0,2
Cromo III (mg/l)	(H)	4	3	2
Cromo VI (mg/l)	(H)	0,5	0,2	0,2
Hierro (mg/l)	(H)	10	3	2
Manganeso (mg/l)	(H)	10	3	2
Níquel (mg/l)	(H)	10	3	2
Mercurio (mg/l)	(H)	0,1	0,05	0,05
Plomo (mg/l)	(H)	0,5	0,2	0,2
Selenio (mg/l)	(H)	0,1	0,03	0,03
Estaño (mg/l)	(H)	10	10	10
Cobre (mg/l)	(H)	10	0,5	0,2
Cinc (mg/l)	(H)	20	10	3
Límite global [SUMA (C _i /VL _i)]	(J)	3	3	3

(H) El límite se refiere al elemento disuelto, como ion o en forma compleja. (J) La suma de las fracciones concentración real/límite exigido relativa a los siguientes elementos: (arsénico, cadmio, cromo VI, níquel, mercurio, plomo, selenio, cobre y cinc, no superará el valor 3.

En referencia al valor del límite global, se calcula de la siguiente manera:

$$\text{SUMA } (C_i/VL_i) = \text{Valor} = \sum_{i=1}^9 \frac{[\text{Metal}]}{[\text{Límite vertido}]}$$

Para los siguientes metales (As, Cd, Cr (VI),

Ni, Hg, Pb, Se, Cu y Zn).

El valor total obtenido de la suma de los 9 metales mencionados no puede ser mayor de 3.

En cuanto a la potabilización del agua, el RD 1541/94 que modifica el Anexo I del RD 927/88 por el que se aprueba el Reglamento de la Administración Pública del Agua y de la Planificación Hidrológica, indica que “los niveles de calidad de las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable que fijan los planes hidrológicos no podrán ser menos estrictos que los que figuran en la tabla 6-2 para los distintos tipos de calidad del agua, salvo que se prevea un tratamiento especial que las haga potables. Estos tipos de calidad de aguas superficiales susceptibles de ser destinadas al consumo humano quedan clasificadas en los tres grupos siguientes, según el grado de tratamiento que deben recibir para su potabilización”:

- 🌿 Tipo A1, Tratamiento físico simple y desinfección.
- 🌿 Tipo A2, Tratamiento físico normal. Tratamiento químico y desinfección.
- 🌿 Tipo A3, Tratamientos físico y químico intensivos, afino y desinfección.

Tabla 6-3: Niveles de calidad de las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable, según el RD 1541/94 que modifica el Anexo I del RD 927/88 por el que se aprueba el Reglamento de la Administración Pública del Agua y de la Planificación Hidrológica y comparación con otros umbrales para aguas superficiales.

Parámetro	Unidad	Tipo A1	Tipo A2	Tipo A3	Lesage et al. (2006)	Kröpfelová et al. (2010)
Hierro disuelto	mg/l Fe	0,3	2	(1)	0,20	2,0 (total)
Manganeso	mg/l Mn	(0,05)	(0,1)	(1)	0,20 (soluble)	0,50
Cobre	mg/l Cu	0,05 (0)	(0,05)	(1)	0,05	0,025
Zinc	mg/l Zn	3	5	5	0,20	0,16
Arsénico	mg/l As	0,05	0,05	0,1	-	0,02
Cadmio	mg/l Cd	0,005	0,005	0,005	0,001	-
Cromo total	mg/l Cr	0,05	0,05	0,05	0,05	-
Plomo	mg/l Pb	0,05	0,05	0,05	-	0,014
Mercurio	mg/l Hg	0,001	0,001	0,001	-	0,0001

Nota: Sólo se han tenido en cuenta los MP incluidos en este estudio. Las cifras entre paréntesis se tomarán como valores indicativos deseables con carácter provisional. Se presentan así mismo los valores de inmisión de las aguas superficiales en Flandes (Lesage *et al.*, 2006) y la República Checa (Kröpfelová *et al.*, 2010) referenciados en la bibliografía.

Comparativamente, Lesage *et al.* (2006) para el caso de Flandes, y Kröpfelová *et al.* (2010) para la República Checa, indican los valores de inmisión en las aguas superficiales (es decir, los valores máximos de MP a observar en la masa de agua receptora, aguas superficiales terrestres o litorales) en general inferiores a los del RD 927/88 para aguas potables en España.

6.3.1.2 Legislación Gallega

Por otro lado, el Organismo Autónomo Augas de Galicia es el encargado de decidir qué parámetros de vertido impone a una industria o población en función del tipo de vertido y de la calidad y tipo de cauce receptor (río, embalse, lago, etc). Si el cauce receptor está en un óptimo estado de conservación, o pertenece a alguna figura ambiental protegida por ley, impone los criterios más restrictivos (Valores límite Tabla III del RD 849/1986) y viceversa.

La Ley 9/2010, de 4 de noviembre, de Aguas de Galicia marca en su Anexo III los límites de emisión de vertidos de aguas residuales a las rías de Galicia indicados en la Tabla 6-4. Al no existir en esta Ley indicación al respecto, debemos entender que se trata de límites para metales totales. Se puede observar que los distintos valores de la norma gallega se sitúan en los límites de las Tablas I a III del RD 849/1986, exigiendo medias diarias o mensuales próximas a los valores de las Tablas II-III, y permitiendo valores puntuales más elevados, siempre dentro de los rangos de las tablas I-II.

Tabla 6-4: Límites de emisión de vertidos de aguas residuales a las rías de Galicia según la Ley 9/2010 de Aguas de Galicia (Anexo III).

Parámetro (mg/l)	Promedio mensual	Promedio diario	Valor puntual
Cadmio*	0,2	0,4	0,4
Mercurio*	0,05	0,1	0,1
Zinc	3	6	10
Cobre	0,5	2,5	3
Níquel	3	6	10
Cromo total	0,5	2	4
Cromo VI	0,2	0,4	0,5

* En cualquier caso estas concentraciones solo se admitirán en los vertidos que se produzcan como consecuencia del arrastre inevitable de estos metales contenidos en las materias primas usadas. El titular del vertido deberá demostrar que no es posible por medios técnicos disponibles y económicamente viables reducir estos arrastres. Límites para metales totales.

6.3.1.3 Legislación sobre lodos

De acuerdo con la Directiva Europea 86/278/CEE, el Real Decreto 1310/1990 por el que se regula la utilización de los lodos de depuradora en el sector agrario, establece los límites de metales pesados en dichos lodos que se indican en la Tabla 6-5.

Tabla 6-5: Límites de metales pesados en lodos de depuradora de aplicación a suelos del sector agrario (Real Decreto 1310/1990) y en compost (Real Decreto 824/2005).

Parámetros	Concentración límite en lodos (mg/kg m.s.)		Cantidad límite aplicable (Anexo 1C) (kg/ha/año)	Concentración límite en compost (mg/kg m.s.)		
	pH < 7	pH > 7		Clase A	Clase B	Clase C
pH del suelo			(lodos)			
Cadmio	20	40	0,15	0,7	2	3
Cobre	1000	1750	12,00	70	300	400
Níquel	300	400	3,00	25	90	100
Plomo	750	1200	15,00	45	150	200
Zinc	2500	4000	30,00	200	500	1000
Mercurio	16	25	0,10	0,4	1,5	2,5
Cromo	1000	1500	3,00	70	250	300

Asimismo, el Real Decreto 824/2005, de 8 de julio, sobre Productos Fertilizantes establece los límites máximos y clasifica los compost en tres clases (A, B y C), según el contenido de los metales pesados que contengan. Así, para poder compostar los lodos para un posterior uso en agricultura, el producto resultante no podrá sobrepasar los valores límites indicados en la Tabla 6-5. Asimismo, los productos de la Clase C sólo podrán aplicarse en suelos agrícolas hasta 5 tn/ha año.

Se ha de observar la incongruencia de estas normativas, pues mientras el RD 1310 permite el uso agrícola de lodos con concentraciones relativamente elevadas de metales pesados, si estos mismos lodos fueran compostados, se le exigiría un contenido muy inferior en metales. Esto llama la atención, ya que en el proceso de estabilización biológica por compostaje se reduce el peso global del material mientras permanecen las cantidades de metales, por lo que su concentración se verá incrementada.

6.3.2 Parámetros generales de operación de la planta

Los parámetros generales de la planta se indican en la tabla 6-6. La temperatura en verano se sitúa en el rango de 19-20°C y en invierno en 10-12 °C. A su vez, la concentración de OD fue en general inferior a 1 mg/L y el potencial redox inferior a los -200 mV, excepto en el influente a la planta. El pH tuvo sus mayores oscilaciones en el influente, variando entre 5,8 y 7,9. En el resto de los puntos de muestreo, el pH se mantuvo cerca de valores neutros.

En cuanto a la materia orgánica, el valor máximo de DBO₅ alcanzado a la entrada fue de 235 mgO₂/L, y de 465 mgO₂/L para la DQO, mientras los valores medios resultaron de 169 mgO₂/L para la DBO₅ y de 368 mgO₂/L para la DQO. El valor máximo de SST en el influente (316 mg/L) se alcanzó en verano de 2009, con valores medios rondando los 200 mg/L. Estos valores son típicos de aguas residuales urbanas de concentración media-baja. En el efluente final, los valores medios de la DBO₅ ni de la DQO no superaron los límites de vertido para aguas residuales urbanas (25 y 125 mgO₂/L respectivamente). Los valores de SST en el efluente final fueron muy bajos, no superando los 10 mg/L.

Tabla 6-6: Mínimos, máximos (entre paréntesis) y concentraciones promedio de los parámetros de calidad del agua residual en el influente, efluente del UASB, efluente del humedal FHS y efluente del humedal FHSS.

	Influente	Efluente UASB	Efluente FHS	Efluente FHSS
T (°C)				
Invierno 2008	nd	nd	nd	nd
Verano 2009	(19,1-21,6) 20,3	(18,6-19,1) 18,9	(18,7-19,1) 18,9	(18,7-18,9) 18,8
Primavera 2010	(8,1-15,3) 11,8	(7,3-14,7) 10,7	(6,5-14,2) 10,1	(6,4-12,7) 9,2
OD (mg/L)				
Invierno 2008	(4,4-7,6) 6,4	(0-2,4) 1,1	(0-1,4) 0,7	(0-2,8) 1,2
Verano 2009	nd	nd	nd	nd
Primavera 2010	(5,1-7,6) 6,2	(0,2-1,6) 0,8	(0-0,5) 0,2	(0-0,1) 0,0
pH				
Invierno 2008	(5,8-7,3) 6,7	(6,3-7,2) 6,9	(6,8-7,1) 7,0	(6,7-7,1) 6,9
Verano 2009	(6,8-7,1) 6,9	(6,8-7,3) 7,0	(6,5-7,7) 7,1	(6,5-7,2) 6,9
Primavera 2010	(7,0-7,9) 7,4	(6,6-6,9) 6,7	(6,6-6,9) 6,8	(6,6-6,8) 6,7
Eh				
Invierno 2008	(-99/-125) -110	(-290/-332) -309	(-322/-328) -325	(-307/-324) -318
Verano 2009	(+79/-101) 25	(-202/-224) -205	(-210/-254) -228	(-236/-260) -247
Primavera 2010	(+126/-116) 3	(-129/-217) -188	(-223/-238) -	(-232/-247) -240

	Influyente	Efluente UASB	Efluente FHS	Efluente FHSS
			232	
DBO₅ (mg L⁻¹)				
Invierno 2008	(69-235) 158	(32-145) 90	(0-52) 27	(0-30) 14
Verano 2009	(129-200) 169	(72-121) 99	(16-90) 40	(7-55) 18
Primavera 2010	(46-180) 87	(28-75) 47	(10-22) 16	(7-13) 10
DQO (mg L⁻¹)				
Invierno 2008	(222-438) 321	(92-218) 155	(<2-66) 41	(<2-54) 29
Verano 2009	(314-465) 368	(119-246) 181	(50-130) 86	(26-65) 53
Primavera 2010	(82-230) 166	(56-136) 87	(14-56) 36	(10-35) 22
SST (mg L⁻¹)				
Invierno 2008	(130-246) 187	(32-56) 42	(5-16) 9	(<2-5) 4
Verano 2009	(145-316) 228	(21-79) 48	(6-45) 17	(4-8) 5
Primavera 2010	(62-134) 87	(22-39) 34	(5-18) 11	(3-14) 7

nd: No disponible.

6.3.3 Eliminación de metales en la línea de agua

Los resultados se presentan en las Tablas 6-7 y 6-8, en las que se indican los valores medios de metales pesados totales y solubles obtenidos para las diferentes campañas de medición en los diferentes puntos de muestreo.

Tabla 6-7: Concentraciones de metales pesados totales por campañas en el agua residual.

METALES TOTALES		Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ag	Cd	Sn	Hg	Pb	As
Primavera 2008													
Influente	Promedio	103,92	118,35	1585,17	9,43	125,83	409,50	2,39	0,05	41,30	0,24	19,25	2,60
	SD	74,78	12,88	1095,12	5,04	13,12	319,11	0,78	0,00	27,19	0,07	6,21	1,12
Efluente UASB	Promedio	15,70	84,53	440,00	5,45	37,85	88,05	0,74	0,05	10,14	0,06	3,82	1,17
	SD	8,17	10,32	81,51	0,83	15,87	49,54	0,26	0,00	5,41	0,03	1,47	0,18
Efluente FHS	Promedio	3,28	101,67	143,50	4,07	26,13	100,92	0,50	0,05	1,10	0,04	1,27	1,39
	SD	0,83	15,48	31,99	1,71	15,07	34,47	0,00	0,00	0,14	0,02	0,88	0,40
Efluente FHSS	Promedio	2,55	106,33	129,00	2,63	5,38	25,77	0,50	0,05	1,19	0,06	0,47	1,75
	SD	0,73	3,98	11,61	0,20	3,93	21,42	0,00	0,00	0,90	0,08	0,26	0,34
Verano 2009													
Influente	Promedio	17,44	80,27	376,40	4,16	41,69	114,10	0,78	0,14	8,13	0,08	3,94	2,09
	SD	13,13	15,91	232,19	2,16	15,53	57,52	0,55	0,03	7,87	0,02	1,35	0,33
Efluente UASB	Promedio	8,83	96,90	222,37	4,65	11,54	42,89	0,27	0,12	2,58	0,07	1,53	1,34
	SD	10,54	17,02	216,37	1,67	14,98	41,35	0,30	0,03	2,64	0,03	1,91	0,45
Efluente FHS	Promedio	3,09	91,36	114,68	3,09	3,79	23,26	0,13	0,12	1,19	0,11	0,53	1,63
	SD	0,95	9,40	56,18	0,80	2,77	11,94	0,05	0,02	0,29	0,13	0,36	0,33
Efluente FHSS	Promedio	2,27	87,80	115,06	4,12	8,48	32,73	0,55	0,12	1,05	0,07	0,71	2,50
	SD	0,52	11,77	41,95	2,63	12,64	35,12	1,08	0,03	0,07	0,02	0,85	0,37
Primavera 2010													
Influente	Promedio	37,16	90,22	598,23	6,35	186,58	255,08	1,11	0,06	33,55	0,20	5,37	1,00
	SD	17,29	11,45	83,75	4,71	62,86	137,59	0,17	0,02	28,83	0,11	1,96	0,00
Efluente UASB	Promedio	15,72	103,22	484,19	3,40	28,11	80,02	1,00	0,05	4,45	0,21	3,42	1,23
	SD	1,95	6,71	48,56	1,21	10,22	20,36	0,00	0,00	0,80	0,10	0,48	0,26
Efluente FHS	Promedio	3,98	112,32	142,34	1,62	6,03	22,14	1,00	0,05	1,17	0,14	1,01	1,17
	SD	0,78	6,58	47,70	0,32	2,24	8,13	0,01	0,00	0,27	0,08	0,01	0,34
Efluente FHSS	Promedio	2,12	120,42	285,95	1,58	12,38	39,44	1,00	0,07	1,00	0,13	1,58	1,33
	SD	0,29	12,56	41,52	0,82	8,54	23,89	0,00	0,02	0,00	0,06	1,26	0,56

En gris, valores en los que al menos el 30% de las muestras de origen son valores inferiores al límite de detección. Unidades en ppb. SD: Desviación Estándar.

En cuanto a metales totales, podemos ver que en todas las campañas, para el Cd y la Ag los valores medidos son bajos y no alcanzaron el límite de detección (Tabla 6-7) en la mayoría de los puntos de muestreo, o incluso en el influente a la planta. Para el Hg, al menos en la mitad de los puntos tampoco se alcanzaron los límites de detección,

caso muy similar al del Sn. En la campaña de primavera de 2010, en los efluentes de los dos humedales, el Pb no sobrepasó el límite de detección ya que este se aumentó en esta campaña a 1 ppb. En el As nos encontramos que en la campaña de primavera de 2010, muchos de los valores en los tres primeros puntos de muestreo no alcanzaron el límite de detección de 1 ppb, no superando en ninguna de las campañas un promedio de 2,6 ppb (influyente de primavera de 2008).

Tabla 6-8: Concentraciones de metales pesados solubles por campañas en el agua residual.

METALES SOLUBLES		Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ag	Cd	Sn	Hg	Pb	As
Primavera 2008													
Influyente	Promedio	39,50	42,98	32,80	6,22	51,43	93,23	0,50	0,05	1,83	0,06	0,70	1,40
	SD	45,42	6,69	10,81	3,91	20,53	27,94	0,00	0,00	1,01	0,04	0,30	0,21
Efluente UASB	Promedio	2,03	54,03	57,37	4,55	3,87	13,48	0,50	0,05	0,90	0,03	0,33	0,85
	SD	0,86	7,58	7,54	0,81	1,81	4,65	0,00	0,00	0,46	0,00	0,07	0,07
Efluente FHS	Promedio	1,45	78,50	40,52	3,60	1,32	10,02	0,50	0,05	0,47	0,03	0,10	1,13
	SD	0,08	10,48	4,75	1,41	1,08	2,23	0,00	0,00	0,08	0,00	0,06	0,24
Efluente FHSS	Promedio	1,52	81,43	49,75	2,45	0,65	6,32	0,50	0,05	0,83	0,03	0,09	1,45
	SD	0,20	4,35	9,37	0,23	0,19	2,04	0,00	0,00	0,52	0,01	0,04	0,35
Verano 2009													
Influyente	Promedio	10,42	73,32	58,33	3,79	21,71	85,65	0,12	0,10	2,17	0,05	1,19	1,78
	SD	14,77	15,85	13,30	2,12	8,61	46,08	0,05	0,00	1,92	0,00	0,44	0,22
Efluente UASB	Promedio	1,30	80,56	38,66	2,39	0,73	10,33	0,10	0,10	1,00	0,05	0,36	0,85
	SD	0,44	24,73	9,74	0,66	0,24	2,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,18
Efluente FHS	Promedio	1,59	86,25	47,24	2,03	0,87	11,44	0,10	0,10	1,00	0,05	0,28	1,34
	SD	0,45	20,48	17,32	0,35	0,24	6,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,26
Efluente FHSS	Promedio	1,43	93,85	73,23	2,03	1,25	14,95	0,10	0,10	1,00	0,05	0,32	2,55
	SD	0,39	17,99	27,18	0,35	1,05	11,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,56

En gris, valores en los que al menos el 30% de las muestras de origen son valores inferiores al límite de detección. Unidades en ppb. SD: Desviación estándar.

En lo que respecta a los metales solubles, podemos ver que en ambas campañas, para la Ag, el Cd y el Hg (excepto para el Hg en el influyente de 2008) los valores medidos son bajos y no alcanzaron el límite de detección. Este límite de detección tampoco se superó para el Sn en la segunda campaña, y para el Pb después del efluente del HC-FHS.

Tabla 6-9: Concentraciones medias y coeficiente de variación de metales pesados totales en cada punto de la planta (a partir de las medias de las 3 campañas).

	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Hg	Pb	As
Influyente UASB											
Promedio (µg/L)	52,84	96,28	853,26	6,65	118,04	259,56	1,43	27,66	0,18	9,52	1,90
C.V. (%)	85,8	20,5	75,4	39,9	61,6	56,9	59,5	62,7	46,4	88,8	43,1
Efluente UASB											
Promedio (µg/L)	13,42	94,89	382,19	4,50	25,83	70,32	0,67	5,72	0,12	2,92	1,25
C.V. (%)	29,6	10,0	36,7	23,0	51,5	34,3	55,3	68,8	72,2	41,7	7,3
Efluente FHS											
Promedio (µg/L)	3,45	101,78	133,51	2,93	11,98	48,77	<LD.	1,15	<LD.	0,94	1,39
C.V. (%)	13,5	10,3	12,2	42,1	102,7	92,6		3,8		39,8	16,6
Efluente FHSS											
Promedio (µg/L)	2,31	104,85	176,67	2,78	8,75	32,65	<LD.	1,08	<LD.	0,92	1,86
C.V. (%)	9,4	15,6	53,7	45,9	40,1	20,9		9,2		63,6	31,8

Nota: Se omiten los datos para Cd en todos los puntos de muestreo, y para Ag y Hg en los dos últimos por presentar concentraciones menores del límite de detección (<LD.).

6.3.3.1 *Análisis con respecto a límites de vertido de la legislación española (RD 849/86)*

Podemos decir que en ningún caso, los valores obtenidos alcanzan los límites de vertido más exigentes mostrados en la tabla 6-1 (Tabla III del RD 849/1986) para metales solubles. De hecho, los valores en el influente son ya bastante menores que los parámetros de vertido para todos los metales analizados, por lo que en este apartado no tendríamos ningún problema legislativo. Para el As el límite de vertido es de 500 ppb (tabla 6-1), valor muy por encima del obtenido en las muestras analizadas (tabla 6-8), por lo que no tendríamos problemas en su vertido. Para el Ni, el valor obtenido en el efluente es aproximadamente 1.000 veces inferior al límite de vertido en ambas campañas. En el Cu, este valor es 200 veces inferior en la campaña de verano de 2009 y 300 veces inferior en la de primavera de 2008, siendo para el Zn entre 1.500 y 200 veces inferior respectivamente.

El As, al igual que el Mn y el Fe solubles tienen mayor concentración en el efluente que en el influente, es decir, su eficacia de eliminación es negativa. El incremento de Mn y As en los efluentes ha sido ampliamente descrito en la bibliografía para diferentes tipos de humedales (Walker & Hurl 2002; Vymazal & Krása 2003; Lesage *et al.*, 2006;

Kröpfelová *et al.* 2009). En los humedales, las transformaciones de estos dos elementos parecen estar controladas por las condiciones redox, aumentando su solubilidad en condiciones anóxicas (Hallberg & Johnson 2005; Kröpfelová *et al.* 2009). En nuestro estudio estas condiciones anóxicas están presentes en mayor o menor medida en las 3 unidades de tratamiento (UASB, HC-FHS y HC-FHSS). La explicación para la mayor presencia de Fe soluble en el efluente puede estar en que, en condiciones anóxicas/anaerobias, los precipitados de Fe y Mn se redisuelven (Laanbroek 1990; Jacobson 1994; Lovley 1995; Green *et al.* 2003; Cooper *et al.* 2006).

Con respecto a la suma de la relación concentración real/límite de vertido para los elementos tóxicos solubles, en el influente es de 0,99 y en el efluente final de 0,078, ambas muy por debajo del límite legal establecido en 3. Este parámetro global alcanza una reducción del 92,1 % al paso del agua por el sistema de depuración. Incluso si consideramos los metales totales, la suma de la relación concentración real/límite de vertido para los elementos tóxicos era en el influente de 1,43 y en el efluente final de 0,19, ambos por debajo del límite legal. Hay que decir que en este parámetro hemos incluido el Cr total como Cr VI, por lo que está muy sobreestimado (la aportación del Cr al valor de 1,43 es de 0,7).

Con respecto a la Ley 9/2010, de 4 de noviembre, de Aguas de Galicia los valores del efluente en todas las campañas (metales totales) están muy por debajo de los límites de vertido (tabla 6-4). También el Cu y el Cr son los metales que más se acercan al valor límite (500 ppb) en la campaña de primavera de 2008, En el influente llegan a las 126 y 104 ppb respectivamente, pero se reducen en el efluente final a menos de 6 y 3 ppb.

6.3.3.2 El contenido en metales pesados en el agua residual influente: comparación con otros vertidos urbanos.

El contenido de algunos metales pesados en el influente se compara con el contenido en diversas aguas residuales urbanas publicado en la bibliografía. En la tabla 6-10 se presenta el contenido medio en aguas residuales urbanas obtenido a partir de diferentes fuentes y el valor relativo a la media de cada una de estas fuentes. El valor de la concentración media a la entrada corresponde al promedio de concentraciones

de metales pesados totales en el influente de los estudios comparados (el presente estudio, Arroyo *et al.*, 2010; Kropfelova *et al.*, 2009; Lesage *et al.*, 2006; Ligeró, 2001; Henze *et al.*, 2002).

Esta tabla incluye datos correspondientes a una caracterización de las aguas residuales de la ciudad de A Coruña (noroeste de España) realizada por Ligeró (2001). Se realizaron analíticas de metales pesados cada 15 días durante el año 1999 en el influente de la planta depuradora, con la particularidad de que también se recibían en parte efluentes de los polígonos industriales de Agrela, Sabón y Pocomaco (A Coruña).

Los datos publicados por Henze *et al.* (2002) corresponden a una media estimada para algunos países europeos, mientras que en el resto de los casos se trata de influentes a instalaciones concretas. Los contenidos globales para las aguas de Santiago y A Coruña coinciden con lo previsto por Henze *et al.* (2002) para efluentes urbanos diluidos y de carga media, respectivamente. También los parámetros de carga orgánica de estos dos efluentes corresponden a aguas residuales diluidas y de concentración media-alta, lo que nos indica que los valores globales se ajustan adecuadamente a las previsiones de Henze *et al.* (2002).

Así, para elementos concretos existen notables diferencias, incluso entre los vertidos de localidades próximas como Santiago y A Coruña. En el caso del presente estudio, el contenido en metales como el Cd, el Hg y el As es bajo, mientras que aparecen en concentraciones elevadas el Cr y el Cu. Comparativamente, en el vertido de A Coruña, el As y el Pb presentaban concentraciones elevadas. Los contenidos globales en metales de efluentes de pequeñas poblaciones tratados en humedales construidos (Lesage *et al.*, 2007; Kropfelova *et al.*, 2009; Arroyo *et al.*, 2010) son similares o ligeramente inferiores, destacando las concentraciones más altas en Cd y Hg en el caso de León, y en Fe y Mn en las plantas descritas por Kropfelova *et al.* (2009).

Tabla 6-10: Contenido medio en aguas residuales urbanas obtenido a partir de diferentes fuentes bibliográficas (*).

Metal	Conc. media influente*	Entrada/entrada media**						%Soluble***		
		Este estudio	Arroyo et al., 2010 (León)	Kropfelova et al., 2009 (Rep.Checa)	Lesage et al., 2007 (Flandes)	Ligero, 2001 (A Coruña)	Henze et al., 2002 (ARU diluida)	Este estudio	Ligero, 2001	Lesage et al., 2007
As	5,62	0,34	0,49	0,44	n.d.	3,38	0,36	83,7	58,7	
Cd	1,04	0,08	2,63	0,32	0,48	0,58	1,92	53,6	38,3	20,0
Cr	18,70	2,83	0,30	0,60	0,11	1,36	0,80	47,2	14,6	50,0
Cu	48,34	2,44	0,21	0,84	0,41	1,26	0,83	31,0	23,5	35,0
Fe	1028,69	0,83	0,11	2,35	0,42	1,71	0,58	5,3	17,3	10,5
Hg	0,69	0,26	2,02	0,26	n.d.	n.d.	1,45	29,9	n.d.	n.d.
Mn	98,67	0,98	1,00	2,05	0,41	0,96	0,61	60,4	77,1	82,5
Ni	11,63	0,57	0,32	1,93	0,69	1,20	1,29	75,2	38,2	37,5
Pb	18,38	0,52	0,03	0,72	0,76	2,34	1,63	9,9	5,4	14,3
Zn	165,55	1,57	0,35	1,12	0,79	1,39	0,79	34,5	25,1	27,7
SUMA/n	139,7	1,04	0,75	1,06	0,51	1,58	1,03*** *	n.d.	n.d.	n.d.

(**) Valor relativo a la media de cada una de estas fuentes. (***) Porcentaje de metal soluble en los casos en que está disponible. (****) El valor de la SUMA para un agua residual urbana (ARU) de concentración media de acuerdo con Henze *et al.* (2002) resulta de 1,64.

Las fracciones solubles son consistentemente bajas en los tres estudios disponibles, en el caso del Fe, Pb, Cu, y Zn (<35%), elevadas para el Mn (> 60%) y As (>59%, con sólo dos datos) y más variable para Cd, Cr y Ni. Estos últimos metales presentan en el presente estudio un porcentaje soluble elevado y muy superior a los restantes estudios.

El comportamiento de contaminantes en sistemas acuáticos depende de manera crítica de su distribución entre la fase disuelta y la sólida (García Luque et al., 2003). La afinidad relativa de los metales por la fase sólida y disuelta se puede evaluar a partir de su coeficiente de partición entre ambas fases, que viene dado por la expresión:

$$K_c \left[\frac{(mg MP / kg ST)}{(mg MP / L)} \right] = \left[\frac{(C_t - C_s) / SST}{C_s} \right]$$

donde C_t es la concentración total del metal, C_s es la concentración soluble y SST es la concentración en sólidos en suspensión totales. En nuestro caso, estos valores se han

obtenido a partir de las concentraciones medias total y soluble de las dos campañas realizadas (primavera 2008, verano 2009). En sistemas acuáticos y estuáricos, donde los flujos de constituyentes se modifican por una pronunciada reactividad biogeoquímica, y donde se producen importantes entradas de contaminantes de origen antropogénico, este parámetro adquiere particular relevancia.

Los coeficientes de partición entre metal soluble y metal en la fase sólida para los diversos metales varían de forma inversa con el porcentaje de metal soluble que acabamos de ver (es decir, a mayor K_c , menor porcentaje de metal soluble). Los valores de K_c en el influente (Figura 6-2) son más elevados para el Fe, Pb y Sn (4,6-4,9), medios para Cr, Cu, Zn y Hg (3,7-3,9) e inferiores para As, Ni y Mn (3,1-3,3). En el caso del Fe y Sn, los valores de K_c se mantienen a lo largo de las etapas de tratamiento, mientras que en el caso de los restantes metales, los valores de K_c se incrementan aproximadamente en una unidad logarítmica (As, Pb, Hg) o en dos unidades (Mn, Ni, Cr, Cu, Zn).

Sin embargo, aunque K_c aumenta de forma general a medida que transcurre el tratamiento en los humedales, cuando este incremento no es muy elevado también aumenta el porcentaje del metal en forma soluble (casos del Mn, Fe y Zn), lo que podría parecer contradictorio. Esto es debido a la elevada retención de sólidos en suspensión al avanzar en el sistema de tratamiento (Tabla 6-6). En el digestor UASB, el porcentaje de metal soluble cae de forma más acusada en el caso del Cu, Cr y Zn, lo que explica el mayor incremento de K_c para estos metales entre el influente y el efluente del digestor. Los restantes metales no presentan descenso del porcentaje soluble entre el influente y efluente del UASB, y lo mismo ocurre para todos los metales en las siguientes unidades de tratamiento. En el humedal FHS, en general se mantienen los porcentajes de metal soluble y los valores de K_c , excepto para el Sn que desciende moderadamente su K_c y para el Hg que le ocurre lo contrario. Finalmente, en el efluente del FHSS, lo más destacable es el notable incremento del As, y del Mn (casi una unidad logarítmica del K_c), que indica una elevada solubilidad de ambos metales, como se constatará más adelante.

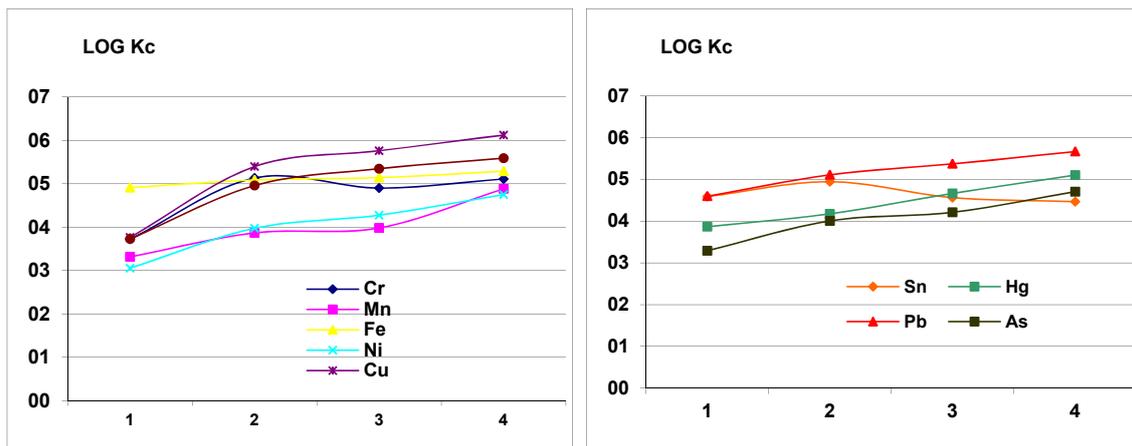


Figura 6-2: Coeficientes de partición K_c entre metal soluble y metal en la fase sólida para los metales pesados en los diferentes puntos de muestreo del sistema UASB-HC. (1) Influyente UASB, (2) efluente UASB, (3) efluente FHS, (4) efluente FHSS.

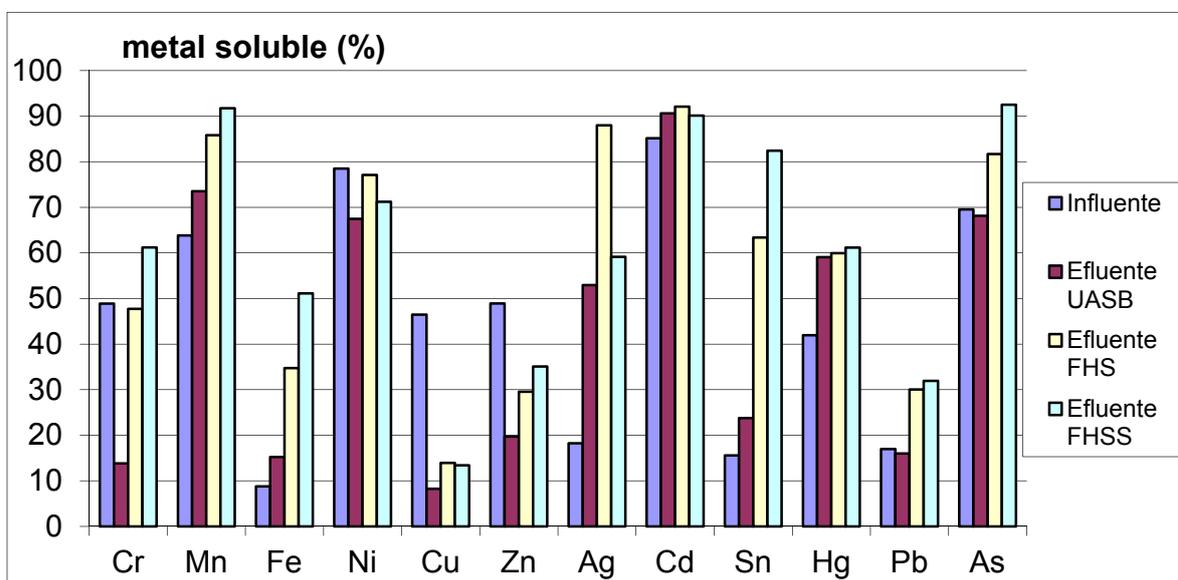


Figura 6-3: Porcentaje de metal soluble en los 4 puntos de muestreo.

6.3.4 Eliminación global y por unidad de tratamiento

Vamos a analizar la eliminación global de metales pesados, así como la eliminación que tiene lugar en cada unidad de tratamiento del agua residual. Para el cálculo de las eficacias, se obtuvo un valor medio en cada punto de la planta de las muestras analizadas durante los días que duró cada campaña. A partir de estos valores medios de entradas y salidas se calcularon las eficacias por campañas y para cada unidad de tratamiento de la planta. Las eficacias medias para el conjunto de las tres campañas (metales totales) o de las dos campañas (metales solubles) se obtuvieron como la media de las eficacias porcentuales de cada campaña.

6.3.4.1 Eliminación Global

La figura 6-4 contiene la eliminación global en porcentaje de cada metal pesado analizado, como media para las distintas campañas. De acuerdo con los resultados, podemos clasificar los metales según el rango de porcentajes de eliminación de metal total de la forma siguiente:

- Alta eliminación: Sn>Cr>Cu>Pb>Fe>Zn>60% (rango 63%-94%)
- Eliminación media: 50%>Ni>Hg>Ag (rango 40-49%)
- Eliminación nula o negativa: Mn, As (rango de -11% a -7%)

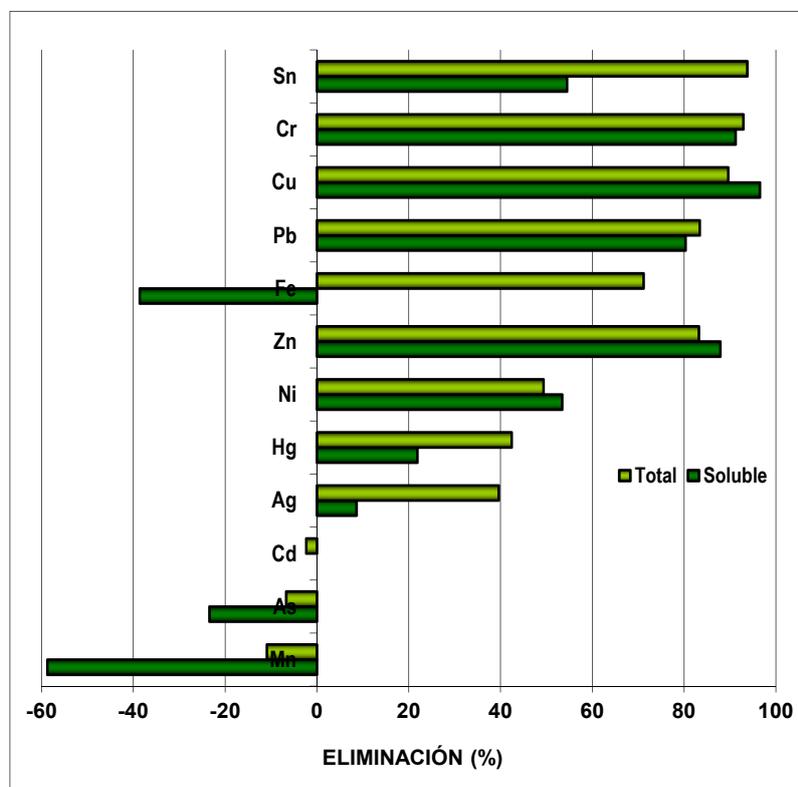


Figura 6-4: Eliminación global de metales pesados para el sistema de tratamiento UASB-HC

Vemos que, en general, el sistema de tratamiento UASB-HC tiene una alta eficacia de eliminación de metales pesados, sobre todo en términos totales. La mitad de los metales son eliminados en el rango de alta eliminación (63%-94%), y tres metales más en el rango de eliminación media-baja (40%-49%). Sólo dos metales (Mn y As) tienen una eliminación negativa.

El comportamiento de la fase soluble es, en términos generales, muy similar a la fase total, excepto para el Fe, cuya concentración soluble aumenta en el efluente. Como comentamos anteriormente, esto puede ser debido a la alta solubilidad de este metal, tanto en el digestor UASB como en el humedal HC-FHSS por las condiciones anóxicas/anaerobias en las que se disuelven los precipitados de Fe. Las concentraciones totales de Mn no presentan diferencias significativas entre la entrada y la salida ($p=0,78$), mientras que las concentraciones solubles son significativamente mayores ($p=0,000$) en el efluente. Por el contrario, el As no presenta diferencias significativas entre la entrada y la salida, tanto en la forma total ($p=0,44$) como soluble ($p=0,082$). Los incrementos de Mn soluble en el efluente, y en parte también de As, se puede explicar por la mayor solubilidad de estos elementos en condiciones anóxicas.

En general, el Cd presenta concentraciones muy bajas, menores que el límite de detección, ya en el influente, por lo que los resultados para el mismo no son fiables o no tienen interés. Lo mismo ocurre con la Ag, sobre todo en su fase soluble, siendo más elevada su eliminación en su fase total, aunque los valores del influente son bajos de por sí.

Los valores del Hg soluble están muy próximos al límite de detección en el influente, quedando ya por debajo a la salida del digestor UASB. Al avanzar en el tratamiento, estos valores son aún menores, incluso para la fase total, con lo que la eficacia de eliminación de este metal puede estar subestimada.

6.3.4.2 Eliminación relativa de las unidades de tratamiento

En la figura 6-5 podemos ver la eliminación relativa de cada unidad de tratamiento. En general, podemos observar que hay buenos porcentajes de eliminación, sobre todo para el Sn, Cr, Cu, Pb, Fe y Zn. Las peores eliminaciones las encontramos para el Hg, Ag, Cd, As y Mn. Hemos de recordar que para la Ag y el Cd, al menos el 30 % de los valores estaban por debajo de límite de detección, y por lo tanto, este porcentaje de eliminación puede estar subestimado.

Mirando la figura 6-5, vemos que la mejor unidad de tratamiento es el digestor UASB, donde se alcanzan los mejores porcentajes de eliminación. Sólo en el Mn encontramos

una eliminación ligeramente negativa, aunque la concentración en el efluente no es significativamente diferente de la del efluente.

El humedal FHS tiene también buenos rendimientos, excepto para el As y el Mn. Las mayores tasas de eliminación las encontramos para el Fe (35%, con una concentración de entrada al humedal de 44 µg/L), Ni y Cr que superan ligeramente el 25% (concentraciones de entrada menores de 3 µg/L), y para el Cu y Zn que rondan el 13% (concentraciones de entrada del Cu de 1 µg/L, y 11 µg/L para el Zn). Por el contrario, el humedal FHSS es el que peor rendimiento en reducción de la concentración nos ofrece, con eliminaciones negativas para casi todos los metales, excepto para el Sn, Cr, Cu, Zn y Hg (para el Sn y Hg al menos el 30% de los datos de concentración de entrada estaban por debajo del LD, de 1 µg/L y 0,08 µg/L respectivamente). Las concentraciones medias más elevadas de entrada al humedal FHSS correspondieron al Mn (102 µg/L), Fe (134 µg/L) y Zn (49 µg/L). Aunque son numerosos los factores que pueden influir en la eliminación de metales en cada una de las unidades, un factor que en buena medida explica estos resultados podría ser el valor de la concentración influente, que se reduce progresivamente de una a otra unidad en la dirección de flujo.

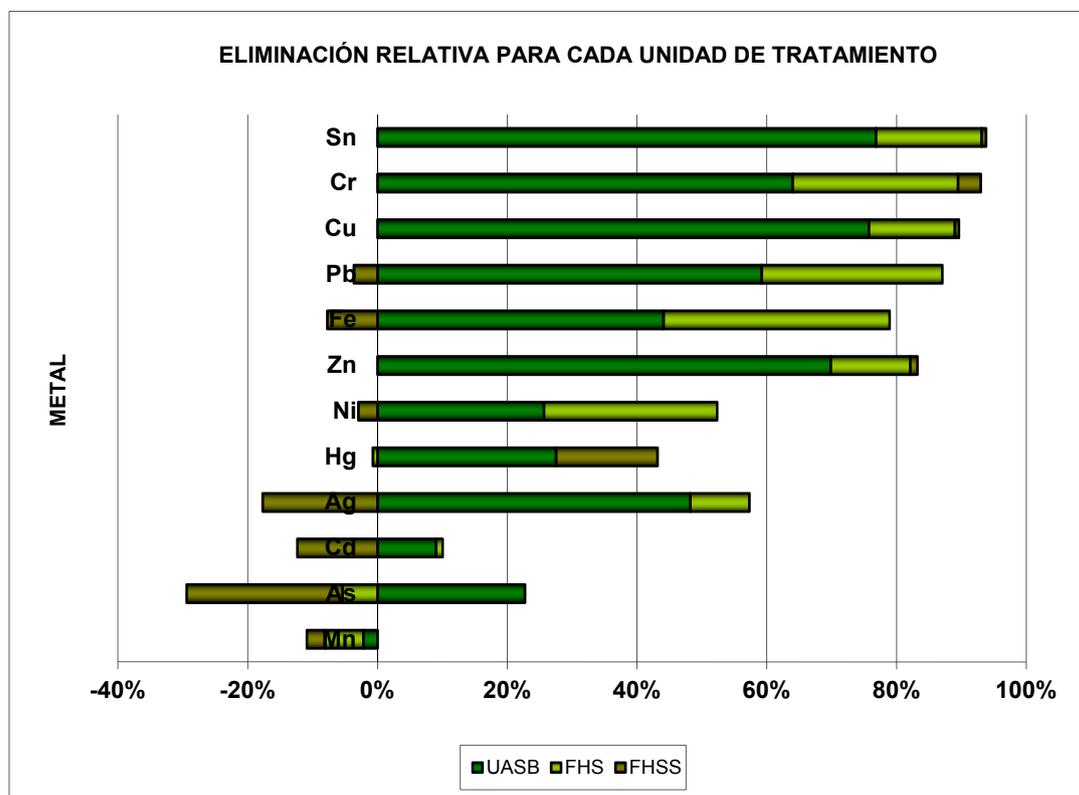


Figura 6-5: Eliminación relativa de MP en cada unidad de tratamiento (metal total).

6.3.4.3 Resultados por campañas

La figura 6-6 nos muestra la eliminación global por campañas, obtenida a partir de los valores medios de entrada y salida en cada unidad y en cada campaña. Para los metales totales, al menos el 30% de los valores de Cd, As y Ag estuvieron por debajo del límite de detección. Así mismo, para los metales solubles, al menos el 66% de los valores de Cd, Ag y Hg estuvieron por debajo del límite de detección. Los resultados son en general similares para las dos primeras campañas, tanto en totales como solubles, excepto para el Fe, cuya tendencia es negativa en el caso de la fase soluble. El Mn en la primera campaña resulta tener una alta solubilidad, siendo su eficacia de eliminación en la fase soluble muy negativa.

Para la tercera campaña, sólo tenemos resultados de MP totales, y los resultados indican que la eliminación en el sistema global es similar o inferior, resultando claramente inferior para Pb, Fe, Ag, As y Mn. De nuevo para el caso del Mn, tiene la eficacia de eliminación más negativa, junto con el As. Sólo en los casos del Sn y Ni resulta superior la eficacia de eliminación en la tercera campaña.

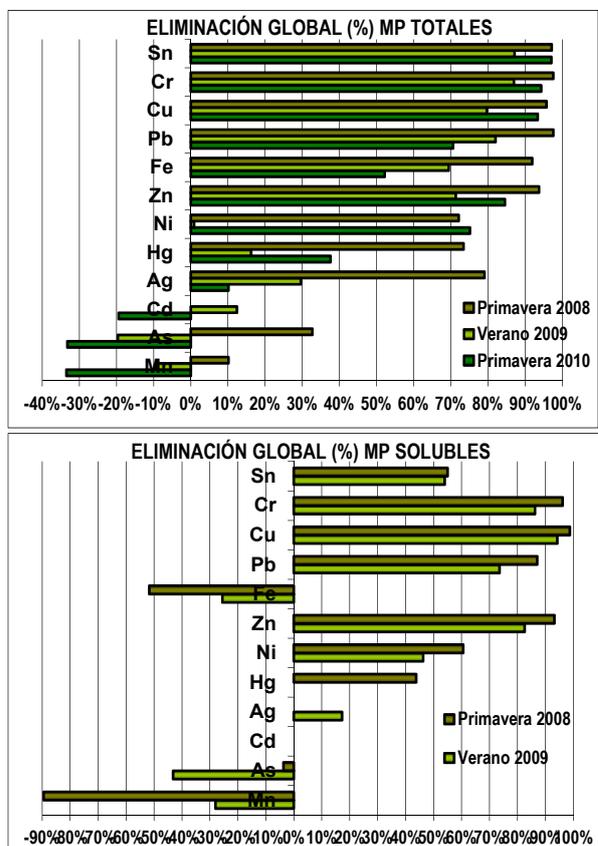


Figura 6-6: Eliminación global de metales por campañas.

6.3.4.4 *Eliminación en el digestor UASB*

En la figura 6-7 se representa el porcentaje de eliminación de metales pesados para el digestor UASB, visto por campañas. Podemos clasificar los metales por rango de eliminación media en el UASB, así:

- 🌿 Alta eliminación: Sn>Cu>Zn>Cr>Pb>50% (rango 59%-77%)
- 🌿 Eliminación media: 50%>Ag>Fe>Hg>Ni>As>22% (rango 22-50%)
- 🌿 Eliminación baja o negativa: 10%>Cd>Mn

El comportamiento es muy similar en el digestor UASB y en el sistema global, aunque se aprecian algunas diferencias. Como podemos observar, el Fe pasa del rango de alta eliminación en el sistema global, al de media eliminación en el UASB. También la eliminación de Cd es menor en el UASB. Por el contrario, el As muestra una eliminación mayor en el digestor UASB (22%). Sin embargo, las variaciones de estos dos elementos, Cd y As, podrían no ser significativas.

Los resultados parecen ser bastante similares en cuanto al comportamiento de las campañas, tanto en la fase soluble como en los totales. A destacar la primavera de 2008, cuya eliminación fue muy negativa en la fase soluble para el Fe y el Mn. El Cd (fase total y soluble) y la Ag (fase soluble) tuvieron valores por debajo del límite de detección ya en el influente y por eso su eliminación parece media o muy baja.

Para la tercera campaña, sólo presente en los metales totales, la tendencia es parecida (Cr y Zn) o de eliminación inferior (Pb y Fe), mientras en Sn, Cu y Ni muestran una eliminación superior en esta tercera campaña.

En conclusión, el digestor UASB parece ser un buen tratamiento de eliminación de metales pesados, ya que en 5 de los 12 metales estudiados la eficacia es superior al 59%, y en prácticamente todos ellos sobrepasa el 22%, excepto en el Cd y el Mn. Puede ser un buen método para eliminar As (al menos durante los dos primeros años), ya que en los humedales parece que su eliminación es negativa en prácticamente todos los estudios bibliográficos analizados (como veremos más adelante).

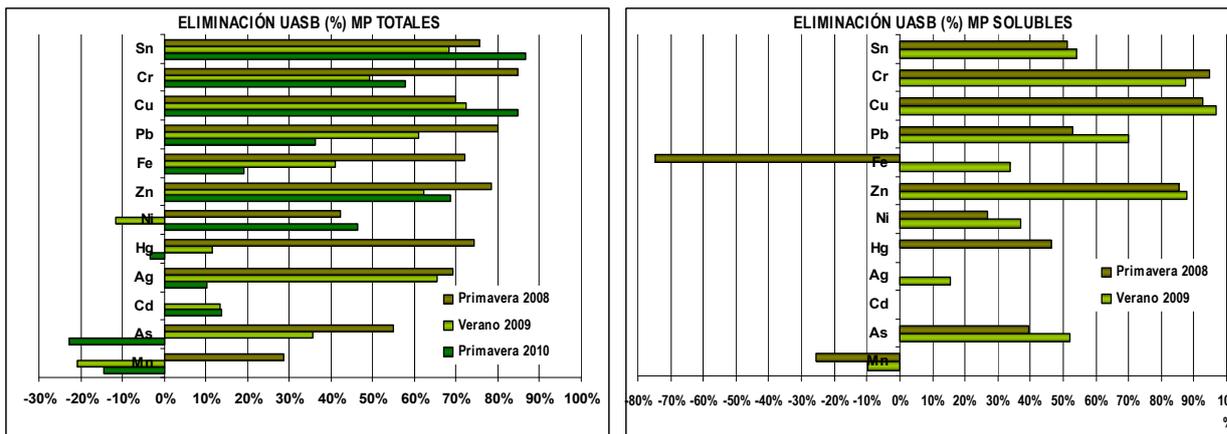


Figura 6-7: Eliminación de metales en el digestor UASB por campañas.

Podemos buscar una posible correlación entre el porcentaje de eliminación del metal pesado (en su fase particulada) y la concentración en el influente. Los resultados se muestran en la figura 6-8, Podemos observar que existe una correlación entre el porcentaje de eliminación en el reactor UASB, para ciertos metales frente a la concentración en el influente. Para el As, Cr, Mn y Zn, el coeficiente de correlación R^2 supera el valor de 0,98, Valores medios de este coeficiente ($p > 0,5$) los encontramos en el Fe (0,69), Ni (0,60), Pb (0,60) y Cu (0,52), mientras que para el resto de los metales pesados el valor de R^2 no supera 0,5. Hemos de recordar que para el Cd, la mayor parte de los valores de la concentración influente no superaron el límite de detección (0,05 $\mu\text{g/L}$), y Ag y Hg también mostraron valores muy bajos. Un caso distinto sería el del Sn ($R^2 = 0,41$), cuyas concentraciones influentes variaron de 8,1 a 41,3 mg/L, pero cuyos porcentajes de eliminación fueron elevados y poco variables ($> 68\%$). Concluimos por tanto que la concentración influente es un factor que determina en buena medida el porcentaje de retención de metales pesados en el digestor UASB.

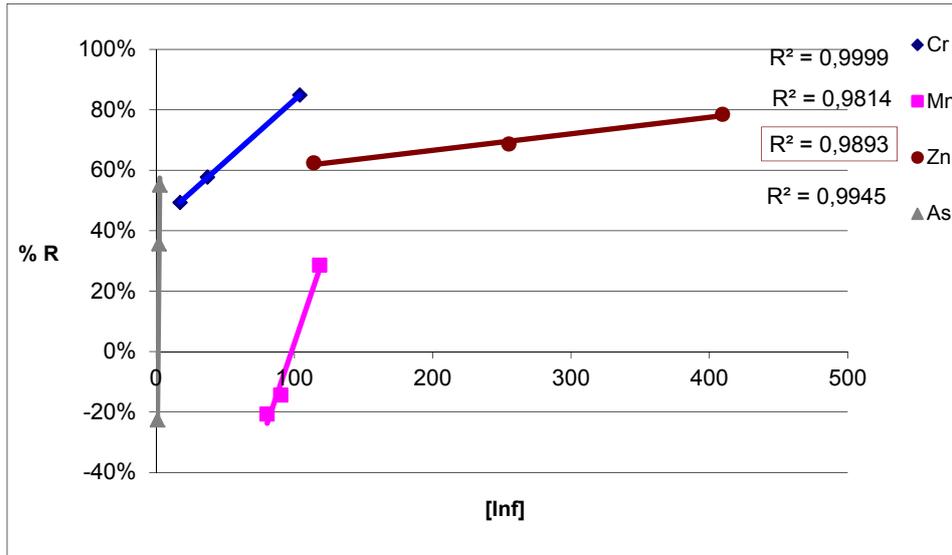


Figura 6-8: Porcentaje de eliminación de algunos metales pesados en el UASB (metal total) frente a la concentración en el influente (en µg/L).

6.3.4.5 Eliminación en el humedal FHS

En la figura 6-9 podemos ver la eliminación que tuvo lugar en el humedal FHS, ordenando los gráficos según la eliminación media de metales totales. De este modo, podemos clasificar los metales por su rango de eliminación. Así, para metal total:

- 🌿 Eliminación media: Fe>Pb>Ni>Cr (rango 35%-22%)
- 🌿 Eliminación baja: 22%>Sn>Cu>Zn>Ag>Cd>0% (rango 22-0%)
- 🌿 Eliminación negativa: 0%>Hg> As >Mn>-6%

La principal observación es que en la fase soluble las eliminaciones son muy reducidas, mientras resultan importantes en la fase total. Esto indica que la eliminación de metales en esta unidad está mayormente relacionada con la retención de sólidos en suspensión, que resulta en general elevada (Tabla 6-6) con una media del 71%.

El comportamiento de la fase soluble es relativamente diferente en varios de los metales estudiados. En la primavera de 2008 la tendencia es similar, variando los porcentajes de eliminación entre una fase y la otra excepto para el Zn, que en la fase total tiene eliminación negativa, aunque sin diferencias significativas entre la entrada y la salida. Las diferencias más significativas se producen en el verano de 2009, cuando

el Cr, Fe, Cu y Zn solubles invirtieron su tendencia pasando a presentar eliminaciones negativas. En cuanto al Cd, Hg y Ag en ambas fases y en ambas campañas se obtuvieron valores por debajo del límite de detección, con lo que no podemos sacar conclusiones muy fiables. En la primavera de 2010 sólo se analizaron los metales totales. Vemos que su eficacia es parecida o incluso superior a las otras dos campañas en la mayoría de los casos (Pb, Fe, Zn, Cr, Cu, Ni, Hg y As). Sólo en el caso de la Ag y el Sn fue claramente inferior.

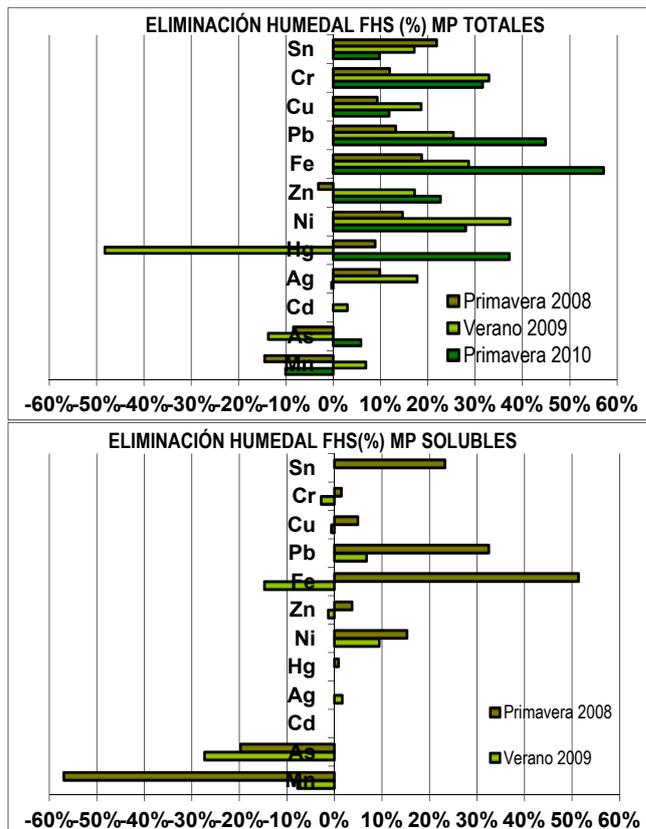


Figura 6-9: Eliminación de metales en el humedal FHS por campañas.

Al relacionar la concentración de MP total en el influente del humedal con el porcentaje de eliminación de dicho metal, no se encuentran correlaciones positivas, lo que quizás sea debido a las bajas concentraciones en el influente y a la existencia de escasas variaciones en los porcentajes de eliminación.

6.3.4.6 *Eliminación en el humedal FHSS*

En la figura 6-10 podemos ver la eliminación que tuvo lugar en el humedal FHSS, ordenando los gráficos según la eliminación media de metales totales, de mayor a menor. De este modo, podemos clasificar los metales por su rango de eliminación, de la siguiente forma:

- 🌿 Eliminación baja: Cu>Pb>Ag>As>Hg (rango 16-0%)
- 🌿 Eliminación negativa: Mn>Ni>Fe> Cd>Sn >Zn>Cr>-24%

Vemos que en este humedal el comportamiento fue totalmente diferente al resto de unidades del complejo UASB-HC. En general, la eliminación de MP es bastante mala, siendo negativa en 7 de los 12 metales estudiados. El caso más extremo tuvo lugar en el verano de 2009 para el Mn, cuya eliminación fue de casi -42%. Además el comportamiento de la fase soluble no se parece demasiado al de los metales totales. Sólo en los casos del As, Pb, Zn y Cu ambas fases siguen la misma tendencia en las dos primeras campañas. Ag, Cd y Hg tienen valores por debajo del límite de detección, al igual que el Sn en la fase soluble. Para la tercera campaña, presente sólo en los metales totales, podemos comentar la eliminación muy negativa para el Pb, el Cd, el As y el Fe. Sin embargo, para el caso de los metales totales se aprecia con claridad cómo se reducen progresivamente los porcentajes de eliminación, pasando de valores positivos en la primera campaña a valores nulos o negativos en la segunda y a valores muy negativos (ganancia de metales pesados en el efluente) en la tercera campaña. Al igual que en el caso del humedal FHS, tampoco en este caso se han encontrado correlaciones entre el porcentaje de eliminación y la concentración influente.

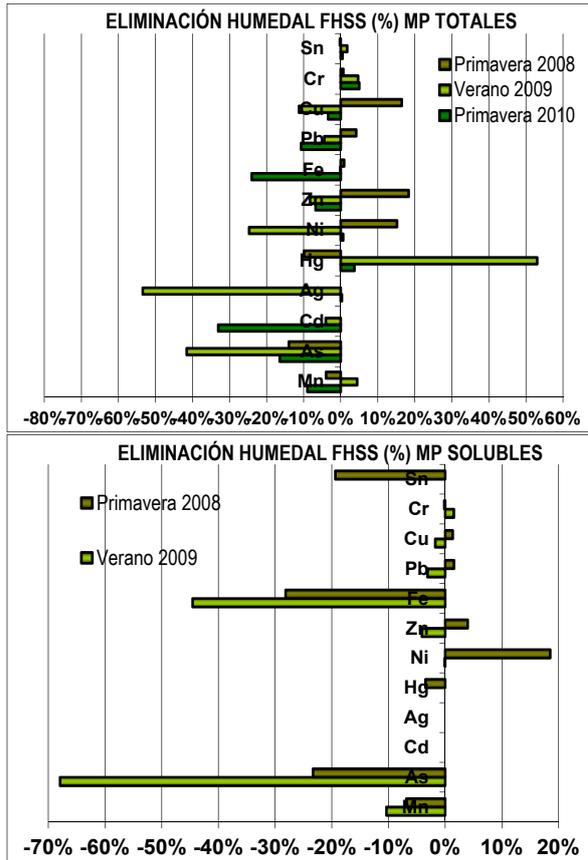


Figura 6-10: Eliminación de metales en el humedal FHSS por campañas.

6.3.4.7 Comparación frente a bibliografía

Vamos a comparar ahora los resultados de nuestro estudio frente a los publicados en las siguientes referencias bibliográficas, todos ellos correspondientes a efluentes residuales urbanos: Arroyo *et al.*, 2010; Kropfelova *et al.*, 2009 y Lesage *et al.*, 2007, Según se ha indicado arriba (Tabla 6-10), las concentraciones de entrada en estos sistemas son similares (valores relativos a la concentración media de todos los estudios en el rango de 0,5 a 1,58), aunque varían en mayor medida para algunos de los metales (dichos valores relativos van de 0,03 a 3,38).

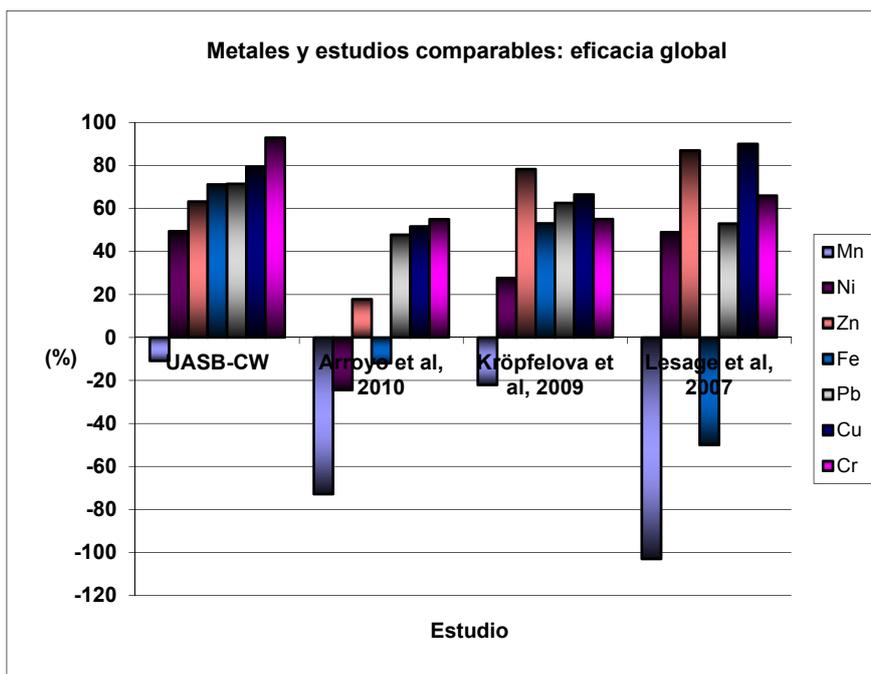


Figura 6-11: Eficiencias de eliminación en % de metales pesados en diferentes estudios bibliográficos.

Hemos eliminado de esta parte del análisis el Cd, Ag, Hg y Sn por la cantidad de valores por debajo del límite de detección y por no estar presentes en algunos de los estudios que comparamos.

La investigación realizada por Arroyo et al. (2010) en la provincia de León, se llevó a cabo en una planta real de tratamiento de aguas urbanas de tipo Mosaico Jerárquico de Ecosistemas Artificiales (HMAE[®]) consistente en un sistema de decantación previo por sedimentación, una laguna de 2 m de profundidad de flujo libre, un humedal de flujo superficial y una última cámara dividida en otro humedal de flujo libre y otro de flujo subsuperficial. En general nuestra planta UASB-HC es más eficaz en términos de eliminación en todos los metales analizados. Las diferencias más significativas las encontramos en el Ni y el Fe, con unas eliminaciones cercanas al 50% y 72% respectivamente en nuestro caso, y negativas (-25% y -12%) en el caso del análisis realizado por Arroyo *et al.* (Figura 6-11).

Las eficacias de eliminación son bastante similares entre nuestro estudio y el realizado por Kröpfelová *et al.* (2009) en 3 humedales de flujo subsuperficial tratando aguas residuales urbanas en la República Checa. A destacar nuestra eliminación de Zn

ligeramente inferior (63% frente a 78%) y bastante superior en el caso del Cr (93% frente al 55%).

Finalmente, Lesage *et al.* (2007) en su trabajo con un humedal de flujo subsuperficial tratando aguas urbanas logran eficacias de eliminación superiores a las nuestras para el Zn (87 frente a 63%) y Cu (90 frente a 79%). Para el Ni la eliminación es muy similar, y para el Fe su eliminación es negativa (-50%) mientras que en nuestro estudio el Fe global eliminado es del 71%. Respecto al Pb y el Cr nuestras eficacias de reducción son superiores (70 y 90 % respectivamente, frente a las obtenidas por Lessage *et al.* (2007) de 53% y 66%).

Dejando a un lado metales como el Cd, Ag, Hg y Sn, con valores por debajo del límite de detección en nuestro caso y ausentes en algunos de los trabajos, obtenemos la media de las eliminaciones de los seis sistemas referidos en estos cuatro trabajos, incluido el nuestro. Ordenando los metales de menor a mayor eliminación, obtenemos los resultados mostrados en la Figura 6-12.

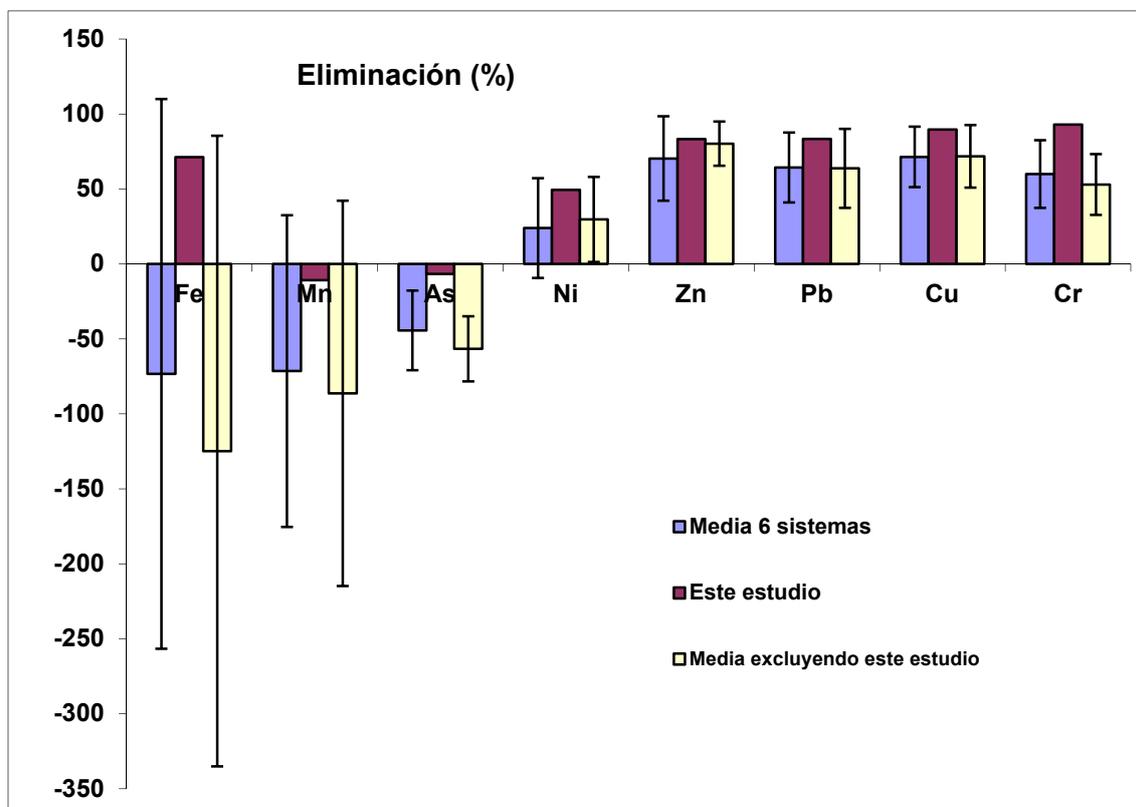


Figura 6-12: Eficacia de eliminación media (%) obtenida en seis sistemas, en 5 sistemas (excluyendo el nuestro) y comparación con el presente estudio.

El hierro presenta porcentajes de eliminación desde -358% hasta 71%, con valores negativos en tres de los seis sistemas de humedales y positivas en otros tres. El resto de los metales presentan un comportamiento relativamente similar en el conjunto de humedales. En todos los casos se han registrado eliminaciones negativas para el Mn y el As. El níquel presenta valores de eliminación medios, con dos casos de valores negativos. La eliminación fue siempre positiva en el caso de los restantes cuatro metales (Zn, Pb, Cu y Cr), aunque sus valores relativos varían de un sistema a otro.

Comparando las concentraciones medias de todos los estudios incluyendo el nuestro, con las medias de todos los estudios sin el nuestro, la diferencia más acusada la encontramos, lógicamente, para el Fe, cuya eliminación ha sido superior en nuestro sistema, y negativa en tres de los estudio restantes (Arroyo *et al.* (2010), Kröpfelová *et al.* (2009c) y Lessage *et al.* (2007). En general, el sistema UASB-HC resulta eficaz en la eliminación de metales, al presentar porcentajes de eliminación superiores a la media de los trabajos referidos en la bibliografía.

6.3.5 Contenido en metales en los lodos del digestor UASB

Se llevaron a cabo tres campañas de análisis con el digestor UASB funcionando en diferentes condiciones. En la primera de ellas (invierno 2008) el digestor UASB recibía durante los meses previos y durante el muestreo un elevado caudal influente (126 m³/d). Este caudal se había reducido a 38,5 y 21,7 m³/d para los meses correspondientes a las campañas II y III. La generación de lodo en la purga era similar en las dos primeras campañas, pero se reducía a cero durante la tercera. Sin embargo, durante esta última campaña, el lodo se acumulaba en el interior del digestor, incrementando su concentración y tiempo de residencia. Estas condiciones de operación del digestor son habituales y se alternan por periodos de varios meses a lo largo del año.

Los resultados para el contenido en MP en los lodos de la purga del digestor se muestran en la Tabla 6-11. Las muestras correspondientes a la misma campaña muestran valores similares, con coeficientes de variación en la mayoría de los caso por debajo del 10%, aunque para algunos metales (Zn en la campaña I y Ag, Sn y Hg en la campaña II) resultan superiores.

Por otra parte, las concentraciones medias para las tres campañas muestran variaciones reducidas para Cr, Ni, Cu, Zn, y Pb, metales que presentan C.V. (coeficientes de variación) inferiores al 22%. Las variaciones fueron mayores para el Mn, Fe, Cd y As (C.V. en el rango de 28-56%), metales que presentan concentraciones claramente mayores en la campaña III. Las mayores variaciones se obtuvieron para el Hg (concentraciones muy superiores en la campaña III en relación a las otras dos), y para la Ag y Sn, que por el contrario presentaron las mayores concentraciones en la campaña I. Así, las medias de las concentraciones relativas (concentración en cada campaña dividida entre la concentración media de las tres campañas, para cada metal) presentan una reducida variación de una a otra campaña, resultando de 1,1, 0,8 y 1,2 para las campañas I, II y III, respectivamente.

Por otra parte, aunque el lodo acumulado en el digestor o generado en la purga podría reflejar rápidamente las variaciones en las concentraciones de metales en el agua residual que entra al mismo, no se ha encontrado relación alguna entre ambos parámetros.

Tabla 6-11: Contenido de metales pesados en los lodos de las purgas al reactor UASB (mg/kg).

	n	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ag	Cd	Sn	Hg	Pb	As
CAMPAÑA I (día 986)													
Media (mg/kg)	2	719,50	162,00	11766,00	37,75	707,00	3048,00	13,70	0,74	178,50	2,10	109,50	11,40
Desv. Est. (mg/kg)		19,09	9,90	684,48	3,18	36,77	852,77	0,14	0,02	4,95	0,14	0,71	0,85
C.V. (%)		2,7	6,1	5,8	8,4	5,2	28,0	1,0	2,9	2,8	6,7	0,6	7,4
CAMPAÑA II (día 1460)													
Media (mg/kg)	3	690,07	180,35	10534,53	58,65	857,19	2134,95	1,09	1,21	3,34	2,30	149,52	14,14
Desv. Est. (mg/kg)		40,23	33,66	953,11	3,32	48,24	106,71	0,30	0,05	1,24	0,68	9,23	1,74
C.V. (%)		5,8	18,7	9,0	5,7	5,6	5,0	27,7	4,1	37,3	29,6	6,2	12,3
CAMPAÑA III (P4*, día 1734)													
Media (mg/kg)	1	688	279	21878	52,4	895	2674	3,4	1,31	5,8	14,7	143	31,7
Media campañas I-III (mg/kg)													
	3 (6)	699,18	207,18	14726,03	49,59	819,60	2618,94	6,07	1,08	62,54	6,36	133,87	19,08
Desv. Est. (mg/kg)		17,63	63,03	6223,95	10,72	99,29	459,00	6,71	0,31	100,43	7,21	21,39	11,01
C.V. (%)		2,5	30,4	42,3	21,6	12,1	17,5	110,5	28,3	160,6	113,4	16,0	57,7

*En la campaña IV, al no generarse purga, se incluyen las concentraciones obtenidas para el lodo de la puerta P4, que es la que se emplea para la purga en el caso de encontrar lodo en exceso.

6.3.5.1 Perfil de lodos en el digestor UASB

Hay que recordar que el digestor UASB tiene 4 puertos de toma de muestras, y las purgas se realizan por el puerto más alto, el P4, En la campaña de primavera 2010 (campaña III) se obtuvo una muestra de P4 y otra muestra integrada (P1 a P4) para ver si los metales se distribuyen por igual a lo largo del lecho de lodos. Para ello, hemos tomado los valores de MP de P4 en relación a los encontrados en la muestra integrada P1-P4, En la Figura 6-13 se muestra la comparación.

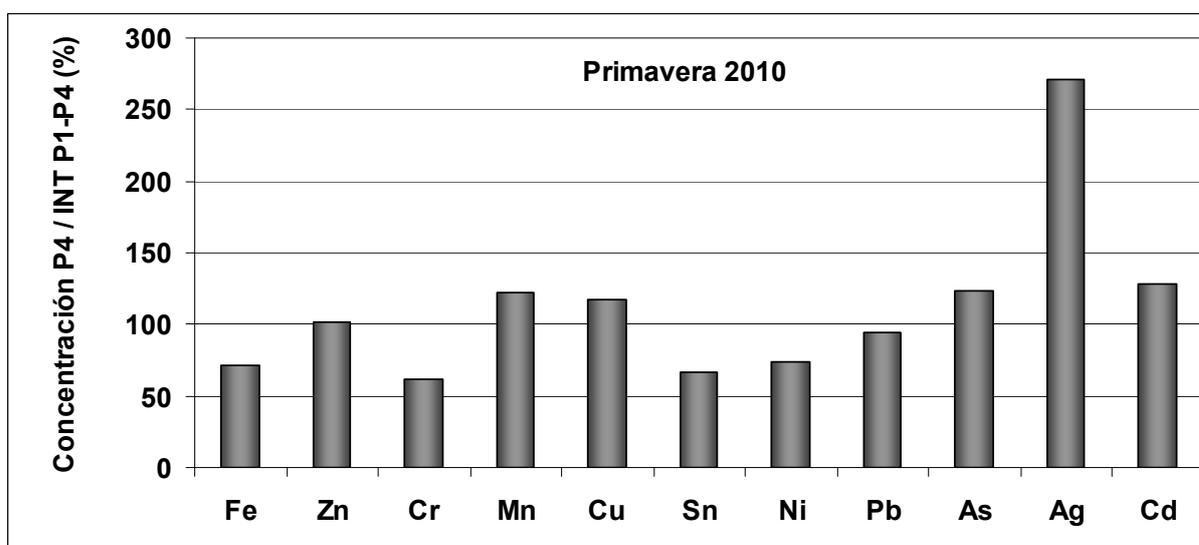


Figura 6-13: Concentraciones relativas entre la muestra P4 y la muestra integrada P1-P4 (campaña III). El Hg se eliminó del gráfico por tener un valor anómalo en la muestra P4.

La comparación P4 con la muestra integrada P1-P4 tiene el siguiente sentido: aunque no había purga en la tercera campaña (por la disminución del caudal de alimentación), en el caso de llegar a producirse, el lodo que se purgaría sería el procedente de P4, Por lo tanto, de existir un gradiente en el digestor, el valor para comparar con las campañas anteriores debería ser P4 y no la muestra integrada.

El resultado de la comparación nos muestra que en la parte superior del lecho de lodos se acumula más Ag (casi 3 veces más) que la media de la muestra integrada, mientras que las concentraciones de los restantes MP muestran un perfil con escasa variación, ya que la muestra P4 tiene una concentración que varía según el metal entre el 60% y el 120% de la muestra integrada. Los metales que se encuentran ligeramente en mayor concentración en la parte alta del lecho de lodos son el Mn, Cu, As y Cd.

6.3.5.2 La calidad del lodo del UASB en relación a su destino

Tiene interés la pregunta de si podríamos utilizar los lodos del digestor UASB directamente como enmienda para la agricultura, o bien convertirlos en compost para su posterior uso. Para esto, comparamos las concentraciones de los diferentes metales en el lodo con los límites máximos previstos en la normativa. Tomamos como referencia los límites para compost tipo C (RD 824/2005, ver Tabla 6-5), y obtenemos las concentraciones relativas a estos límites para el lodo procedente del digestor, y para los límites de la normativa sobre aplicación directa de lodos al suelo, en este caso, según sea el valor del pH del suelo.

Los resultados se muestran en la Figura 6-14, Vemos que de los 7 metales regulados, el lodo del digestor UASB contiene más Zn, Cu, Cr y Hg que el permitido para el compost clase C. En el caso del Hg, solo una de las seis muestras de lodo presentaba elevada concentración, por lo que es probable que generalmente se encuentre por debajo de los valores límite. Sin embargo, Zn, Cu y Cr presentan consistentemente valores que duplican el máximo permitido para la clase C.

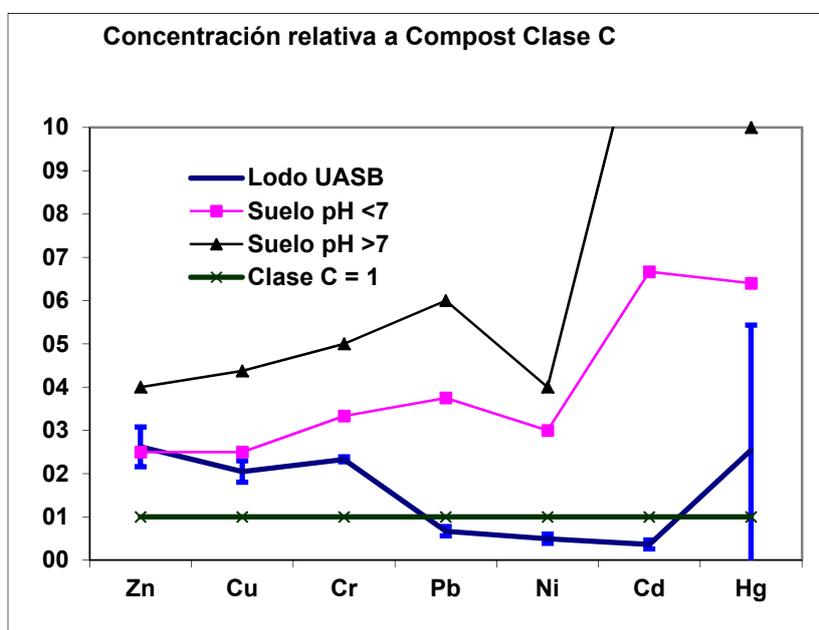


Figura 6-14: MP en el lodo del reactor UASB y límites en la normativa de aplicación de lodos al suelo agrícola (según el pH del suelo), en concentraciones relativas al límite para compost de clase C.

Sin embargo, podemos observar que el único metal que sobrepasa el límite legal para la aplicación directa a suelos con pH <7 es el Zn, con un valor medio de 2.619 mg/kg materia seca frente a los 2.500 de límite. Ello nos indica que estos lodos podrían utilizarse como abono agrícola, pero sólo en suelos con pH >7. El resto de metales no llegan al límite inferior marcado por la legislación para la aplicación directa.

Basándonos en esta concentración de Zn (2619 mg/kg materia seca) y en los valores de la tabla 6-5, la cantidad máxima de lodo que podríamos aplicar al año en una ha. sería de 11,4 t materia seca/ha·año:

$$\frac{30 \text{ kg Zn} / \text{ha} \cdot \text{año}}{2625 \frac{\text{mg Zn}}{\text{kg lodo}} \cdot \frac{\text{kg Zn}}{10^6 \text{ mg Zn}}} = 11428,5 \text{ mat seca} / \text{ha} \cdot \text{año}$$

Con respecto a la posibilidad de compostar los lodos, o bien de estabilizarlos por digestión anaerobia, se ha de tener en cuenta que el lodo de la purga contiene un 64% de SSV en relación a los SST. Si consideramos que en el proceso de compostaje tiene lugar una reducción de al menos un 50% de estos sólidos volátiles, esto significaría una reducción de masa seca del 32%. De esta forma, el contenido en Zn se incrementaría desde los 2.619 mg/kg hasta los 3.860 mg/kg. Cualquiera de estos valores es muy superior al límite máximo permitido para el compost tipo C, que también se excedería en otros metales como el Cu y Cr, por lo que el compost resultante no se podría utilizar en agricultura. En general, la adición de material estructurante con bajo contenido en metales durante el proceso de compostaje no permitiría mejorar suficientemente esta situación.

6.3.6 Acumulación de metales en los sedimentos de los humedales

En la tabla 6-12 se muestran las concentraciones medias en los sólidos de los humedales para las dos campañas de muestreo. Las campañas se realizaron en febrero de 2008 y julio de 2009, estando separadas por un período de 16 meses. En general se aprecia un incremento en el contenido en metales desde la campaña I a la II, como sería de esperar al considerar el carácter sedimentario de los humedales, la precipitación de sales metálicas y la mineralización de sólidos orgánicos. Sin embargo,

este proceso está condicionado por el incremento en materia total en los sedimentos, de tal forma que al aumentar esta puede continuar la retención y acumulación de metales pesados en el humedal sin que necesariamente se incremente su concentración en relación a la materia seca.

En el humedal FHS, los metales que mostraron un mayor incremento en su concentración son el Zn, el Cu y el Cd, con incrementos en la concentración de 26%, 25% y 52% respectivamente. Por el contrario Fe y Ni mostraron una tendencia inversa, reduciéndose su concentración en el humedal. Los incrementos desde la campaña I a la II fueron más acusados en el caso del humedal FHSS, con incrementos importantes para el Fe (36%), Zn (79%), Cu (54%), Ni (40%), As (42%), Cd (91%) y Hg (84%). El Mn desciende ligeramente y el Pb asciende muy poco.

Los valores medios de las concentraciones relativas (concentración en cada campaña dividida entre la concentración media de las dos campañas, para cada metal) presentan una variación reducida en el caso del humedal FHS (0,93 para la campaña I y 1,07 para la II), y una variación más fuerte en el caso del humedal FHSS (0,80 para la campaña I y 1,20 para la II), lo que se corresponde con incrementos medios del 15% en FHS y del 51% en FHSS de una a otra campaña.

Tabla 6-12: Concentraciones medias de MP en los sedimentos de los humedales (mg/kg ST).

	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ag	Cd	Sn	Hg	Pb	As
Campaña I												
FHS	365,00	228,00	23956,00	60,30	424,00	1065,00	15,70	0,37	151,00	1,20	95,60	15,10
FHSS	101,00	385,00	32846,00	35,20	95,00	271,00	2,96	0,12	45,00	0,14	47,00	11,40
Campaña II												
FHS	451,31	236,15	18954,17	52,18	561,69	1446,26	1,02	0,78	5,80	1,27	105,94	15,56
FHSS	120,22	342,73	51319,54	59,21	207,30	1264,42	1,36	1,39	10,85	0,88	52,90	19,67
MEDIAS												
FHS	408,16	232,08	21455,08	56,24	492,84	1255,63	8,36	0,57	78,40	1,24	100,77	15,33
FHSS	110,61	363,87	42082,77	47,20	151,15	767,71	2,16	0,76	27,92	0,51	49,95	15,54

6.3.6.1 Comparación de concentraciones de MP en los lodos UASB y sedimentos FHS y FHSS

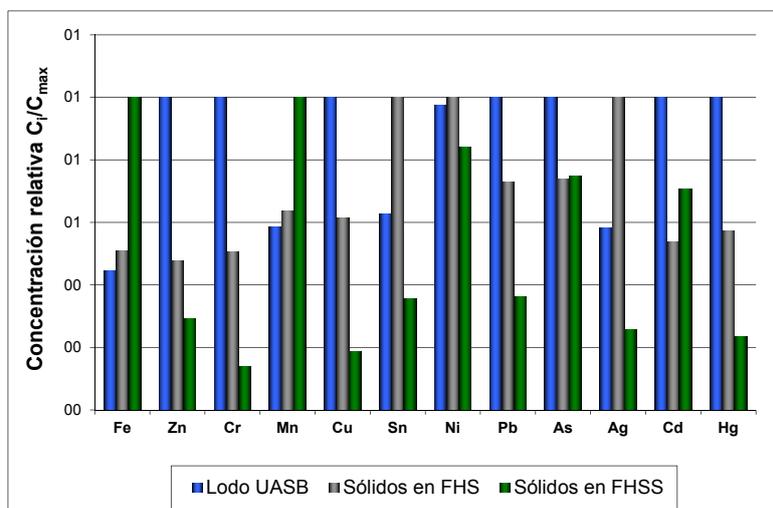


Figura 6-15: Concentración relativa de MP (C_i/C_{max}) de cada una de las tres unidades de depuración.

En la figura 6-15 se muestran las concentraciones medias relativas a la concentración máxima encontrada en cada uno de los medios: el lodo de la purga UASB, y los sedimentos de los humedales FHS y FHSS. Hay metales que se encuentran en mayor cantidad en los humedales que en el digestor UASB. Estos metales son el Fe y Mn, con mayor concentración en FHSS, y Sn y Ag, con mayor concentración en FHS. Fe y Mn presentan valores similares en UASB y FHS, y aumentan en FHSS. Ag y Sn tienen valores medios en el digestor UASB, aumentan en el humedal FHS, y caen en el humedal FHSS.

Hay metales que reducen drásticamente su cantidad a medida que avanzamos en el tratamiento de depuración, como el Zn, Cr, Cu, Pb y Hg. Aproximadamente, la concentración de estos metales cae a la mitad en los sedimentos FHS en relación con el lodo UASB, y vuelve a caer a la mitad en los sedimentos del humedal FHSS en relación con FHS. El Ni muestra valores muy similares en las 3 unidades. El As y el Cd se encuentran en mayor cantidad en el digestor UASB y con valores parecidos en ambos humedales.

Las concentraciones encontradas en los sedimentos son similares o ligeramente superiores a las referidas en publicaciones previas. Tomando como referencia el

estudio referido por Lesage *et al.* (2006), en el presente estudio se encontraron concentraciones mayores a las máximas en Cu, Zn y Cr (en FHS) y también en Fe (en FHSS). En el estudio de Lesage *et al.* (2007) solo el Mn entre los metales estudiados presentaba un gradiente de concentración positivo en relación con la distancia a la entrada del humedal. En el presente estudio, este gradiente se observa para el Mn, pero también para el Fe, mientras el Ni, As y Cd no muestran diferencias consistentes. Por el contrario, el decrecimiento de la concentración de los restantes metales estudiados (Cu, Pb, Zn, Cr, Hg) a medida que nos alejamos de la zona de entrada al humedal se ha observado tanto en el presente estudio como en la bibliografía referida.

6.3.7 Balances de metales en las tres unidades

La Tabla 6-13 reúne los datos de caudales y sólidos purgados o acumulados en cada unidad para las tres campañas de análisis. Dado que no se dispone de las concentraciones de metales en los sedimentos de los humedales para la campaña III, se realizaron los balances para a las campañas I, II y III en el digestor UASB, y para las campañas I y II en los humedales. Se presentan y discuten a continuación los resultados obtenidos para la campaña II, ya que esta integra un mayor período de operación (4 años, frente a 2,7 años en la campaña I). En cualquier caso, los resultados son bastante similares en las diferentes campañas.

Tabla 6-13: Datos de caudales, purgas en el reactor UASB y sólidos acumulados en los humedales para las diferentes campañas realizadas.

Campaña	Días	Caudal influente (media período)		Purga UASB (total período) kg SST	Sólidos acumulados (final período)		
		UASB m ³ /d	HC m ³ /d		UASB kg SST	FHS kg SST	FHSS kg SST
I	0-986	72±30	18,8±11,5	1705	278	363	85
II	987-1460	65±40	10,5±4,5	1038	539	462	140
I+II	0-1460	69±34	15,3±7,0	2743	539	462	140
III	1460-1734	36±16	9,4±5,6	369	612	823	277

La ecuación de balance para cualquiera de las unidades es la siguiente:

$$\text{Entrada (influyente)} - \text{Salida (efluente)} - \text{Purga} - \text{Acumulación} = \text{Pérdidas}$$

En todos los casos tenemos corrientes de entrada y salida con el agua influente y efluente. En el digestor tenemos una salida adicional como purga, que no existirá en los humedales. Esta corriente es discontinua pero periódica. Considerando que inicialmente el digestor estaba vacío, existe también una acumulación de sólidos en el digestor UASB (Tabla 6-13), que es variable de un período a otro en función de las características de operación y purga del mismo. Por otra parte, en los humedales tendremos una acumulación de sedimentos en el tiempo, que conlleva una acumulación de metales. Si todas las fuentes y destinos de MP fueron tenidas en cuenta, el término Pérdidas debería ser nulo o representar únicamente las desviaciones causadas por los errores en los datos experimentales. En el presente caso pueden existir tanto fuentes como destinos adicionales de metales pesados.

Para la realización de los balances, se han tenido en cuenta además las siguientes consideraciones:

- 🌿 Humedales FHS y FHSS: se consideró que inicialmente el contenido en sedimentos y por tanto en MP era nulo.
- 🌿 Las campañas de análisis tienen muestras recogidas a lo largo de dos o tres semanas (influyente y efluente), y muestras puntuales de metales en sólidos acumulados en los humedales. Dado que los valores de entrada y salida en el agua residual pueden variar puntualmente por muy diversas razones, y que los datos para cada campaña son reducidos, optamos por emplear los valores medios de las tres campañas para determinar los flujos o cantidades de entrada y salida. De esta forma, tenemos en cuenta que en el balance la acumulación en los humedales integra un período más amplio, que va desde el inicio de la operación hasta el momento de cada campaña. Por tanto, las concentraciones de entrada y salida para cada unidad son las indicadas en la Tabla 6-12 como medias.
- 🌿 También los datos de MP en las purgas corresponden a purgas puntuales, y por la misma razón optamos por emplear también en este caso los valores medios de las tres campañas de muestreo, eligiendo

para la tercera el valor del lodo en P4 (lugar en el que se realizaría la purga, de existir). Así, se emplearon las concentraciones medias de MP en la purga del UASB indicadas en la Tabla 6-11, y en la Tabla 6-12 para los sólidos acumulados en los humedales.

Pueden calcularse de esta forma las cantidades totales que entraron desde el inicio hasta cada campaña de análisis de metales, pero elegimos la Campaña II, ya que integra un periodo más amplio que la I (y para la III no hay datos de MP acumulados en los sedimentos de los humedales).

Así, las cantidades que entraron y salieron de cada unidad hasta el momento Campaña II (junio 2009; 1460 días de operación), se calculan como:

UASB:

$$\begin{aligned} \text{Entrada MP (kg)} &= Q_{v \text{ medio}} \cdot \text{tiempo (días)} \cdot [\text{MP}]_{\text{media}} \\ &= 69,0 \text{ m}^3/\text{d} \cdot 1460 \text{ d} \cdot \frac{[\text{MP}] (\text{mg}/\text{m}^3)}{1000000} \end{aligned}$$

FHS y FHSS:

$$\begin{aligned} \text{Entrada MP (kg)} &= Q_{v \text{ medio}} \cdot \text{tiempo (días)} \cdot [\text{MP}]_{\text{media}} \\ &= 15,3 \text{ m}^3/\text{d} \cdot 1460 \text{ d} \cdot \frac{[\text{MP}] (\text{mg}/\text{m}^3)}{1000000} \end{aligned}$$

De acuerdo con la Tabla 6-13, disponemos del dato de purga acumulada en el periodo, así como de la cantidad de sólidos acumulados en el interior del digestor en el momento de la campaña II. De esta forma, la salida en la purga más la acumulación en el UASB se calcula como:

$$\begin{aligned} \text{Salida purga + acumulación MP en UASB (kg)} &= (2.743+538,7 \text{ kg SST}) \cdot [\text{MP}]_{\text{media de la purga}} = \\ &= (2.743+538,7) \text{ kg SST} \cdot [\text{MP}] \text{ mg/kg ST}/1.000.000 \end{aligned}$$

Y la acumulación en los humedales será:

$$\text{Acumulación MP en FHS (kg)} = 462 \text{ kg ST} * [\text{MP}] \text{ mg/kg ST} / 1.000.000$$

$$\text{Acumulación MP en FHSS (kg)} = 140 \text{ kg ST} * [\text{MP}] \text{ mg/kg ST} / 1.000.000$$

Finalmente, para cada caso obtenemos las cantidades en el efluente, purga o acumulación y pérdidas como porcentaje de las cantidades de entrada. Las “pérdidas” son el factor que cierra el balance y nos indica los destinos o fuentes no determinadas de cada metal.

6.3.7.1 Balance de MP en el digestor UASB

Los resultados obtenidos para el digestor UASB, entre el inicio de su operación (día 0) y la campaña II (día 1.460) se presentan en la Tabla 6-14. No incluimos el Cd ya que muestra valores en general por debajo del límite de detección.

Los resultados nos indican que la mayor parte del S y del Cu no se recupera en las corrientes de salida. Estos son los dos elementos con mayor porcentaje de eliminación de la línea de aguas. Incluso el Zn y la Ag presentan pérdidas del 39-40%, y el Cr del 32%. Por el contrario, para el resto de los metales el balance cierra de forma adecuada o bastante aproximada: Mn, Fe, Ni, Hg, Pb y As, las pérdidas están entre -6% y el 23%. La corriente de purga contiene entre el 7 y el 56% de los metales. Globalmente la purga contiene el 44% de los metales del influente, pero sólo el 26% si excluimos el Fe (30% si excluimos Fe y Mn).

Tabla 6-14: Resultados del balance para el digestor UASB (días 0-1460, campaña II).

	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Hg	Pb	As	SUMA	SUMA-Fe
Entrada MP (kg)	5,32	9,70	85,96	0,67	11,89	26,15	0,14	2,79	0,02	0,96	0,19	143,80	57,84
Efluente MP (kg)	1,35	9,56	38,50	0,45	2,60	7,08	0,07	0,58	0,01	0,29	0,13	60,64	22,13
Purga+Acumulado (kg)	2,29	0,68	48,33	0,16	2,69	8,59	0,02	0,21	0,01	0,44	0,06	63,49	15,16
Efluente (%)	25,4	98,5	44,8	67,7	21,9	27,1	46,9	20,7	65,8	30,7	65,7	42,2	38,3
Purga (%)	43,1	7,0	56,2	24,3	22,6	32,9	13,9	7,4	40,8	45,8	32,8	44,2	26,2
Pérdidas (%)	31,5	-5,6	-1,0	8,0	55,5	40,0	39,2	71,9	-6,5	23,5	1,5	13,7	35,5

6.3.7.2 Balance de MP para el humedal FHS

La Tabla 6-15 presenta los resultados del balance de metales para el humedal FHS. Las cantidades que entran al humedal FHS son en general muy inferiores a las que entran al UASB, tanto por la reducción de la concentración como por alimentar sólo una fracción del caudal efluente del UASB (22,2% acumulado en el momento de la

Campaña II). No consideramos la Ag, Cd y Hg ya que están en la entrada y salida por debajo del límite de detección.

Tabla 6-15: Resultados del balance para el humedal FHS (días 0-1460, campaña II).

	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb	As	SUMA	SUMA-Fe
Entrada MP (kg)	0,300	2,120	8,537	0,100	0,577	1,571	0,128	0,065	0,028	13,45	4,91
Efluente MP (kg)	0,077	2,274	2,982	0,065	0,268	1,090	0,026	0,021	0,031	6,85	3,87
Acumulado (kg)	0,208	0,109	8,751	0,024	0,259	0,668	0,003	0,049	0,007	10,08	1,33
Efluente (%)	25,7	107,3	34,9	65,1	46,4	69,4	20,2	32,1	111,9	50,9	78,8
Acumulado (%)	69,5	5,1	102,5	24,0	44,9	42,5	2,1	74,9	25,8	75,0	27,1
Pérdidas (%)	4,8	-12,4	-37,4	11,0	8,7	-11,9	77,8	-7,0	-37,7	-25,9	-5,9

El balance cierra en general bastante bien para la mayoría de los elementos, excepto para Fe y As, que presentan ganancias del 37-38%, y para el Sn, que presenta pérdida del 78%. Los sedimentos acumulan porcentajes elevados de Cr, Pb, Fe, Cu y Zn (43-102% del influente), cantidades menores de Ni y As (24-26%) y muy poco Sn y Mn (2-5%). Globalmente, los sedimentos acumulados contienen el 75% de los metales del influente, pero sólo el 27% si excluimos el hierro, o el 44% si excluimos el Fe y el Mn.

6.3.7.3 Balance para el humedal FHSS

La Tabla 6-16 presenta los resultados del balance de metales para el humedal FHSS. En el humedal FHSS, el balance cierra aproximadamente para la mayoría de los metales (Cr, Mn, Ni, Cu, Zn y Sn, de -8 a +17% de pérdidas) mientras que para Pb y As y sobre todo para Fe aparecen importantes ganancias, con cantidades mayores en el efluente que en el influente (eliminaciones negativas) al que se suman las cantidades acumuladas en los sedimentos. Destaca la acumulación de Fe en el humedal FHSS. Los porcentajes acumulados globales son del 109%, pero se reducen al 8% si excluimos el Fe, y al 15% si excluimos el Fe y el Mn.

Tabla 6-16: Resultados del balance para el humedal FHSS (días 0-1460, campaña II).

	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb	As	SUMA	SUMA-Fe
Entrada MP (kg)	0,077	2,274	2,982	0,065	0,268	1,090	0,026	0,021	0,031	6,85	3,87
Efluente MP (kg)	0,052	2,342	3,946	0,062	0,195	0,729	0,024	0,021	0,042	7,43	3,49
Acumulado (kg)	0,017	0,048	7,190	0,008	0,029	0,177	0,002	0,007	0,003	7,48	0,29
Efluente (%)	67,0	103,0	132,3	94,9	73,0	66,9	93,6	98,0	133,4	108,5	90,1
Acumulado (%)	21,9	2,1	241,1	12,7	10,8	16,3	5,9	35,4	8,8	109,2	7,5
Pérdidas (%)	11,2	-5,1	-273,4	-7,6	16,2	16,8	0,5	-33,4	-42,2	-117,7	2,3

La presencia inicial de metales en el material de relleno podría ser una causa que afectase a los balances de algunos de los metales. Sin embargo, debemos tener en cuenta que las campañas de determinación se iniciaron al cabo de 2,7 años de operación con elevadas cargas hidráulicas, orgánicas y de metales, y continuaron hasta el año 4,7, por lo que los datos de concentraciones de MP no deberían estar muy afectados por la presencia inicial de metales.

6.3.7.4 Resumen de los balances

En la tabla 6-17 y figura 6-16 se resumen los resultados de los balances de metales entre el inicio de la operación (día 0) y la campaña II (día 1460).

Tabla 6-17: Resumen de los resultados de los diferentes balances de MP en las distintas unidades de tratamiento.

	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb	As
Purga+Acumulado UASB (%INF.UASB)	43,1	7,0	56,2	24,3	22,6	32,9	7,4	45,8	32,8
Acumulado FHS (% INF.UASB)	17,65	5,02	45,92	16,25	9,83	11,52	0,43	22,99	16,95
Acumulado FHSS (% INF.UASB)	1,43	2,22	37,70	5,60	1,10	3,07	0,25	3,49	6,47
Purga y Acumulación total (% INF.UASB)	62,18	14,24	139,82	46,15	33,53	47,48	8,08	72,28	56,22
Efluente final (% INF.UASB)	4,4	108,9	20,7	41,8	7,4	12,6	3,9	9,6	98,1
Recuperación + Efluente (%INFL.UASB)	66,6	123,1	160,5	87,9	40,9	60,1	12,0	81,9	154,3
Pérdidas totales (% INF.UASB)	33,5	-23,2	-60,5	12,1	59,1	39,9	88,0	18,1	-54,3

El principal destino de los metales pesados eliminados del agua residual es el lodo generado en el digestor UASB, seguido de los sedimentos del humedal FHS, y finalmente de los sedimentos del humedal FHSS. Esta secuencia sigue la disposición de las unidades en la planta de tratamiento. Al final de la campaña II el sistema mantiene una elevada capacidad de eliminación de la mayoría de los metales, lo que se

considera concordante con el hecho de que la última unidad todavía presentaba una baja concentración y acumulación sedimentos y metales. En la campaña III, de acuerdo con la Tabla 6-13, se incrementó la cantidad de sólidos en la purga y en los sedimentos de los humedales FHS y FHSS, lo que explica que tras 4 años de operación el sistema siga presentando una elevada capacidad de eliminación de metales, probablemente por acumulación en el lodo y en los sedimentos.

Los metales que presenta una menor acumulación en los lodos y sedimentos son el Mn y el Sn. Esto se debe en el caso del Mn a una baja capacidad de eliminación de la línea de aguas, siendo de hecho la concentración efluente ligeramente superior a la concentración influente. En el caso del Sn, por el contrario, la eliminación de la línea de aguas es elevada, pero el destino de la mayoría no se identifica en los lodos y sedimentos (es posible que parte haya pasado a las plantas, aunque no se realizó ningún análisis de MP a las plantas).

Esta pérdida de Sn tiene lugar fundamentalmente en el digestor UASB y en el humedal FHS (figura 6-16). Los datos de concentración en la purga del UASB y sólidos acumulados en el humedal FHS se reducen drásticamente desde la campaña I a la II y III, lo que sugiere o bien anomalías analíticas o modificaciones en los mecanismos de acumulación de este metal. Algo similar ocurre con la Ag, si bien las concentraciones en la línea de aguas no permiten elaborar balances. Sin embargo, aunque las concentraciones en lodos acumulados en la fase II fuesen tan elevadas como en la I, las pérdidas o destinos no identificados seguirán superando más del 50% del Sn, por lo que estas dudas analíticas no parecen ser determinantes.

También las pérdidas en el digestor UASB son importantes, como ya se dijo arriba, para el Cu, Zn y Cr. Las pérdidas de estos metales en el digestor UASB no se pueden explicar a no ser por importantes variaciones estacionales o incluso de un día para otro en las características del influente y del lodo generado. Aunque se analizaron 16 muestras en el influente y efluente de cada unidad, la Tabla 6-10 muestra que los coeficientes de variación se sitúan en el rango del 20-89% (22-109% si consideramos las 16 muestras individualizadas) para el influente al digestor UASB, y en valores similares para los

restantes puntos de la instalación. Por tanto, estos valores de recuperación global entran dentro de los rangos estadísticos derivados de los datos de partida.

Tres metales presentan ganancias globales netas: el Mn (23%), el As (54%) y el Fe (61%). Estas ganancias tienen lugar en los dos humedales y son especialmente elevadas en el caso del Fe en el humedal FHSS y del As en ambos humedales. La principal explicación para estas ganancias podría estar relacionada con las contribuciones de medio granular de relleno de los humedales, en el caso de que pudieran lixiviar cantidades importantes de estos metales. Este aspecto no fue determinado en el presente estudio. Las pérdidas son mayores en el caso del Fe en la campaña I, lo que estaría en esta línea, pero similares en el caso de los otros dos metales. Sin embargo, la variación estadística de los datos de entrada y salida podría ser también causa suficiente, como en el caso de las pérdidas referidas en el párrafo anterior.

Se podría también considerar un funcionamiento variable en el tiempo de los procesos de eliminación y retención de metales pesados en los humedales construidos. La primera campaña de análisis se realizó al cabo de 2,7 años de operación. Podría suceder que inicialmente, con muy bajo contenido de sedimentos (materia orgánica e inorgánica) en los humedales, algunos metales sufrieran una baja retención, por lo que no se acumularían en los sedimentos, lo que resultaría en una pérdida de los mismos. Sin embargo, una pérdida elevada en los humedales sólo afecta al Ni, por lo que no parece un factor importante. Además, una parte importante de los metales se retienen adheridos a los SST del influente, y la retención de estos fue elevada a partir de los dos primeros meses de la puesta en marcha.

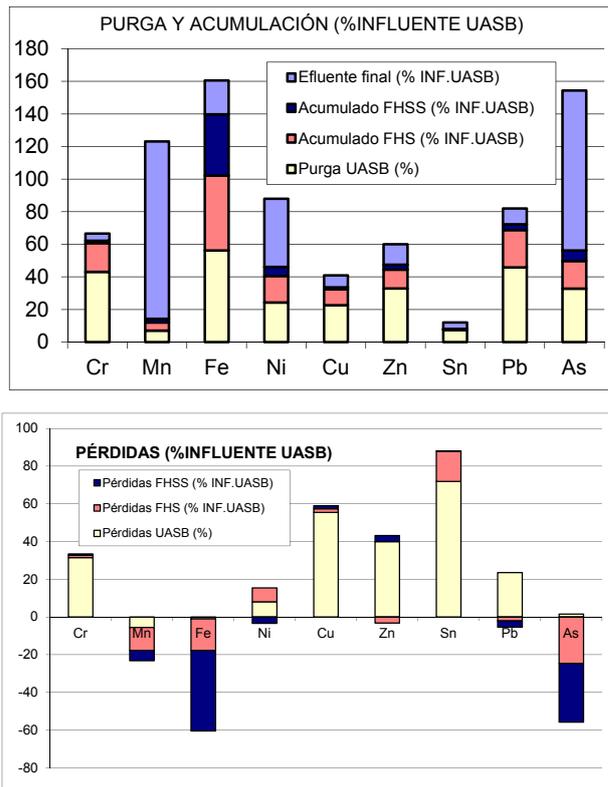


Figura 6-16: Porcentajes de recuperación y pérdidas de MP en cada una de las unidades con respecto al influente al sistema global (pérdidas negativas significan ganancias).

6.4 Conclusiones

El sistema híbrido UASB-HC que trató aguas residuales domésticas mostró una eliminación de MP más elevada que la indicada en algunos estudios anteriores. Este comportamiento se atribuyó a las condiciones de mayor reducción del potencial redox en las unidades del sistema UASB-HC debido a los procesos anaerobios acaecidos en el reactor UASB y a la aplicación de una alta VCOS en las unidades de humedales. Se encontraron altas eficacias de eliminación para algunos metales según el siguiente orden: 94%>Sn>Cr>Cu>Pb>Zn>Fe>63%. Se registraron eficacias medias de eliminación para el Ni (49%), Hg (42%) y Ag (40%), aunque los porcentajes para el Hg y la Ag podrían estar subestimadas por la aparición de varios valores del efluente por debajo del límite de detección. Finalmente, el Mn y el As mostraron porcentajes de eliminación negativos aunque sólo el Mn disuelto mostró diferencias significativas entre la concentración influente y efluente.

Las eficacias de eliminación de los MP totales fueron muy similares en el reactor UASB y en el humedal FHS, cuando se expresaron respecto a la base del influente frente a la unidad de tratamiento respectiva y fueron claramente menores (incluso negativas) en la unidad FHSS. Se observó una correlación entre el porcentaje de eliminación y la concentración influente para la mayoría de los MP en el digestor UASB pero no así en las unidades FHS y FHSS. La eliminación de MP en su forma disuelta tuvo lugar principalmente en el reactor UASB, excepto para el Fe y el Mn. El humedal FHS también contribuyó a la eliminación de formas disueltas de Sn, Cu, Pb y Ni. La eficacia de eliminación del Sn, Cr, Cu, Zn y Ni se mantuvo a lo largo del periodo de operación (de 2,7 a 4,8 años) mientras que se observó un decrecimiento para el Pb, Fe, As y Mn.

Siguiendo el camino del tratamiento, el lodo del UASB actuó como el principal sumidero de la mayoría de MP, seguido de la acumulación en el humedal FHS. El balance global de masas para la suma de Sn, Cr, Cu, Zn y Fe resultó en la siguiente distribución como porcentaje de la masa influente respecto del sistema global: lodo UASB (34,7%), sólidos del FHS (18,1%), sólidos del FHSS (7,8%) y efluente final (9,8%), lo que indica una pérdida total del 29,7% para estos metales. El Zn, Cu y Cr mostraron concentraciones mayores que los fertilizantes orgánicos estándar para agricultura en el lodo del UASB y en los sólidos del humedal FHS.

6.5 Bibliografía

- Álvarez, J.A., Armstrong, E., Gómez, M., Soto, M., (2008a). Anaerobic treatment of low strength municipal wastewater by a two-stage pilot plant under psychrophilic conditions. *Bioresource Technology* 99 (15), 7051–7062.
- Álvarez, J.A., Ruíz, I., Soto, M., (2008b). Anaerobic digesters as a pretreatment for constructed wetlands. *Ecological Engineering* 33, 54–67.
- Arroyo, P., Ansola, G. de Luis, E. (2010). Effectiveness of a Full-Scale Constructed Wetland for the Removal of Metals from Domestic Wastewater. *Water Air Soil Pollution* 210, 473–481.
- Barros, P., Ruiz, I., Soto, M., (2008). Performance of an anaerobic digester–wetland system for a small community. *Ecological Engineering* 33, 142–149.

- Calijuri, M.L., da Fonseca Santiago, A., Fernandes Moreira Neto, R., de Castro Carvalho, I. (2010). Evaluation of the Ability of a Natural Wetland to Remove Heavy Metals Generated by Runways and Other Paved Areas from an Airport Complex in Brazil. *Water Air Soil Pollution*, DOI 10,1007/s11270-010-0709-1.
- Cheng, S., Grosse, W., Karrenbrock, F., & Thoennesen, M. (2002). Efficiency of constructed wetlands in decontamination of water polluted by heavy metals. *Ecological Engineering*, 18(3), 317–325.
- Cooper, D.C., Picardal, E.F., Coby, A.J. (2006). Interaction between microbial iron reduction and metal geochemistry: effect of redox cycling on transition, metal speciation in iron bearing sediments. *Environmental Science and Technology* 40, 1884–1891.
- DeLaune, R.D., Patrick, W.H. Jr, Guo, T. (1998). The redox-pH chemistry of chromium in water and sediment. In: Allen HE, Garrison AW, Luther GW (eds) *Metals in surface waters*. Sleeping Bear Press Inc., Chelsea, pp 241–255.
- De Volder, P.S., Brown, S.L., Hesterberg, D., Pandya, K. (2003). Metal bioavailability and speciation in a wetland tailings repository amended with biosolids compost, wood ash and sulfate. *Journal of Environmental Quality* 32, 851–864.
- Directiva (86/278/CEE) de 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 depuradoras en agricultura.
- Foresti, E., (2001). Perspectives on anaerobic treatment in developing countries. *Water Science and Technology* 44 (8), 141–148.
- García Luque, E., Sáenz, I., Riba, I., DelValls, T.A., Forja, J.M., Gómez Parra, A. (2003). Metales pesados en el estuario del Guadalquivir. *Ciencias marinas* 29, número 004.
- Green, C.H., Heil, D.M., Cardon, G.E., Butters, G.L., Kelly, E.F. (2003). Solubilization of manganese and trace metals in soils affected by acid mine runoff. *Journal of Environmental Quality* 32, 1323–1334.

- Green-Pedersen, H., Jensen, B.T., Pind, N. (1997). Nickel adsorption on MnO_2 , $Fe(OH)_3$, montmorillonite, humic acid and calcite: a comparative study. *Environmental Technology* 18, 807–815.
- Hallberg, K. B., Johnson, D. B. (2005). Microbiology of a wetland ecosystem constructed to remediate mine drainage from a heavy metal mine. *The Science of the Total Environment* 338(1–2), 53–66.
- Henze, M., Harremoës, P., Jansens, J. Arvin, E. (2002). *Wastewater treatment*. Springer-Verlag, NewYork.
- Jacobson, M.E. (1994). Chemical and biological mobilization of Fe(III) in marsh sediments. *Biogeochemistry* 25, 41–60.
- Khalid, R.A., Patrick, W.H. Jr, Gambrell, R.P. (1978). Effect of dissolved oxygen on chemical transformations of heavy metals, phosphorus, and nitrogen in an estuarine sediment. *Estuarine and Coastal Marine Science* 6, 21–35.
- Khan, S., Ahmad, I., Shah, T., Rehman, S., Khaliq, A. (2009). Use of constructed wetland for the removal of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Environmental Management*, 90, 3451 – 3457.
- Koretsky, C.M., Cuellar, A., Haveman, M., Beuving, L., Shattuck, T., Wagner, M. (2008). Influence of *Spartina* and *Juncus* on saltmarsh sediments. II. Trace element geochemistry. *Chemical Geology* 255, 100–113.
- Kosolapov, D.B., Kuschik, P., Vainshtein, M.B., Vatsourina, A.V., Wiessner, A., Kästner, M., Müller, R.A. (2004). Microbial processes of heavy metal removal from carbon-deficient effluents in constructed wetlands. *Engineering in Life Sciences* 4, 403–411.
- Krauskopf, K.B. (1956). Separation of manganese from iron in sedimentary processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 12, 61–84.

- Kröpfelová, L., Vymazal, J., Svehla, J., & Stíhová, J. (2009). Removal of trace elements in three horizontal sub-surface flow constructed wetlands in the Czech Republic. *Environmental Pollution*, 157(4), 1186–1194.
- Laanbroek, H.J. (1990). Bacterial cycling of minerals that affect plant growth in waterlogged soils: a review. *Aquatic Botany* 38, 109–125.
- Ligero Martínez-Risco, P. (2001). Hidrólise e granulación no tratamento anaerobio de augas residuais urbanas. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de A Coruña, A Coruña, España.
- Lesage, E., Rousseau, D.P.L., Meers, E., Tack, F.M.G., De Pauw, N. (2007). Accumulation of metals in a horizontal subsurface flow constructed wetland treating domestic wastewater in Flanders, Belgium. *Science of the Total Environment* 380, 102–115.
- Ley 9/2010, de 4 de noviembre, de Aguas de Galicia.
- Lovley, D.R. (1995). Microbial reduction of iron, manganese, and other metals. *Advances in Agronomy* 54, 175–231.
- Mansfeldt, T. (2004). Redox potential of bulk soil and soil solution concentration of nitrate, manganese, iron, and sulfate in two Gleysols. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 167, 7–16.
- Real Decreto 1310/1990 por el que se regula la utilización de los lodos de depuradora en el sector agrario.
- Real Decreto 824/2005, de 8 de julio, sobre Productos Fertilizantes.
- Real Decreto 849/86 por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico de la Ley de aguas.
- Ruiz, I., Álvarez, J., Díaz, M.A., Serrano, L., Soto, M. (2008). Municipal wastewater treatment in an anaerobic digester-constructed wetland system. *Environmental Technology* 29 (11), 1249–1256.

- Singer, P.C., Stumm, W. (1970). Acid mine drainage—the rate limiting step. *Science* 167, 1121–1123.
- Stumm, W., Morgan, J.J. (1981). *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, 2nd edn. Wiley-Interscience, New York.
- Vázquez, M.A., de la Varga, D., Plana, R. y Soto, M., (2011). La combinación de sistemas de compostaje y humedales artificiales para el tratamiento de purines de cerdo. Ribadeo.
- Vymazal, J. Jaroslav, S., Kröpfelová, L., Nemcová, J., Suchy, V.,. (2010). Heavy metals in sediments from constructed wetlands treating municipal wastewater. *Biogeochemistry* 101, 335–356.
- Vymazal, J., & Krása, P. (2003). Distribution of Mn, Al, Cu and Zn in a constructed wetland receiving municipal sewage. *Water Science and Technology*, 46(5), 299–305.
- Walker, D. J., & Hurl, S. (2002). The reduction of heavy metals in a stormwater wetland. *Ecological Engineering*, 18(4), 407–414.
- Wantong, S., Weihong, J., Feng, Y., Yue, L., Yimin, W., Yingmei, Z. (2010). The function of constructed wetland in reducing the risk of heavy metals on human Health. *Environmental Monitoring and Assessment*. DOI 10,1007/s10661-010-1847-z.
- Yao, Z., Gao, P. (2007). Heavy metal research in lacustrine sediment: a review. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology* 25, 444–454.
- Ye, Z. H., Whiting, S. N., Lin, Z. Q., Lytle, C. M., Qian, J. H., & Terry, N. (2001). Removal and distribution of iron, manganese, cobalt, and nickel within a Pennsylvania constructed wetland treating coal combustion by-product leachate. *Journal of Environmental Quality*, 30(4), 1464–1473.

CAPÍTULO 7

Emisiones de gases de efecto invernadero

7 EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO

Resumen

El objetivo de esta parte del estudio fue determinar las emisiones de gases de efecto invernadero (dióxido de carbono, metano y óxido nitroso) de los humedales construidos (HC) que trataron aguas residuales urbanas y estudiar la influencia de las condiciones operacionales y de diseño en las emisiones de gases. El primer objetivo fue la definición y actualización de una metodología experimental para determinar las emisiones de gases en humedales construidos. Se utilizó el método de la cámara cerrada con superficies de muestreo de 1.810 cm^2 . Para este sistema se ha determinado la variabilidad debida a la posición en la sección transversal del humedal, la elección de emplazamientos con o sin planta, y el periodo recomendado de medida.

Las emisiones globales de una planta piloto de humedales híbrida tratando aguas urbanas (flujo superficial y subsuperficial horizontal) osciló entre 96 y 966 $\text{mg CH}_4/\text{m}^2\cdot\text{d}$, dependiendo de varios factores como el tiempo de operación, la estación del año y la posición en el sistema. Las emisiones de metano se incrementaron desde los $267\pm 188 \text{ mg CH}_4/\text{m}^2\cdot\text{d}$ en el segundo año de operación, hasta los $543\pm 161 \text{ mg CH}_4/\text{m}^2\cdot\text{d}$ a los 5 años de operación. Las emisiones de metano se correlacionan con la edad del humedal y la estación del año, siendo máximas en primavera y decrecientes en la secuencia primavera-verano-otoño-invierno. Las emisiones globales medias de dióxido de carbono se situaron en el rango de $3.500\text{-}5.800 \text{ mg CO}_2/\text{m}^2\cdot\text{d}$ a los 5 años de operación, aunque con valores que alcanzaron los $30.000 \text{ mg CO}_2/\text{m}^2\cdot\text{d}$ en una de las campañas. Las emisiones de óxido nitroso estuvieron por debajo del límite de detección de $8 \text{ mg N}_2\text{O}/\text{m}^2\cdot\text{d}$.

7.1 Introducción

Los humedales artificiales pueden emitir cantidades variables de estos gases. Mientras la mineralización de la materia orgánica a CO_2 es el objetivo de los tratamientos de depuración de aguas residuales, las emisiones de CH_4 y N_2O deben ser evitadas por su alto potencial de efecto invernadero. Tanto el CH_4 como el N_2O tienen tiempos de vida de 8 a 120 años, y sus potenciales relativos de calentamiento equivalen a 23 y 296

veces el del CO₂ en un horizonte de 100 años, respectivamente. La emisión neta de gases es la diferencia entre la producción de gas y las tasas de consumo que dependen de los parámetros de diseño y operación de los humedales artificiales. En la bibliografía consultada (tabla 7-1), las emisiones oscilan entre -208 y 36.792 mg CH₄/m²·d (Pei-Dong *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2008), aunque los valores más usuales van desde 0 a 2.000 mg CH₄/m²·d. Los factores más significativos que afectan a las emisiones de gases son la carga superficial, la posición longitudinal en el humedal en la dirección de flujo y la estación del año. No se dispone de mucha información sobre emisiones de CO₂ y N₂O.

Desde un punto de vista muy simplificado, podemos afirmar que un humedal construido de flujo horizontal combina un medio anaerobio, situado mayormente en la parte honda del humedal, y un medio aerobio en las proximidades de la superficie del agua o en el contorno de las raíces de las plantas. Dos factores principales, como son la velocidad de carga orgánica (variable operacional) y la profundidad de la lámina de agua (variable de diseño o constructiva) determinan de forma principal el papel relativo de estos dos tipos de ambientes y por tanto los principales mecanismos de eliminación (García *et al.*, 2004) y la eficiencia depuradora del humedal. Determinan también la importancia relativa del medio anaerobio y podrían influir en la generación y emisión de metano.

Mander *et al.* (2014) encontraron que las emisiones de CO₂ son significativamente menores en humedales de flujo libre o superficial (FHS) que en los humedales de flujo subsuperficial (valores medios de 2.208 y 4.440 mg CO₂/m²·d, respectivamente). En los humedales de flujo vertical, las emisiones de metano fueron significativamente menores que en los de flujo horizontal subsuperficial y superficial (valores medios de 97, 178, y 142 mg CH₄/m²·d, respectivamente). No se encontraron diferencias significativas en las emisiones de N₂O en varios tipos de humedales artificiales (valores medios para FHS, FV y FHSS: 2,2, 2,9 y 3,1 mg N₂O/m²·d, respectivamente). Por último, indican que los sistemas híbridos de humedales (combinaciones de FV, FHSS y FHS) son beneficiosos desde el punto de vista tanto de la purificación del agua como de la minimización de los gases de efecto invernadero.

Según Mander *et al.* (2014), el mayor valor de factor de emisión (EF) para el metano ($(\text{CH}_4\text{-C}/\text{TOC}_{\text{influyente}}) \cdot 100$) se encontró para los humedales FHS (media 18%), seguido de los humedales FHSS (3,8%) y humedales FV (1,28%). Los valores medios para el EF de N_2O ($(\text{N}_2\text{O-N}/\text{TN}_{\text{influyente}}) \cdot 100$) diferían significativamente en los tres tipos de humedales construidos: 0,34% para los FHSS, 0,11% para los FHS, y 0,018% para los FV.

Así mismo, Mander *et al.* (2014) encontraron una correlación significativa entre el carbono orgánico total de entrada (TOC_{in}) y las emisiones de metano, y entre el nitrógeno total de entrada (TN_{in}) y las emisiones de N_2O para todos los tipos de humedales estudiados.

Tabla 7-1: Emisiones desde humedales que tratan aguas residuales.

Reference	Emisiones de CH_4 , $\text{mgCH}_4/\text{m}^2\text{-d}$	Agua residual a tratar	Tipo de humedal	Carga orgánica, g $\text{DBO}/\text{m}^2\text{-d}$
Brix (1990)	304	ARU	FHSS tipo suelo	3,7
Tanner <i>et al.</i> (1997)	225 (48 a 480)	Efluente explotación láctea	FHSS	2,5 a 4,2
Gui <i>et al.</i> , 2000 ^a	0 a 35	ARU	HC tipo mareal	n.d.
Pei-Dong <i>et al.</i> , 2002	5.520 (0 a 36.792)	ARU + industrial	FHS	12
Mander <i>et al.</i> (2003)	0,048 a 2.800		FHSS	0,95 ^b
Johansson <i>et al.</i> , 2004	141 (-375 a 1.739)	ARU, efluente secundario	FHS piloto	<3,6 ^c
Teiter & Mander, 2005	0,6 a 526	Efluente hospital	(HSSF)	n.d.
Teiter & Mander, 2005	0,4 a 346	ARU bruta	(VF+HSSF+HSF)	1,8
Teiter & Mander, 2005	0,72 a 2.332	Efluente hospital	FHSS	22,2
García <i>et al.</i> , 2006	15,04 a 41,6	ARU, efluente primario	HSSF	5,4 a 10,8
Sovik & Klove, 2007	-1,2 a 1.900	Agua urbana tratada químicamente	FHS	n.d.
Liikanen <i>et al.</i> , 2006	140 (34 a 305) en 1992 400 (180 a 550) en 2002	Desagüe de minas de turba	FHS+HSSF	n.d.
Inamori <i>et al.</i> , 2007	0 a 1632	ARU artificial	Celdas piloto	n.d.
Gui <i>et al.</i> , 2007	20,8 a 104,3	Agua bruta urbana	FHS, HSSF VF piloto	4,47 a 15,21
Wang <i>et al.</i> , 2008	-208 a 16.757	ARU artificial	HSSF piloto	2,1 a 4,2
Chiemchaisri <i>et al.</i> , 2009	79 a 712	Lixiviado vertederos RU	HSSF	1,7 a 90
Maltais-Landry <i>et al.</i> , 2009	20 a 120	Efluente piscifactoría	HSSF aireados piloto	n.d.
Pangala <i>et al.</i> , 2010	48 a 768	Escorrentía de granja	FHS	n.d.
Wang <i>et al.</i> , 2013	0 a 5.983	AR doméstica	VF piloto	80-200 ^d
Yang <i>et al.</i> , 2012	33 a 69	AR sintética urbana	VF piloto	21,9 a 101,4
Uggetti <i>et al.</i> , 2012	10 a 5.400	Fangos	Humedal tratamiento fangos	20 ^e

Reference	Emisiones de CH ₄ , mgCH ₄ /m ² ·d	Agua residual a tratar	Tipo de humedal	Carga orgánica, g DBO/m ² ·d
Stefanik & Mitsch 2013	259,2 a 360	Laguna artificial	Humedal natural	--
de Klein & van der Werf 2013	187,2 a 588	Agua de ciénaga	Humedal superficial	n.d.

^a Referido por Johansson et al (2004). ^b Basado en DBO₇, ^c Estimado por nosotros, suponiendo DBO influente < 25 mg/l (efluente secundario). ^d mgDQO/L. ^e kgTS/m²·año. n.d: No disponible.

Además de establecer la magnitud de las emisiones en cada caso particular, los estudios referidos permiten tirar algunas conclusiones y consideraciones provisionales, como son las siguientes:

- ✿ En un humedal, el sustrato orgánico presenta un determinado perfil a lo largo del mismo (por lo general, su concentración decrece fuertemente desde la entrada a la salida), por lo que el lugar concreto o posición dentro del humedal en el que se realizan las determinaciones también influirán en los resultados.
- ✿ Los diferentes estudios disponibles concuerdan en la variabilidad espacial de las mediciones obtenidas (Tanner *et al.*, 1997; Mander *et al.*, 2003; Johansson *et al.*, 2004), siendo por lo general mayores las emisiones al comienzo del humedal (zona de cabecera) e inferiores al final (cerca del punto efluente).
- ✿ En humedales naturales se tiene observado que la difusión y ebullición de gases desde los sedimentos del humedal muestra una velocidad constante a lo largo del día (Brix, 1990; Tanner *et al.*, 1997), y este hecho fue también comprobado en estudios preliminares en humedales artificiales FHSS (García *et al.*, 2007).
- ✿ Contrariamente a lo que ocurre a corto plazo, a lo largo del año se observan grandes variaciones estacionales, con valores de emisión mínimos en invierno y máximos en verano (Tanner *et al.*, 1997; Mander *et al.*, 2003; Johansson *et al.*, 2004).
- ✿ Stefanik & Mitsch (2013) encontraron que la profundidad del agua y la temperatura del suelo producían diferencias significativas en las emisiones de metano. De Klein y van der Werf (2013) demostraron que las emisiones mostraban una clara relación con la temperatura y la densidad de la vegetación,

probando que las emisiones aumentan al aumentar el número de plantas y la temperatura.

- 🌿 Kadlec y Knight (1996) y Mander *et al.* (2014) indicaron que las emisiones aumentan con la velocidad de carga.

El medio del humedal (grava o sustrato filtrante, rizosfera, materiales orgánicos acumulados) presenta una importante variabilidad espacial cuando se observa a pequeña escala (de hasta varias decenas de centímetros), por lo que deben captarse las emisiones de un área mínima de humedal para que los resultados sean representativos. Según se puede contrastar en la bibliografía, las cámaras empleadas presentan superficies de captación que van desde los 80 cm² hasta los 2.000 cm².

7.1.1. Objetivo

Con objeto de valorar la incidencia de los humedales construidos para el tratamiento de aguas residuales en la emisión de gases de con efecto invernadero, se diseñó un ensayo para captar los gases emitidos desde el humedal y cuantificarlos. Las primeras pruebas se realizaron en los humedales de la planta experimental de A Silvouta, centrándose en la medida de la emisión de metano. En este trabajo se evalúan diferentes aspectos de la metodología aplicada y se determina la influencia de las variables operativas en las emisiones de dos unidades FHS y FHSS en serie que tratan un efluente residual urbano pretratado en un digestor anaerobio.

7.2 Materiales y métodos

7.2.1 Descripción de la planta

La planta está situada en las instalaciones de la depuradora municipal de Santiago de Compostela. La figura 7-1 muestra un esquema de la planta. El reactor UASB, con un volumen nominal de 25,5 m³, fue alimentado con agua residual urbana después del desarenado y desengrasado. Sólo una parte del efluente del UASB fue descargado a los humedales (dos humedales en serie) porque el caudal era muy elevado. El primer humedal era de flujo superficial (FHS), y el segundo era de flujo subsuperficial (FHSS). Las dimensiones fueron de 7,5 m x 10 m para el primer humedal FHS y 10 m x 7,5 m para el humedal FHSS (ancho y largo respectivamente). Ambos humedales tienen una

superficie de 75 m² y una profundidad de la lámina de agua de 0,5 m, mientras que las profundidades de la grava fueron de 0,3 m para el HC FHS (con una capa de agua de 20 cm sobre la superficie de la grava) y 0,5 m para el HC FHSS. Los humedales fueron plantados con juncos (*Juncus effusus*) con una densidad de 2 plantas m⁻². Se pueden encontrar más detalles de la planta experimental en el capítulo 2 de materiales y métodos.

Las campanas de medición de gases se localizaron, de forma general, en dos posiciones en cada humedal: dos campanas situadas cerca de la entrada de agua (cuatro campanas en algunas de las campañas) y dos campanas situadas cerca de la salida del agua. En función de la posición de las campanas y la emisión media registrada en cada posición, la emisión total de gases en el sistema se obtiene mediante la siguiente ecuación de ponderación (en g/m²·d):

$$\text{Emisión FHS + FHSS} = 0,2 \cdot \text{FHS1} + 0,3 \cdot \text{FHS2} + 0,2 \cdot \text{FHSS1} + 0,3 \cdot \text{FHSS2} \quad \text{Ecuación 7-1}$$

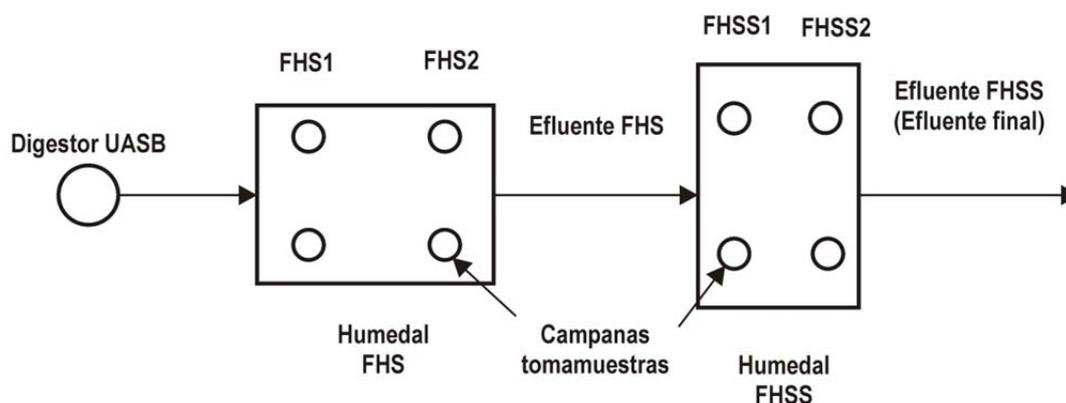


Figura 7-1: Esquema de la planta depuradora y la colocación de las campanas de captación de gases de efecto invernadero. La posición FHS1 indica que la campana está situada en el humedal de flujo superficial FHS, cerca de la entrada y FHS2 cerca de la salida. La posición FHSS1 indica que la campana se situó en el humedal de flujo subsuperficial FHSS cerca de la entrada y FHSS2 cerca de la salida.

7.2.2 Equipo de captación y muestreo

Para recoger los gases emitidos desde el humedal y poder medir las tasas de emisión, se utilizaron campanas de polietileno de forma tronco-cónica (figura 7-2), situadas en diferentes puntos de la superficie de los humedales, de manera que la atmósfera confinada en el interior de la campana quede aislada de la atmósfera exterior. Este

sistema, del que existen algunas variantes, se conoce como método de las cámaras cerradas (IAEA, 1992). En los humedales de flujo superficial el aislamiento en la base se consigue con la propia agua del humedal, ya que al colocar la campana sobre la superficie de la grava, sus bordes inferiores quedan inundados unos 10 cm. Mientras, en los humedales de flujo subsuperficial es preciso enterrar la campana varios centímetros en la grava (unos 10-12 cm), hasta alcanzar la superficie del agua y dejar los bordes por debajo de esta.

Para estabilizar la campana y asegurar su posición con los bordes sumergidos, se colocaron algunas piedras encima. Además, se colocó una plancha de cartón como parasol, por encima de cada campana, con el objetivo de evitar una insolación excesiva (un incremento elevado de temperatura podría tener efectos negativos sobre las plantas y sobre el mecanismo de confinamiento y medición de la fase gas, y modificaría los procesos de generación y transporte de gases). También se colocaron termómetros en el interior de algunas campanas para medir las temperaturas en el momento de la recogida de las muestras, y registrar las temperaturas máxima y mínima en el tiempo que dura el ensayo.

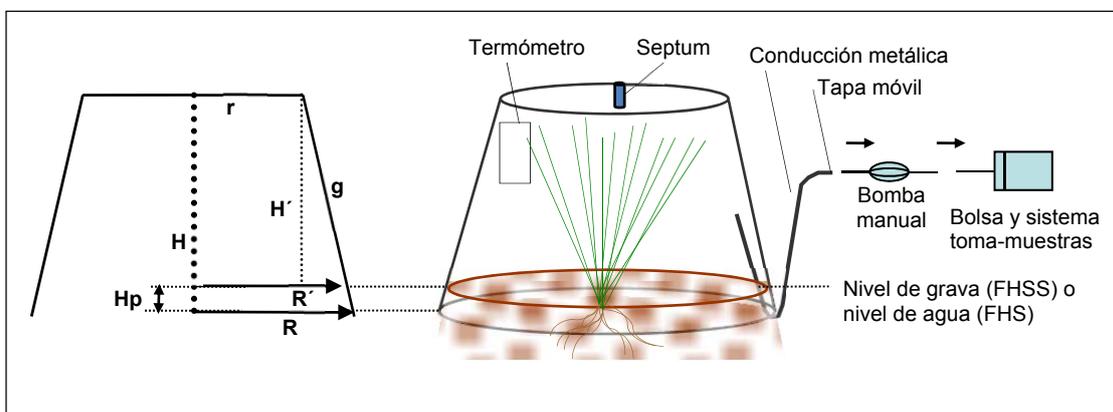


Figura 7-2: Sistema de captación y toma de muestras de las emisiones de gases de efecto invernadero.

Para tomar las muestras de gas, se empleó una conducción metálica que conectada a un toma muestras o bomba manual y el equipo GAV-200 permite recoger el gas en bolsas Tedlar de 100 mL. El extremo interior del tubo se localizaba aproximadamente a una altura media de la campana. Entre medida y medida, esta conducción debe

permanecer cerrada en su extremo exterior. Este método de captación de muestras se utilizó puntualmente al principio del experimento. Posteriormente se optó por agujerear la campana en su parte superior y colocar un septum de goma que cerraba la campana y a través del cual se obtenía la muestra por medio de una jeringuilla y una bolsa Tedlar de 100 mL para su transporte al laboratorio.

7.2.3 Cálculo del volumen de la atmósfera confinada

Para calcular la cantidad de metano o de otro gas producido, es preciso conocer el volumen neto en el interior de la campana, restándole al volumen total el volumen sumergido o enterrado y también el volumen que ocupa la planta, de ser el caso.

En la figura 7-2 se representa un esquema de la sección de la campana y sus dimensiones descriptivas. R representa el radio de la base mayor, r el radio de la base menor, H la altura total de la campana, g la longitud lateral total, y H_p la profundidad del agua (en el humedal superficial) o la profundidad de agua a la que se entierra la campana (en el humedal subsuperficial).

El volumen neto de la atmósfera confinada (V_g) viene dado por la siguiente ecuación:

$$V = \left(\frac{\pi}{3}\right) \cdot (H - H_p) \cdot (R'^2 + r^2 + R' \cdot r) - V_p \quad \text{Ecuación 7-2}$$

Donde H, R' y r son las dimensiones de la cámara (ver fig. 7-2), H_p es la altura libre de la cámara después de introducirse en la grava o el agua, y V_p es el volumen que ocupan las plantas dentro de la cámara. Se usaron cámaras con una superficie colectora de 1.810 cm^2 (radio R de 24 cm). Los valores de H_p normalmente oscilan entre 5 y 12 cm en la unidad FHS y entre 9 y 16 cm en la unidad FHSS.

Finalmente hay que determinar el volumen que ocupan las plantas que quedan dentro de la campana, para poder estimar el volumen neto final de fase gas en cada campana. Para hacer el cálculo del volumen de la planta se procede de la siguiente forma: se corta un lote de plantas de tamaño similar a las introducidas en la campana, introduciéndose completamente en un recipiente de volumen total conocido, midiéndose después el volumen de agua que hay que añadir hasta completar el volumen del recipiente, de forma que el volumen de la planta se calcula como la

diferencia entre el volumen del recipiente y el volumen del agua preciso para llenarlo. Puesto que las plantas en los humedales tienen diferentes tamaños, para estimar su volumen se tomaron como referencia una planta grande, una mediana y una pequeña (en el presente caso, nos referimos a matas de junco). Para la planta grande el volumen medido fue de 17,5 L, para la mediana de 12,5 L y para la pequeña de 3,4 L. En la práctica, en función del tipo de planta, se empleó uno de estos valores como corrección del volumen de la campana ocupado por las plantas.

Las campanas utilizadas tenían un volumen total de 100 L y sus dimensiones eran $r=20$ cm, $R= 24$ cm, y altura $g=66$ cm. De esta forma, el volumen neto podía variar entre unos 60 y 80 L. Inicialmente también se utilizó otra campana con un volumen total de 71 L y 43 cm de altura, pero se dejó de utilizar ya que la altura era insuficiente para albergar las plantas.

7.2.4 Cálculo de la tasa de emisión

Para calcular las tasas de emisión, expresadas como $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ producidos de cada gas, se procede de la siguiente manera. Se obtiene el volumen inicial neto de la atmósfera confinada (V_g) y la temperatura inicial. Cada cierto tiempo se obtienen muestras de gas del interior de la campana y se determina su composición ($\% \text{CH}_4$, $\% \text{N}_2\text{O}$ y $\% \text{CO}_2$). A partir de los datos anteriores, y teniendo en cuenta el volumen (v_m) y la masa molar (m_m) (22,4 mL/mmol a 273 K y 16 mg/mmol para el CH_4 y 44 mg/mmol para el CO_2), se obtiene la velocidad de emisión superficial (VES) de cada gas, por ejemplo en $\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$, mediante la siguiente ecuación:

$$VES \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}} \right) = \frac{V_g}{A_R} \cdot \frac{m_m}{v_m} \cdot \frac{273}{(273+T_i)} \cdot \left[\frac{d(\%)/dt}{100} \right] \cdot 24 \cdot 1000 \quad \text{Ecuación 7-3}$$

donde V_g se obtiene de la ecuación 7-1, A_R es la superficie de colección, T_i la temperatura inicial, y $d(\%)/dt$ es el coeficiente o pendiente de la ecuación de regresión lineal del porcentaje de del gas correspondiente frente al tiempo.

Esta ecuación considera que el volumen o masa total de gases en la atmósfera confinada no varía con el tiempo, lo cual se puede considerar correcto para tasas de

emisión reducidas. Por otra parte, el incremento de volumen debido a las emisiones es compensado en parte por el consumo de oxígeno. Dada la dificultad de medir con precisión la variación del volumen confinado en cada momento, se ha optado por realizar el cálculo con esta aproximación.

Por otra parte, la temperatura en el interior de la campana varía durante el período de medición, expandiendo o contrayendo el volumen confinado. Sin embargo, esta variación de la temperatura no afecta a la composición de la mezcla, por lo que no requiere compensación. Lo que si es necesario es garantizar el confinamiento de la atmósfera interior, para evitar la salida o entrada de aire. Esto se consigue mediante una altura de inmersión H_p suficientemente elevada, que evite la salida de gas por la base durante los períodos de expansión por incremento de T.

7.2.5 Límites de detección

Las tasas de emisión mínimas cuantificables dependen de varios factores:

- La relación entre la superficie de captación (S_R) y el volumen de la cámara (V_g neto)
- El método de análisis de la composición de la fase gas: cromatografía de gases con TCD
- El tiempo de acumulación de gases

En función las características de las campanas ($0,181 \text{ m}^2$ y 80 L) y de los valores mínimos de las curvas de calibrado de la cromatografía de gases, las tasas mínimas de emisión para un período de medición de 48 h resultan de 1,4, 4,1 y $18,2 \text{ mg/m}^2\cdot\text{d}$ para CH_4 , N_2O y CO_2 , respectivamente. Estos valores se elevan a medida que reducimos el período de medición, a 2,7 (CH_4), 8,3 (N_2O) y 36,5 (CO_2) $\text{mg/m}^2\cdot\text{d}$ para 24 h de medición, y a 8 (CH_4), 25 (N_2O) y 109 (CO_2) $\text{mg/m}^2\cdot\text{d}$ para 8 h de medición.

7.3 Resultados y discusión

7.3.1 Campañas realizadas y condiciones experimentales

La tabla 7-2 indica las condiciones experimentales aplicadas para las diferentes campañas de medición realizadas a lo largo del tiempo en las dos unidades de la planta piloto de A Silvouta. Las sucesivas campañas para las medidas de las emisiones se llevaron a cabo en mayo, junio y diciembre de 2006 (0,9-1,5 años después de la puesta en marcha de la planta), noviembre-diciembre del 2009, marzo-abril de 2010, octubre de 2010 y abril de 2011 (4,5, 4,8, 5,3 y 5,8 años después de la puesta en marcha, respectivamente). En cada campaña se ha realizado entre 4 y 6 mediciones en cada humedal, sumando 72 mediciones en un total de 7 campañas por unidad. En todas las campañas se realizaron dos mediciones en la zona de entrada y otras dos en la zona de salida de cada unidad. En algunas de las campañas se duplicaron las mediciones en una de las zonas, para disponer de puntos similares de medición con planta y sin planta. Así mismo, en una de las campañas se obtuvieron en dos campanas muestras de gas en tres puntos situados a diferentes alturas dentro de la campana, con el objetivo de indagar posibles efectos de estratificación de la concentración de gases en su interior. Todas las mediciones se han iniciado en horario diurno, entre las 11 y las 14 h. El periodo global de medida varió entre 6 y 176 horas. Como norma general, se obtuvieron 5 o 6 muestras de gas en cada medición. Dependiendo del número de muestras y su distribución temporal, las tasas de emisión superficial pudieron ser obtenidas del periodo global de medida o de un periodo inicial reducido, a efectos de estudio de la influencia de este factor. En la última campaña, se prolongó el período de medida hasta las 176 h, con el objetivo de estudiar tal efecto. Como se ha indicado arriba, la tasa de emisión se obtiene por regresión lineal de la evolución de la concentración de un gas frente al tiempo. En la tabla 7-2 se indica el valor mínimo de los coeficientes de regresión para el caso del metano en cada una de las campañas.

Tabla 7-2: Condiciones experimentales de las campañas de medidas de emisión de gases.

HC	Campana	Fecha	Nº ^a	Periodo de medida (h) ^b	T amb. Media	Campana T _{min}	Campana T _{max}	Planta (si/no)	VCOS ^c (gDBO ₅ /m ² d)	R ^{2d} CH ₄	R ^{2e} CO ₂
FHS	I	25/04/06	4	47 (6)	15,4	nd	nd	si	9,6	>0,99	
FHSS	I	03/05/06	4	46 (24)	13,9	6,4±0,3	33,6±1,3	si		>0,57	
FHS	II	18/07/06	6	24 (6)	21,4	16,2	26,7	si y no	13,0	>0,88	
FHSS	II	19/07/06	6	48 (24)	21,5	15,4	40,9	si y no		>0,94	
FHS	III	14/12/06	6	96 (5, 24)	7	-1,7	28,4	si y no	7,3	>0,99	
FHSS	III	18/12/06	6	48 (24)	6,5	-2,8	19,3	si y no		>0,99	
FHS	IV	18/11/09	4	6,3-7,1	8,8	8,6±1,0	22,4±4,4	si ^f	4,7	>0,97	0,50±0,16
FHSS	IV	17/12/09	4	6,3	5,7	3,7±0,2	6,7±0,3	si ^f		>0,95	0,66±0,40
FHS	V	26/04/10	6	7,5	17,4	8,5	22,5	si y no	3,1	>0,87	0,95±0,06
FHSS	V	23/03/10	6	8,0	11,1	10,3	19,4	si y no		>0,88	0,74±0,30
FHS	VI	26/10/10	6	32,1	11,8	2,8	29,6	si	5,3	>0,80	0,94±0,05
FHSS	VI	13/10/10	6	32,2	15,9	9,4	37,5	si y no		>0,87	0,94±0,06
FHS	VII	06/04/11	4	32 (176)	12,7	19,1	30,9	no	7,1	>0,97	0,87±0,24
FHSS	VII	06/04/11	4	32 (175)	12,7	23,4	35,3	no		>0,96	0,94±0,07

^aNúmero de puntos de medición. ^bEn las campañas de 2006 se indica entre paréntesis los períodos más cortos en los que se puede obtener un dato de emisión, y en las campañas de 2011 se indica un período más largo. ^cVelocidad de carga orgánica superficial para el sistema completo FHS+FHSS como valor medio para el período estacional de medición. ^dCoefficiente de regresión para la variación del porcentaje en metano frente al tiempo. ^eCoefficiente de regresión para la variación del porcentaje en dióxido de carbono frente al tiempo. ^fEstudio de estratificación en 2 campanas de cada unidad.

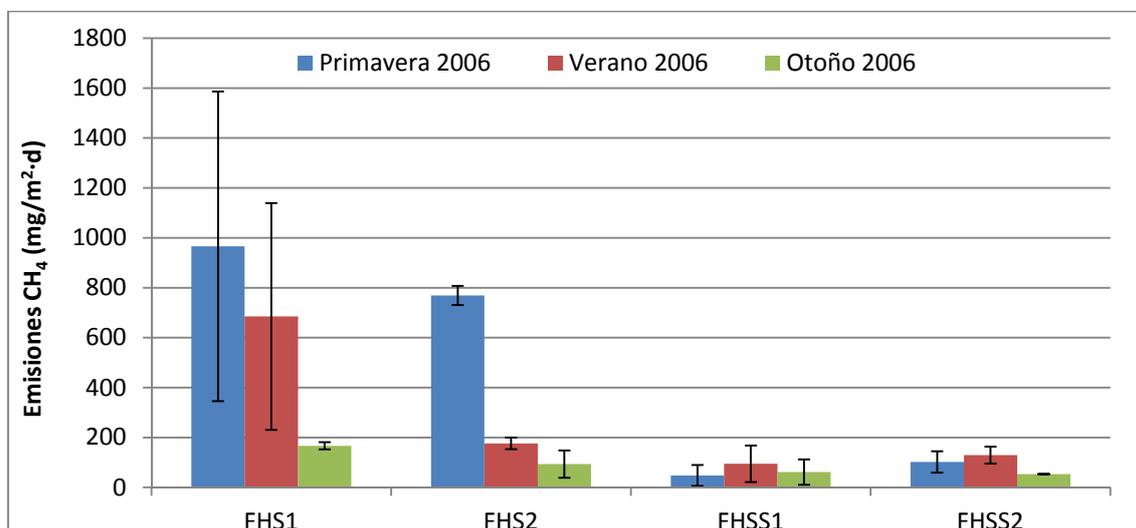
Las emisiones de N₂O estuvieron por debajo del límite de detección, establecido entre 4 y 25 mg N₂O/m²·d según la campaña (2,5 y 16 mg N/m²·d). Por ello no se dispone de datos de emisión para este gas, aparte de que los niveles de emisión fueron inferiores a este rango de valores. Según Mander *et al.* (2014), las emisiones de N₂O se sitúan por debajo de los 10 mg N/m²·d, lo que indica que en el presente caso las emisiones no son mayores que las referidas como esperables en la bibliografía.

Los valores de emisión de CO₂ sólo se registraron para las campañas del período 2 (campañas IV a VII). En dos de las campañas (IV y V) se realizaron mediciones en el periodo corto diurno y en otras dos se hicieron mediciones en un periodo de 24 h o más (VI y VII).

7.3.2 Emisiones de metano

Los resultados globales resumidos para la planta piloto FHS-FHSS tratando aguas residuales domésticas se muestran en la figura 7-3. Durante las campañas llevadas a cabo en 2006 (entre 0,9-1,5 años de operación de la planta), el perfil de emisiones de metano decrecía en la dirección del flujo, desde cerca de la entrada de la primera unidad (FHS1) a cerca de la salida de la segunda unidad (FHSS2) (figura 7-3). Así, en las campañas de 2006 las emisiones se situaron entre 100 y 1.000 mg CH₄/m²·d en FHS, según la posición en el humedal y la estación del año, y por debajo de 100 mg CH₄/m²·d en FHSS, variando poco en el espacio y en el tiempo en esta última unidad. En FHS se registraron las mayores emisiones en primavera, y se fueron reduciendo progresivamente en el verano y en el invierno.

Sin embargo, en el período de 4,5-5,8 años de operación, las emisiones de metano fueron prácticamente similares e independientes de la posición en el humedal. Las emisiones globales también se incrementaron con el tiempo, aunque variaron de estación a estación. En las 4 campañas realizadas en este período, las emisiones se situaron entre 203 y 830 mg CH₄/m²·d en FHS, y entre 334 y 728 mg CH₄/m²·d en FHSS.



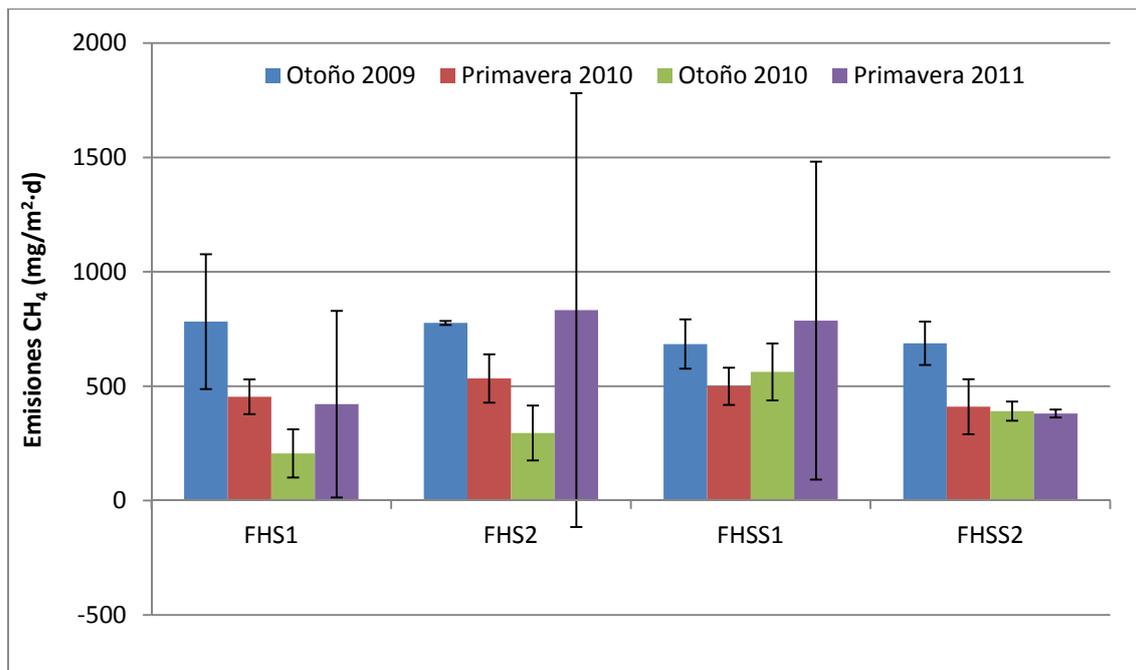


Figura 7-3: Evolución de las emisiones de metano del sistema FHS-FHSS.

Las emisiones de metano se midieron en cada humedal en posiciones transversales, donde las campanas se colocaron por duplicado, como se indicó en la sección de materiales y métodos. Las barras de error en la Figura 7-3 corresponden a la desviación estándar de estos duplicados. Por otra parte, se ha calculado el coeficiente de variación (CV) de los ensayos por duplicado, que osciló entre 0 y 114%, con una media de $40\% \pm 33\%$ ($30\% \pm 28\%$ en las mediciones con plantas y $43\% \pm 43\%$ en las mediciones sin plantas). Estos CV son indicativos tanto de la reproducibilidad del método de medida como de la variabilidad en cuanto a la posición transversal de la campana en el humedal, ya que ambos factores no se pueden dissociar. Los resultados obtenidos indican una baja variabilidad transversal de tasas de emisión y una buena reproducibilidad del método.

Así mismo, en la campaña de 2009, se obtuvieron muestras de gas a tres alturas diferentes, en cuatro de las campanas utilizadas, con el objetivo de comprobar si existía estratificación o no de gases. Las emisiones obtenidas a partir de cada uno de los tres puntos fueron muy similares, presentando CV inferiores al 2,4%, para un rango

de medida de $735-1.015 \text{ mg CH}_4/\text{m}^2\cdot\text{d}$. Por tanto, la presencia de estratificación dentro de las campanas ha sido descartada.

7.3.3 Emisiones globales

Las emisiones globales pueden calcularse asignando porcentajes de áreas de cada humedal a cada una de las posiciones de medida. En función de la colocación de las campanas elegida, se han estimado contribuciones del 20%, 30%, 20% y 30% del área total, para FHS1, FHS2, FHSS1 y FHSS2, respectivamente. Así, las emisiones totales obtenidas (Figura 7-4) resultaron de 464, 248 y 90 $\text{mg CH}_4/\text{m}^2\cdot\text{d}$ en las campañas de primavera, verano e invierno de 2006, respectivamente. En las campañas posteriores se han obtenido valores superiores, sobre todo en la campaña de otoño de 2009, con $732 \text{ mg CH}_4/\text{m}^2\cdot\text{d}$. Globalmente, las emisiones se incrementaron desde los $267\pm 188 \text{ mg CH}_4/\text{m}^2\cdot\text{d}$ en las campañas del año 2006, hasta los $543\pm 161 \text{ mg CH}_4/\text{m}^2\cdot\text{d}$ en las campañas de los años 2009 a 2011 (quinto año de operación).

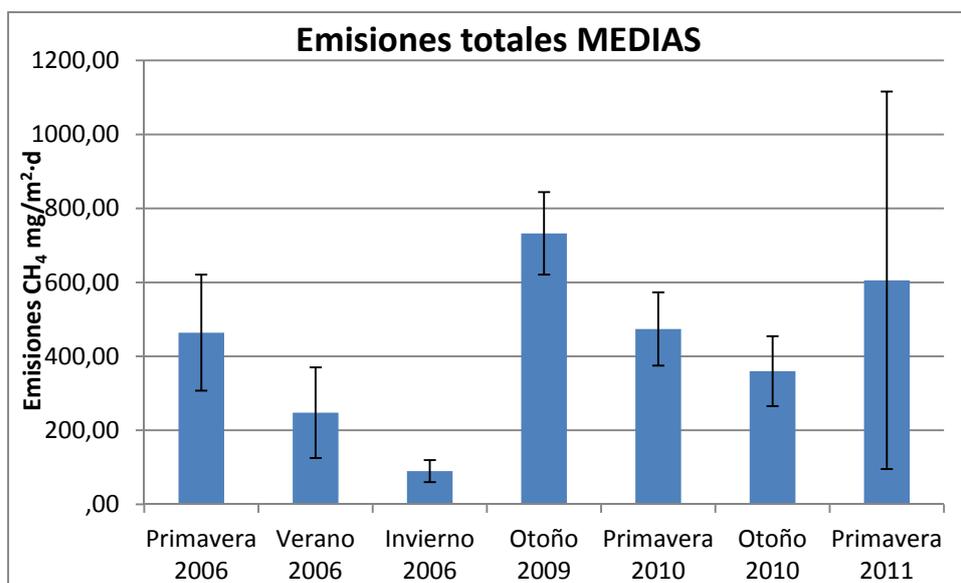


Figura 7-4: Emisiones medias de metano para los dos humedales (FHS y FHSS). Se aplicó un coeficiente de ponderación para cada posición de muestreo: $0,2 \cdot \text{FHS1} + 0,3 \cdot \text{FHS2} + 0,2 \cdot \text{FHSS1} + 0,3 \cdot \text{FHSS2}$.

La temperatura ambiente en el día de inicio de cada campaña de medición ha variado en el rango de 6 a 21 °C, con un valor medio de $13\pm 5 \text{ °C}$ (Tabla 7-2). Globalmente no se obtiene correlación alguna entre las emisiones de metano y la temperatura ($R^2 < 0,16$).

De la misma forma, la velocidad de carga orgánica ha variado de forma amplia, siendo más elevada en las campañas de 2006 ($8,8 \pm 4,7$ g DBO₅/m²·d para el sistema global FHS+FHSS) que en las campañas posteriores ($3,8 \pm 2,2$ g DBO₅/m²·d). Tampoco se observa correlación entre las emisiones globales y la velocidad de carga orgánica ($R^2 < 0,05$). Por otra parte, en el segundo periodo de mediciones se registraron emisiones más elevadas, a pesar de que la VCOS ha sido muy inferior a la del primer periodo. Sin embargo se ha de tener en cuenta que la VCOS media hasta el momento de la campaña IV de emisiones ha sido de 12 g DBO₅/m²·d, habiéndose reducido justo en los meses previos a esa campaña. De esta forma, las elevadas emisiones registradas para la campaña IV (otoño 2009) podrían responder en parte a esa situación de alta carga previa.

El tiempo de operación de los humedales y la cantidad de sólidos acumulados en los sedimentos podría ser la variable que determine en mayor medida las emisiones de metano. Para este humedal se ha obtenido una acumulación de sólidos volátiles de $0,52 \pm 0,11$ kg SSV/m²·año (de la Varga *et al.*, 2013). Ambos parámetros están linealmente relacionados, aunque con pequeñas variaciones estacionales, y ambos constituyen el principal factor individual que se relacionan con las emisiones de metano, aunque de forma débil ($R^2 < 0,36$). La correlación múltiple para diferentes combinaciones de estas variables (tiempo de operación, sólidos acumulados, VCOS y T) no mejora en ningún caso la correlación simple indicada para el tiempo o la concentración de sólidos acumulados.

Sin embargo, los datos experimentales, con la excepción del dato de emisiones obtenido para el otoño de 2009 (IV), sugieren un comportamiento estacional con valores elevados de emisión en primavera que decrecen progresivamente hasta el invierno. Según la tabla 7-2 y la Figura 7-4, se dispone de datos de emisión para primavera (I, V, VII), verano (II) y otoño (III, IV, VI). Excluido el período IV, y asignando los siguientes valores estacionales: 1: primavera, 2: verano, 3: otoño, se procede al análisis de correlación múltiple, encontrándose que los factores tiempo ($p=0,08$) y estación ($p=0,03$) determinan el 89% de la variación en las emisiones ($R^2 = 0,89$, $R^2_{adj} = 0,82$). Cualquier otra combinación de factores reduce la calidad de la correlación.

Esto indica que la edad del humedal (o la acumulación de sólidos orgánicos) junto con la estación del año determinan en gran medida las emisiones registradas. Se puede explicar esto considerando que la estación del año expresa el efecto integrado de la disponibilidad de sustrato orgánico biodegradable y la temperatura. Así, en primavera se daría la mayor acumulación de sustrato debido a la reducción de la actividad durante el otoño y el invierno, al tiempo que se recuperan las temperaturas que permiten aumentar la actividad metanogénica. En el verano e incluso en otoño pueden darse mayores temperaturas, pero se registraría una reducción progresiva del sustrato disponible.

7.3.3.1 Influencia de la presencia de planta en el punto de medición

A gran escala, en sistemas de humedales plantados con *Juncus sp.*, el crecimiento de las plantas tiene lugar en matas. Incluso en áreas que estaban completamente cubiertas por plantas, había lugares con y sin plantas de un tamaño similar o mayor al de las cámaras cerradas que se usaron (sobre 50 cm de diámetro). Así, se comprobó el efecto de la colocación alternativa de las cámaras, con y sin plantas. En términos generales no se encontraron variaciones significativas entre emisiones obtenidas de las campanas con y sin plantas (figura 7-5 $p=0,38$). Así mismo, la media de los coeficientes de variación para cada par de mediciones resultaron muy similares ($26\pm36\%$ con plantas y $24\pm27\%$ sin plantas).

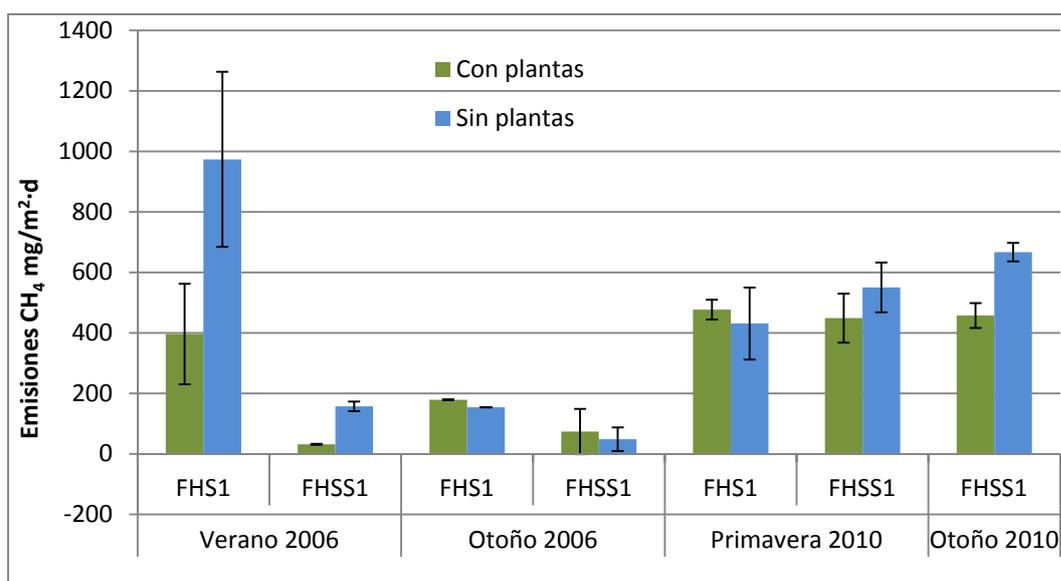


Figura 7-5: Efecto de la presencia de plantas en los puntos de medición de las emisiones.

7.3.3.2 *Período mínimo de medida*

Un aspecto de interés es la definición del período mínimo de medida. En la tabla 7-2 se indicaron los períodos de medición de cada campaña, y las opciones de hacer el cálculo durante un período más corto, en el caso de las campañas de 2006. Mientras el período completo de medición ha variado entre 24 y 96 h, los períodos cortos seleccionados han sido de 5-6 y 24 h, en los que las emisiones se han calculado a partir de 3 o 4 muestras de gas frente al tiempo.

La Figura 7-6 muestra la correlación entre los valores de emisión obtenidos en los períodos cortos y el período completo, correspondientes a un total de 32 mediciones. Del análisis de estas correlaciones, podemos concluir que la medición en períodos reducidos ofrece valores ligeramente superiores a los que se obtienen para rangos de medición más amplios. La diferencia principal se obtiene cuando se mide en período de 5-6 h frente al período completo (1-4 días). Los datos disponibles para estas emisiones se sitúan en general en valores elevados de emisión ($>200 \text{ mg CH}_4/\text{m}^2\cdot\text{d}$), y la correspondiente ecuación de correlación indica que a 5-6 h se obtiene una medida incrementada en $35\text{-}72 \text{ mg CH}_4/\text{m}^2\cdot\text{d}$. La medida a 24 h frente a un tiempo mayor ofrece resultados muy similares, en el rango de $20 \text{ a } 200 \text{ mg CH}_4/\text{m}^2\cdot\text{d}$ a lo que corresponde la correlación de la figura 7-6a, aunque algo mayores, especialmente a medida que las emisiones son menores.

Como conclusión, podemos indicar que el período de medición de 24 horas es suficiente, pudiendo reducirse a 5-6 h cuando las emisiones son elevadas (mayores de unos $250 \text{ mg CH}_4/\text{m}^2\cdot\text{d}$). Al reducir el período de medición, los valores obtenidos son ligeramente superiores. Por otra parte, durante la campaña de 2006, las tasas de emisión fueron chequeadas experimentalmente en función del tiempo, con atención a los sucesivos períodos día-noche. Los resultados indican que no se observaron diferencias día-noche.

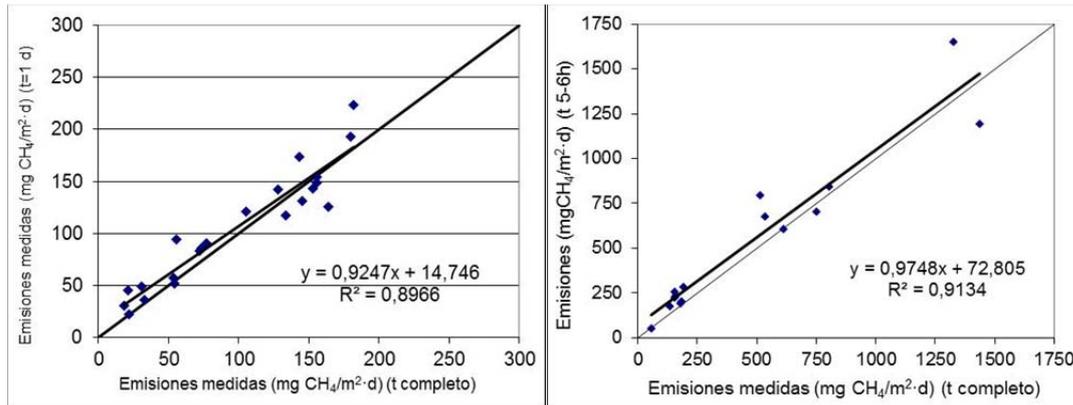


Figura 7-6: Correlaciones entre los datos obtenidos para un período reducido (a: t = 24 h; b: t = 5-6 h) y el período completo de medición.

7.3.3.3 Prolongación del período de medida

En la campaña de abril 2011 para ambos humedales, se tomaron muestras en un período de tiempo similar al de las experiencias anteriores, y suficiente para la estimación de las emisiones, de 32 horas, y a continuación se prolongó el tiempo tomando muestras finales a las 176 horas. De esta forma, se han obtenido los valores de emisión a partir de ambos períodos: 32 h y 176 h. Los resultados se muestran en la figura 7-7 e indican que la prolongación excesiva del tiempo de medida reduce de forma acusada los valores obtenidos. Así, se ha observado que la pendiente de la variación de la concentración de metano en la campana con el tiempo, siendo lineal en el período de 0-32 h, se reduce significativamente a medida que aumenta el tiempo hasta valores de 176 h. Utilizar este largo período reduciría a la mitad los valores de emisión obtenidos.

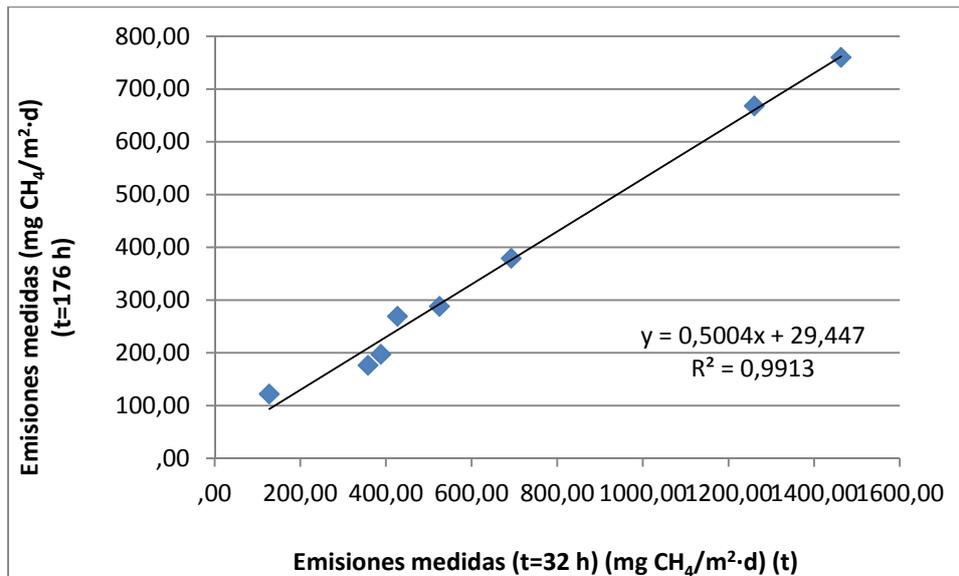


Figura 7-7: Correlaciones entre los datos obtenidos para el período de medición de 32 horas y el período prolongado de 176 h.

7.3.4 Emisiones de CO₂

Según se ha indicado en el apartado de métodos, solo se dispone de los valores de emisión de CO₂ para las campañas del segundo período (campañas IV a VII). Los resultados obtenidos para la emisión de CO₂ en estas campañas (4,5-5,8 años de operación) se presentan en la Figura 7-8. Las emisiones de CO₂ fueron muy similares e independientes de la posición en el humedal ($p=0,70$ para la comparación entre campañas IV, V y VII, y $p=0,89$ para comparación entre posiciones), excepto para la campaña VI en la que se obtuvieron emisiones muy superiores a las de las restantes campañas ($p<0,05$). Las emisiones globales medias se situaron en el rango de 3.500-5.800 mg CO₂/m²-d en las campañas IV, V y VII, mientras alcanzaron los 30.000 mg CO₂/m²-d en la campaña VI, pero sin diferencias significativas entre las unidades FHS y FHSS. El valor de CV de los ensayos por duplicado osciló entre 0 y 118%, con una media de 51%±35%, muy similar a la indicada arriba para el metano.

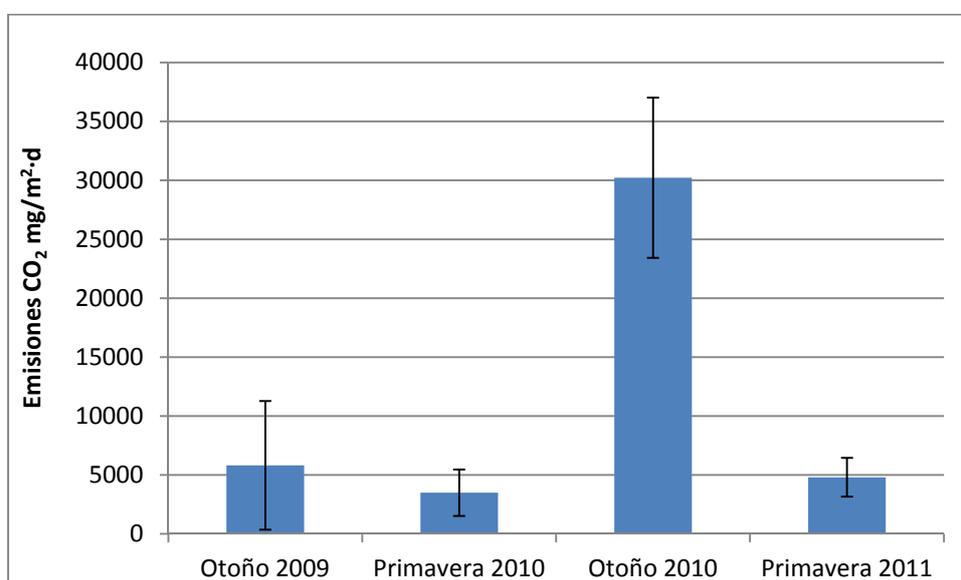
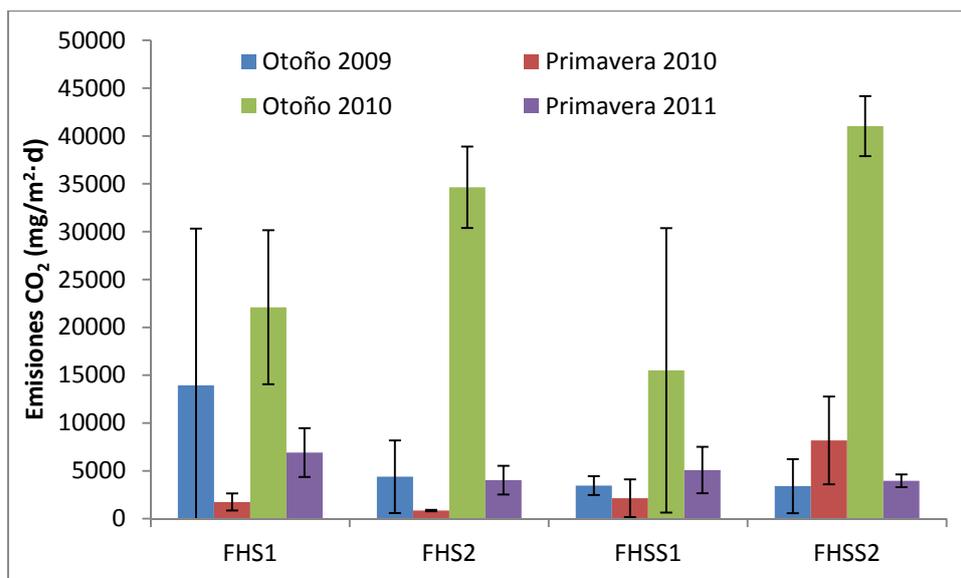


Figura 7-8: Emisiones de CO₂ en las distintas posiciones de los dos humedales FHS y FHSS (arriba) y valores medios (abajo). Las emisiones para las campañas IV y V se obtuvieron durante un periodo diurno de hasta unas 9 h, mientras que para las campañas VI y VII se obtuvieron durante un periodo día-noche de 26 a 32 h.

La presencia de plantas y de luz solar, junto con la temperatura y el estado vegetativo de las plantas pueden influir notablemente las emisiones de CO₂. En presencia de luz solar, las plantas realizan la fotosíntesis durante el día, captando CO₂ de la atmósfera y liberando O₂, lo que contrarrestará las emisiones desde los sedimentos derivadas de la degradación de la materia orgánica. En ausencia de luz solar (periodo nocturno), se realiza el proceso inverso, con lo que aumentan las emisiones de CO₂. Por otra parte, la

temperatura puede afectar fuertemente las emisiones relacionadas con la degradación de la materia orgánica y se ha de tener en cuenta que durante la noche además de la ausencia de luz puede darse una caída de la temperatura. En los siguientes apartados se analiza el efecto de estos factores.

7.3.4.1 Efecto de la presencia de planta sobre las emisiones de CO₂

Debido a la existencia de emplazamientos sin plantas, en algunas campañas se realizaron mediciones con o sin planta dentro de la campana. Los resultados disponibles se muestran en la Figura 7-9. Según estos datos, en la primavera, la presencia de plantas reducía las emisiones, mientras en el otoño las incrementaba, en ambos casos de forma significativa ($p < 0,05$). De esta forma, la presencia de plantas introduce una mayor variabilidad en los valores de emisión obtenidos. Sin embargo, los datos disponibles son demasiado escasos para permitir la obtención de conclusiones sola la influencia de la presencia de plantas. Por otra parte, se sabe que las plantas dan lugar globalmente a la captura y almacenamiento de carbono (en la forma de materia orgánica acumulada en el humedal) por lo que su efecto neto a largo plazo debe ser una reducción de las emisiones.

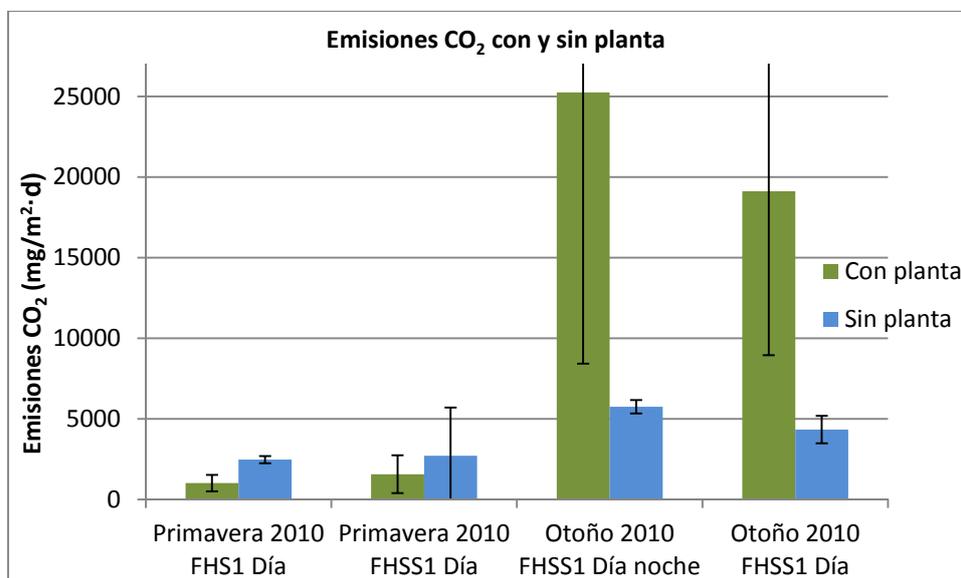


Figura 7-9: Efecto de la presencia de planta sobre las emisiones de CO₂. Se observa que esta comparación se realizó para la campaña V, durante el periodo diurno en la cabecera de ambos humedales (FHS1 y FHSS1), y en la campaña VI, durante el periodo día-noche y durante el periodo diurno en cabecera del humedal FHSS.

7.3.4.2 Efecto del periodo de medición

En las campañas VI y VII se han hecho mediciones durante el periodo diurno y durante un periodo de 24-32 h. En la Figura 7-10 se comparan los resultados obtenidos para estos dos rangos de medición. Para valores inferiores a los 30.000 mg CO₂/m²·d no se observan diferencias significativas (mediciones en el periodo diurno iguales al 98% de las emisiones en el periodo de 24 horas, R²=0,64), mientras que a valores mayores de emisión, estas aumentan más fuertemente durante el período diurno.

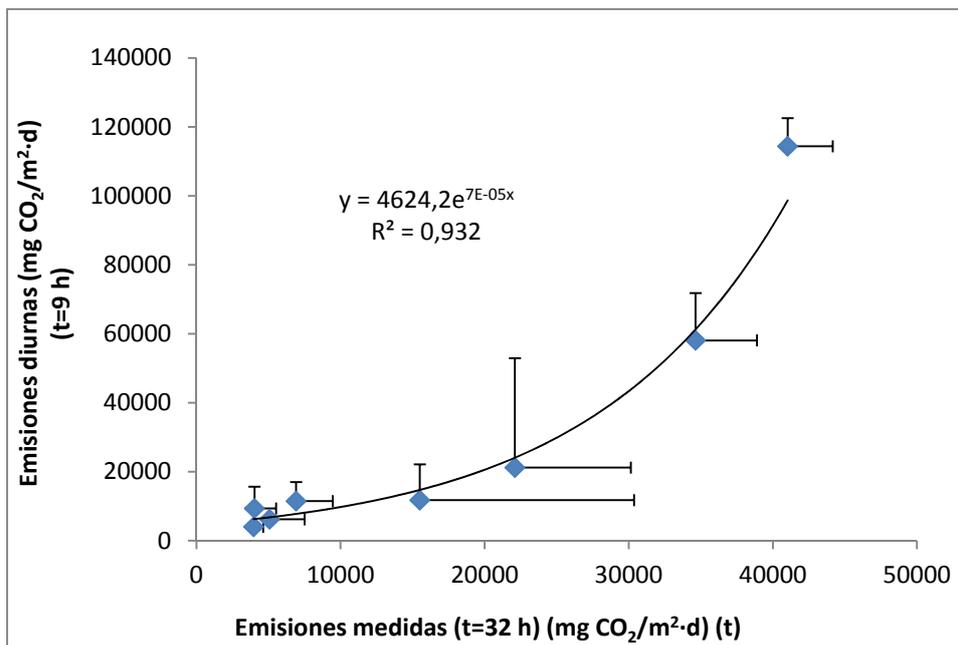


Figura 7-10: Correlación entre los valores de emisión de CO₂ obtenidos durante el periodo diurno y el periodo de más de 24 h para las campañas VI y VII.

El comportamiento mostrado en la Figura 7-10 nos indica que las mediciones de emisión de CO₂ se deben realizar en un período mínimo de 24 h, para incluir los efectos día/noche y obtener valores representativos. Sin embargo, en el presente caso, y de acuerdo con la Figura 7-9, los valores de emisiones en el período de 24 h en las campañas IV y V no deberían diferenciarse mucho de los valores medidos durante el periodo diurno. Por tanto, consideramos válidos para el período de 24 h los valores obtenidos durante el periodo diurno (Figura 7-8).

Por otra parte, en la campaña VII se ha prolongado el periodo de medición hasta las 176 h. Esto ha permitido comprobar que al prolongar mucho el periodo de medida, los valores obtenidos decrecen: las emisiones medidas en el periodo de 176 h (7,3 días) resultaron del 70% ($R^2=0,874$) de las obtenidas a 24 h. Por tanto, se propone fijar el período de medición en 24 o 48 h.

7.3.4.3 Efecto de la temperatura

La temperatura ambiente ha variado poco de una a otra campaña, habiéndose registrado un valor medio de $12,7 \pm 0,7$ °C para 6 de las 8 campañas, un valor mínimo de 4,1 °C para FHSS (IV) y un valor máximo de 15,6 °C para FHSS (VI). Al comparar estos datos con los de emisiones mostrados en la Figura 5-8, se concluye que no se ha observado un claro efecto de la temperatura en los valores de emisión de CO₂ obtenidos.

Durante los períodos de medición, la temperatura aumenta por el día en función de las condiciones climatológicas (día soleado o nublado) y se estabiliza o cae por la noche. La temperatura media final en las campanas fue de unos 21 °C (rango de 17-30 °C). En la campaña VI se ha observado un claro efecto de la temperatura en los periodos día-noche, ya que las emisiones caían durante la noche cuando lo hacía la temperatura de forma apreciable (mínimos registrados de 2,8 °C en las campanas FHS y 9,4 °C en las campanas FHSS durante la campaña VI, Tabla 7-2). Las emisiones medias para el sistema global fueron un 81% (VI) y un 55% (VII) mayores en el periodo diurno en relación al periodo día-noche completo, aunque las diferencias no fueron estadísticamente significativas ($p > 0,12$). De nuevo, estos resultados aconsejan la utilización de un periodo de medición de 24 h o más, al menos cuando se prevean importantes oscilaciones térmicas día-noche.

Al no disponer de datos más que durante los períodos IV a VII no se puede analizar la influencia de otras variables tales como el tiempo de operación o la acumulación de sólidos en los humedales.

7.4 Conclusiones

Las emisiones de metano, de forma global, se incrementaron desde los 267 ± 188 mg $\text{CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ en el año de operación, hasta los 543 ± 161 mg $\text{CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ a los 5 años de operación. Inicialmente las emisiones de metano decrecían en la dirección de flujo, mientras que pasados 5 años de operación no se registraron variaciones significativas en función de la posición en los humedales. Respecto al CO_2 , las emisiones globales medias se situaron en el rango de 3.500-5.800 mg $\text{CO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ a los 5 años de operación, aunque con valores que alcanzaron los 30.000 mg $\text{CO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ en una de las campañas, pero sin diferencias significativas entre las unidades FHS y FHSS o la posición en el humedal.

En términos generales no se encontraron variaciones significativas entre emisiones de metano obtenidas de las campanas con y sin plantas, y tampoco se observaron diferencias día-noche. Períodos reducidos de medición ofrecen valores ligeramente superiores de emisión de metano (en unos 50 mg $\text{CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{d}$) en comparación con rangos de medición más amplios. El período de medición de 24 horas es suficiente, pudiendo reducirse a 5-6 h cuando las emisiones son elevadas (mayores de unos 200 mg $\text{CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{d}$). Sin embargo, la prolongación excesiva del tiempo de medida (hasta 7 días) reduce de forma acusada los valores obtenidos. Las emisiones de metano se correlacionan con la edad de los humedales (o acumulación de materia orgánica en los mismos) y la estación del año. Los datos disponibles se adaptan a un modelo que prevé valores máximos en primavera y decrecientes en la secuencia primavera-verano-otoño-invierno.

Las mediciones de emisión de CO_2 se deben realizar en un período mínimo de 24 h, para incluir los efectos día/noche y obtener valores representativos, mientras que periodos de medida superiores a 48 h ofrecen valores de emisión inferiores. No se ha observado un efecto claro de la temperatura en los valores de emisión de CO_2 .

7.5 Bibliografía

- Brix, H. (1990). Gas exchange through the soil-atmosphere interphase and through dead culms of *Phragmites australis* in a constructed reed bed receiving domestic sewage. *Water Research*. 24, 259-266.
- Brix, H., Sorrell, B.K., Lorenzen, B. (2001). Are *Phragmites*-dominated wetlands a net source or net sink of greenhouse gases? *Aquatic Botany* 69, 313-324.
- Chiemchaisri, C. Chiemchaisri, W., Junsod, J., Threedeach, S., Wicranarachchi, P.N. (2009). Leachate treatment and greenhouse gas emission in subsurface horizontal flow constructed wetland. *Bioresource Technology* 100, 3808–3814.
- de Klein, J.M., van der Werf, A.K. (2013). Balancing carbon sequestration and GHG emissions in a constructed wetland. *Ecological Engineering* (2013). - ISSN 0925-8574 - p. 7.
- De la Varga, D., Carballeira, T., Ruíz, I., Soto, M. (2013). Greenhouse emissions from CW treating municipal and industrial Wastewater. Outline Paper for Oral Presentation.
- García, J., Ojeda, E., Sales, E., Chico, F., Píriz, T., Aguirre, P., Mujeriego, R. (2003). Spatial variations of temperature, redox potential, and contaminants in horizontal flow reed beds. *Ecological Engineering*. 21, 129-142.
- García, J., Aguirre, P., Mujeriego, R., Huang, Y., Ortiz, L., Bayona, J.M. (2004). Initial contaminant performance factors in horizontal flow reed beds used for treating urban wastewater. *Water Research*. 38, 1669-1678.
- García, J., Capel, V., Castro, A., Ruíz, I., Soto, M. (2006). Anaerobic biodegradation tests and gas emissions from subsurface flow constructed wetlands. *Bioresource Technology* 98, 3044–3052.
- García, J.; Capel, V., Castro, A., Ruíz, I. and Soto, M. (2007). Anaerobic biodegradation tests and gas emissions from subsurface flow constructed wetlands. *Bioresource Technology* 98, 3044–3052.

- Gui, P., Inamori, R., Matsumura, M., Inamori, Y. (2007). Evaluation of constructed wetlands by wastewater purification ability and greenhouse gas emissions. *Water Science & Technology* Vol 56 N° 3 pp 49–55.
- Gui, P., Xu, K., Mizuochi, M., Inamori, R., Tai, P., Sun, T., Inamori, Y., 2000. The emissions of greenhouse gases from constructed wetland for wastewater treatment. In: *IWA Conferences 2000: Seventh International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*. November 11–16th. IWA Publishing, Lake Buena Vista, Florida, USA.
- IAEA. (1992). Methane and nitrous oxide flux measurements from soil and plant systems. En: *Manual of measurement of methane and nitrous oxide emissions from agriculture*. pp. 45-89.
- Inamori, R., Gui, P., Dass, P., Matsumura, M., Xu, K-Q., Kondo, T., Ebie, Y., Inamori, Y. (2007). Investigating CH₄ and N₂O emissions from eco-engineering wastewater treatment processes using constructed wetland microcosms. *Process Biochemistry* 42, 363–373.
- Johansson, A.E.; Gustavsson, A.M.; Öquist, MG. And Svensson, B.H. (2004). Methane emissions from a constructed wetland treating wastewater - seasonal and spatial distribution and dependence on edaphic factors. *Water Research* 38, 3960-3970.
- Kadlec, R.H., Knight, R.L. (1996). *Treatment Wetlands*, CRC Press, Boca Ratón, FL.
- Kim, J., Verma, S.B., Billesbach, D.P., (1999). Seasonal variation in methane emission from a temperate Phragmites-dominated marsh: effect of growth stage and plant-mediated transport. *Global Change Biology* 5, 433–440. Liikanen, A., Huttunen, J.Y., Karjalainen, S.M., Heikkinen, K., Väisänen, T.S., Nykänen, H., Martikainen, P.J. (2006). Temporal and seasonal changes in greenhouse gas emissions from a constructed wetland purifying peat mining runoff waters. *Ecological Engineering* 26, 241–251.

- Maltais-Landry, G., Maranger, R., Brisson, J., Chazarenc, F. (2009). Greenhouse gas production and efficiency of planted and artificially aerated constructed wetlands. *Environmental Pollution* 157, 748–754.
- Mander, Ü., Dotro, G., Ebie, Y., Towprayoon, S., Chiemchaisri, C., Nogueira, S.F., Jamsranjav, B., Kasak, K., Truu, J., Tournebize, J., Mitsch, W.J. (2014). Greenhouse gas emission in constructed wetlands for wastewater treatment: A review. *Ecological Engineering* in press.
- Mander, Ü., Kuusemets, V., Lõhmus, K., Muring, T., Teiter, S., Augustin, J. (2003). Nitrous oxide, dinitrogen and methane emission in a subsurface flow constructed wetland. *Water Science Technology*. 48(5), 135-142.
- Pangala, S.R., Reay, D.S., Heal, K.V. (2010). Mitigation of methane emissions from constructed farm wetlands. *Chemosphere* 78, 493–499.
- Pei-Dong et al. (2002). Greenhouse gas emissions from a constructed wetland for municipal sewage treatment. *Journal of Environmental Sciences* 14(1), 27-33.
- Rolston, D.E., (1986). Gas flux. In: Klute, A., (Ed.), *Method of Soil Analysis, Part 1, Physical and Mineralogical Methods*, 2nd ed., Agronomy Monograph 9, pp. 1103–1119.
- Søvik, A.K., Kløve, B.(2007). Emission of N₂O and CH₄ from constructed wetland in southeastern Norway. *Science of the Total Environment* 380, 28–37.
- Stefanik, K.C., Mitsch, W.J. (2013). Metabolism and methane flux of dominant macrophyte communities in created riverine wetlands using open system flow through chambers. *Ecological Engineering* doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.10.036.
- Tanner, C.C., Adams, D.D., Downes, M.T. (1997). Methane emissions from constructed wetlands treating agricultural wastewaters. *Journal of Environmental Quality*. 26, 1056-1062.

- Teiter, S., Mander, U. (2005). Emission of N_2O , N_2 , CH_4 , and CO_2 from constructed wetlands for wastewater treatment and from riparian buffer zones. *Ecological Engineering* 25, 528–541.
- Uggetti, E., García, J., Lind, S. E., Martikainen, P. J., Ferrer, I. (2012). Quantification of greenhouse gas emissions from sludge treatment wetlands. *Water Research* 46, 1755-1762.
- van der Nat, F.J.W.A., Middelburg, J.J. (1998). Seasonal variation in methane oxidation by the rhizosphere of *Phragmites australis* and *Scirpus lacustris*. *Aquatic Botany* 61, 95-110.
- Wang, Y., Inamori, R., Kong, H., Xu, K., Inamori, Y., Kondo, T., Zhang, J. (2008). Nitrous oxide emission from polyculture constructed wetlands: Effect of plant species. *Environmental Pollution* 152, 351-360.
- Wang, Y., Yang, H., Ye, C., Chen, X., Xie, B., Huang, C., Zhang, J., Xu M. (2013). Effects of plant species on soil microbial processes and CH_4 emission from constructed wetlands. *Environmental Pollution* 174, 273-278.
- Yan, C., Zhang, H., Li, B., Wang, D., Zhao, Y., Zheng, Z. (2012). Effects of influent C/N ratios on CO_2 and CH_4 emissions from vertical subsurface flow constructed wetlands treating synthetic municipal wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 203– 204, 188– 194.

CAPÍTULO 8

Diseño y optimización de una planta HUSB–HC para efluentes residuales de una bodega

8 DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE UNA PLANTA HUSB-HC PARA EFLUENTES RESIDUALES DE UNA BODEGA

Resumen

En este capítulo se detalla en primer lugar el procedimiento inicial para el diseño y construcción de la planta de tratamiento HUSB-HC de la bodega Pazo de Señoráns. La planta de tratamiento se concibió como un sistema de humedales híbridos (flujo vertical y horizontal) provisto de un pretratamiento hidrolítico anaerobio. Ante la inexistencia de experiencia suficiente en la aplicación de los humedales al tratamiento de aguas de bodegas, se aplicaron criterios de diseño derivados de la aplicación de los humedales a efluentes urbanos. Se emplearon tasas de generación de carga orgánica por litro de vino procedentes de la bibliografía y se condicionó la dimensión de las distintas unidades a las disponibilidades de terreno dentro de la explotación. Tras la puesta en marcha de la planta, se realizaron solo pequeños cambios en el diseño de la misma. En segundo lugar, se comparó la capacidad de eliminación de materia orgánica estimada en el diseño inicial con la capacidad real, y se propusieron varias modificaciones de la planta para aumentar la capacidad de depuración. La necesidad de este incremento fue consecuencia de la existencia de un mayor caudal y carga orgánica a tratar de los previstos. Las opciones consideradas fueron dos: i) transformar uno de los humedales de flujo horizontal en humedal de flujo vertical e introducir aireación en los tanques de homogeneización y operación de los mismos como reactores SBR, y ii) introducir aireación en los humedales de flujo horizontal.

8.1 Introducción

Los métodos de tratamiento naturales, como los humedales construidos (HC), han sido también considerados como medios para tratar las aguas residuales de bodegas (Masi *et al.*, 2002; Grismer *et al.*, 2003; Mulidzi, 2007). Los humedales construidos eliminan eficazmente materia orgánica, exceso de nutrientes y otros contaminantes, asimilan elevadas variaciones en los caudales y cargas orgánicas y neutralizan el bajo pH. Los humedales construidos son sistemas muy atractivos para bodegas de tamaño medio debido a sus bajos costes de operación y mantenimiento (Masi *et al.*, 2002).

Para el diseño inicial de la instalación, y ante la inexistencia de experiencia suficiente en la aplicación de los humedales al tratamiento de aguas de bodegas, se aplicaron criterios de diseño derivados de la aplicación de los humedales a efluentes urbanos. Estos criterios fueron valores de velocidad de carga orgánica en función del tipo de humedal. Así, para los humedales de flujo horizontal se empleó el criterio de 6 g DBO₅/m²·d (García & Corzo, 2005), y para los de flujo vertical se limitó esta velocidad de carga orgánica a 50 g DBO₅/m²·d (Kadlec & Wallace, 2008).

La eficacia y capacidad de la instalación construida ha sido evaluada en los capítulos anteriores. Esto permite comparar las previsiones realizadas durante el diseño de la instalación con los resultados obtenidos. Debido a que los parámetros de vertido del agua residual de la bodega se han superado en momentos puntuales, se estudian diferentes opciones de ampliación del sistema de depuración existente. Además, este estudio servirá como referencia para futuros diseños de sistemas de humedales para efluentes residuales de bodegas. En este caso, aprovecharemos las unidades de depuración existentes debido a la falta de espacio extra disponible y a la necesidad de buscar las mejores opciones siguiendo los criterios de tecnologías baratas, simples de operar y mantener.

Para ello, como una primera opción, se aprovecharán los tanques de homogeneización y se transformarán en un reactor SBR, con aireación en el periodo de vendimia y desconectando la aireación el resto del año. De este modo se optimizarán los gastos energéticos de la depuradora. En cuanto a los humedales, se propone la

transformación del humedal FHSS1 en dos humedales de flujo vertical FV, que se utilizarán como etapa final. La razón de este cambio es la mayor capacidad de los humedales FV por unidad de área en comparación con los humedales FHSS.

Los reactores SBR son reactores secuenciales en los que el tratamiento del agua residual tiene lugar en un mismo recipiente, donde los procesos de depuración se llevan a cabo en diferentes etapas temporales (Grupo Aema, 2014). Así, hay una etapa de llenado, aireación, sedimentación y vaciado.

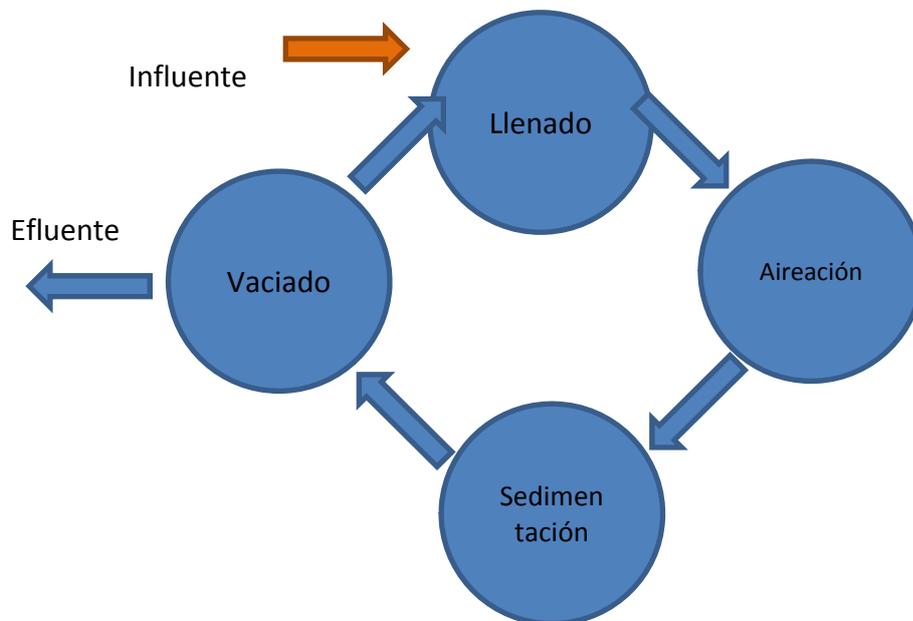


Figura 8-1: Esquema de las fases del funcionamiento de reactores SBR.

Es uno de los sistemas de depuración que se utilizan en bodegas de tamaño medio-grande (Grupo Aema, 2014). Entre las principales ventajas cabe destacar el ahorro de espacio, ya que en un solo tanque tienes todas las etapas de depuración por fangos activos sin necesidad de construir decantadores.

Una segunda opción es la transformación de los humedales horizontales FHSS en humedales aireados, que tendrán aireación durante el periodo de vendimia y se

desconectarán el resto del año, para aprovechar el poco espacio existente y optimizar el gasto energético.

Los humedales aireados son humedales a los que se les introduce aireación forzada. Podemos ver un esquema general en la siguiente figura (Nivala 2012).

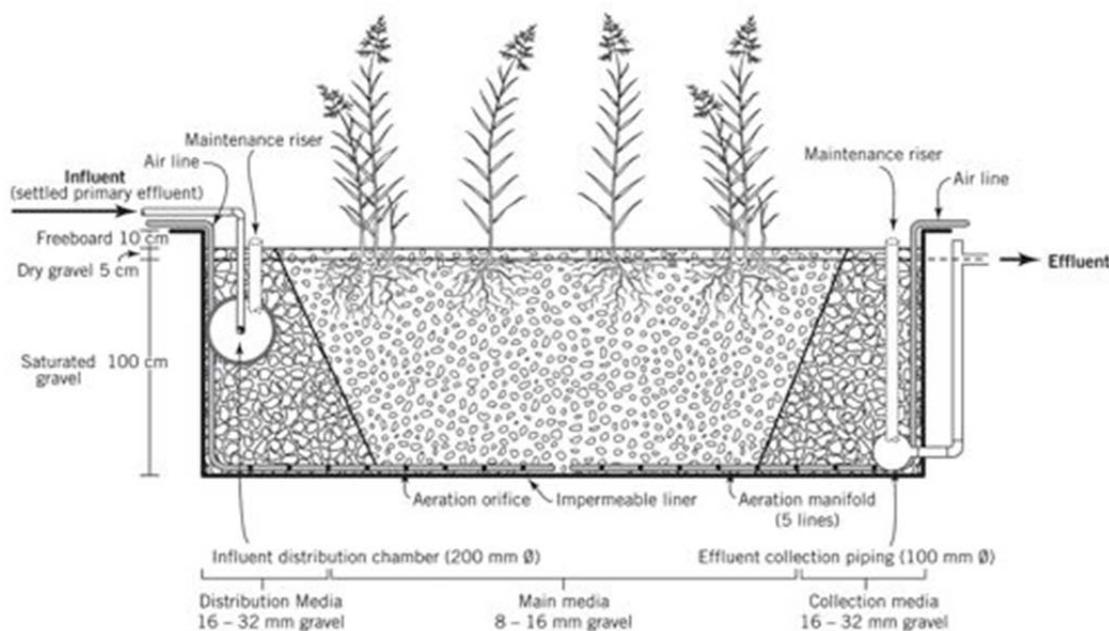


Figura 8-2: Esquema de un humedal de flujo subsuperficial horizontal aireado.

Entre las ventajas de estos sistemas se encuentran una mayor capacidad de depuración y menor espacio requerido, lo que supone menores costes de construcción. Se desconoce si este tipo de humedales aireados se han aplicado en bodegas.

La falta de espacio disponible es en general un inconveniente a la hora de acometer ampliaciones de la depuradora basadas únicamente en la tecnología de los humedales construidos. Esta es la razón para la instalación de un reactor SBR o de los humedales aireados. En caso de tener espacio suficiente, en el presente caso sería razonable ampliar las etapas de humedales de flujo vertical, para aprovechar la elevada transferencia de oxígeno que se produce en estos humedales y evitar la aireación forzada y el aumento de los costes energéticos y de mantenimiento.

8.2 Diseño inicial de la instalación

8.2.1 Caracterización previa de las aguas residuales de la bodega

Con el objetivo de contrastar las características de las aguas residuales de esta bodega, se analizaron un total de 5 muestras correspondientes a los días 12, 14, 16, 17 y 18 de abril de 2007. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Tabla 8-1: Resultados de las muestras analizadas para la caracterización del agua residual.

Parámetro	Jueves 12	Sábado 14	Lunes 16	Martes 17	Miércoles 18	Valor medio	Desviación estándar
pH	5,37	6,70	6,53	4,22	4,03	5,4	1,2
SST (mg/L)	24,0	73,0	65,0	212	270	129	106
SSV (mg/L)	20,5	67,0	57,0	191	239	115	95
DQO _t (mg/L)	387	666	870	1869	3354	1429	1212
DQO ₅ (mg/L)	340	486	768	1741	3226	1312	1201
DBO ₅ (mg/L)	258	355	700	635	1181	626	361
NTK (mg/L)	6,1	nd	143	11,2	16,1	44,1	66,1
N-NH ₃ (mg/L)	1,5	0,43	125	0,09	0,14	25,4	55,7
DBO ₅ /DQO (%)	67	53	80	34	35	53,8	20,0
SSV/SST (%)	85	92	88	90	89	88,8	2,6

nd: No disponible.

Además de los parámetros anteriores, se analizaron en muestras compuestas por alícuotas de las anteriores el contenido en grasas, aceites e hidrocarburos (116,4 mg/L), y el contenido en detergentes (4,5 mg/L).

A raíz de estos resultados, podemos extraer las siguientes conclusiones:

- La carga orgánica presente en estos efluentes es muy variable de día a día y, pese a no estar dentro de un período de vendimia o de actividades que hicieran prever una alta concentración, los valores medios de carga orgánica (DQO, DBO) pueden considerarse relativamente elevados. Con una relación DBO₅/DQO superior al 50%, cabe predecir, de acuerdo con las características generales de

las aguas de bodegas, que la materia orgánica de este efluente residual es prácticamente biodegradable en su totalidad.

- 🌿 El contenido en sólidos en suspensión resulta proporcionalmente más moderado que el de la carga orgánica. De todas formas, estos datos muestran que siempre será de interés un pretratamiento que permita eliminar parte de los sólidos antes de la entrada del agua residual a un humedal de tratamiento. En promedio, el 89% de los sólidos en suspensión son de tipo orgánico y presumiblemente biodegradable.
- 🌿 El contenido en elementos nutrientes es por lo general bajo, si bien una de las muestras presenta un elevado contenido en compuestos de nitrógeno. Esta muestra podría representar la situación típica de los días de fin de semana, en las que la bodega registra una actividad más de tipo turístico que industrial.

Sin embargo, estas características no podrán ser extrapoladas al período de vendimia, y por otra parte no se dispone de valor de caudal. Por todo ello, para el diseño de la instalación será necesario utilizar estimaciones de caudal y carga orgánica procedente de la bibliografía.

8.2.2 Carga contaminante a depurar

Por lo general, las estaciones de depuración se dimensionan en función del caudal y de la carga orgánica, siendo esta el resultado del producto del caudal por la concentración. En las instalaciones de tratamiento biológico, el parámetro más empleado para determinar la carga orgánica con fines de proceso es la demanda biológica de oxígeno (DBO). La bodega que nos ocupa introdujo diversas medidas restrictivas del consumo de agua (según información de los propietarios), por lo que está justificado adoptar como apropiados los valores medios publicados para las instalaciones del sector (recogidos en la bibliografía del capítulo de la introducción).

Los datos estimados para el diseño del sistema de depuración de bodegas con una dimensión y tipología similar a la presente (unos 315.000 litros de vino al año) son los siguientes:

a) Vendimia: se genera un caudal de $20 \text{ m}^3/\text{día}$ durante unos 15-20 días, con una carga orgánica de 1.300 mg/L de DBO_5 , lo que equivale a $26.000 \text{ g DBO}_5/\text{d}$.

b) Resto del año: se generan hasta $4,0 \text{ m}^3/\text{día}$, con una carga orgánica de $500 \text{ mg DBO}_5/\text{L}$, lo que equivale a $2.000 \text{ g DBO}_5/\text{d}$.

Los datos son valores medios, siendo variable tanto el caudal como la concentración a lo largo del día y de un día a otro, tanto dentro del período de vendimia como a lo largo del resto del año. A lo largo del resto del año aparecerán puntas de carga contaminante (trasvases, embotellamiento, etc), pero que siempre se estiman considerablemente inferiores al correspondiente al período de vendimia.

El dimensionamiento de las instalaciones tendrá en cuenta los siguientes factores:

- 🌿 Se deberán acomodar tanto los caudales punta como las cargas punta estimadas para el período de vendimia, mediante almacenamiento y tratamiento, de tal forma que no se superen los parámetros de vertido (máximos autorizados).
- 🌿 Se deberá completar el tratamiento para lograr un efluente de alta calidad a lo largo del año.
- 🌿 Se garantizará el funcionamiento correcto de las instalaciones, mismo cuando los caudales a tratar sean nulos durante largos períodos de tiempo, y se garantizará el re-arranque automático del proceso de depuración cuando se inicie el vertido tras estos períodos.

Además de las cargas orgánicas diarias, los vertidos de estas industrias están caracterizados por una fuerte variabilidad a lo largo del día y de la semana, y por una variabilidad estacional muy marcada. Diversos estudios científicos han mostrado como los humedales construidos tienen una alta capacidad para tratar adecuadamente vertidos con una fuerte variabilidad en caudal y carga orgánica.

8.2.3 Velocidades de carga orgánica de diseño

En la depuración de efluentes urbanos, los humedales construidos de flujo horizontal se diseñan para una operación con una carga de aproximadamente $6 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2 \cdot \text{día}$, si bien la USEPA (2000) eleva esta cifra a $11 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2 \cdot \text{d}$. Los humedales de flujo vertical pueden tratar cargas de más de $30 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2 \cdot \text{d}$.

El valor medio anual de carga contaminante de la bodega resulta de $3.315 \text{ g DBO}_5/\text{d}$. De esta forma, si aplicamos la velocidad de carga orgánica de $6 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2 \cdot \text{día}$, el área necesaria sería de 550 m^2 valor que se reduciría a 300 m^2 se tomamos en consideración el criterio de la USEPA (2000).

Sin embargo, las bodegas registran una punta de carga orgánica en los vertidos durante la vendimia y primera elaboración del vino. En un sistema rígido, y para acomodar las cargas previstas de $26.000 \text{ g DBO}_5/\text{d}$ durante los 15-20 días que dura aproximadamente el período de mayor carga, las áreas necesarias de humedal de flujo horizontal serían de 4.300 m^2 o 2.400 m^2 , según el criterio de capacidad empleado. Dotar de estas áreas de depuración sería muy costoso para la instalación, además de que durante la mayor parte del año, el sistema de depuración estaría ocioso.

En la concepción de la instalación ha de tenerse en cuenta, de forma combinada, la elevada capacidad de los humedales construidos para acomodar cargas orgánicas variables junto con elementos de diseño que contribuyan a incrementar esta capacidad. De esta forma, en este proyecto se opta por una instalación de tamaño intermedio, ajustada a la disponibilidad máxima de terreno en la explotación, que era de unos 400 m^2 .

Inicialmente se preveía una balsa de acumulación de agua de unos 200 m^3 , con el objetivo de regular la entrada de carga contaminante a los humedales durante el período de vendimia. Sin embargo, ante la escasez de terreno, esta balsa no se ha podido construir y se sustituyó por tanques soterrados con un volumen total de $17,2 \text{ m}^3$. Este volumen de acumulación permitiría la laminación del caudal únicamente en el periodo de unas 24 h.

Finalmente, en la instalación propuesta se combinan dos tipos de humedales construidos (flujo horizontal de tipo subsuperficial y flujo vertical) y se dota al conjunto de la instalación de un pretratamiento para la eliminación de sólidos en suspensión. La capacidad de los FV es muy superior a la de los humedales FHSS, situándose para aguas urbanas alrededor de $30 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$ (Platzer, 1999; Chazarenc & Merlín, 2005; Cooper *et al.* 1996).

En definitiva, de acuerdo con la instalación que se describe más abajo, se tienen en cuenta los siguientes criterios:

- ✿ HUSB tienen el objetivo de eliminar SS, siendo su efecto sobre la DBO muy limitado, por lo que se le supondrá una eliminación nula de DBO_5 .
- ✿ FV operará en cabeza, recibiendo el efluente del HUSB, de tal forma que operará sobrecargado (no limitación de sustrato) y podrá ofrecer eliminaciones de carga orgánica iguales o superiores a $50 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$, o con una eficiencia del 80% si la carga es inferior.
- ✿ Los sistemas FHSS, como postratamiento, permitirán lograr un tratamiento suficiente siempre que las cargas sean de $6 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$ o inferiores. De esta forma, fuera de vendimia, con $2.000 \text{ g DBO}_5/\text{d}$, el FV (50 m^2) eliminaría $1.600 \text{ g DBO}_5/\text{d}$ (80% de eliminación). Restarían $400 \text{ g DBO}_5/\text{d}$ para los humedales FHSS (300 m^2), resultando en una carga de $1,3 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$. Esta baja carga permitirá una buena o excelente calidad del efluente durante la mayor parte del año, junto con la eliminación de nitrógeno y fósforo.
- ✿ En vendimia aumenta notablemente la velocidad de carga orgánica a tratar. Con una tasa mínima de $50 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$, el FV eliminará $2.500 \text{ g DBO}_5/\text{d}$. La carga restante ($23.500 \text{ g DBO}_5/\text{d}$) resulta en una fuerte sobrecarga de los FHSS ($235 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$). La capacidad de los humedales para acomodar esta alta carga durante un período de 2-3 semanas no se puede descartar, si tenemos en cuenta los resultados publicados por Shepherd *et al.* (2001). Sin embargo, en contra de estos resultados, la información general indica que los humedales FHSS no pueden alcanzar esa capacidad de tratamiento, incluso en periodos

cortos de 2 o 3 semanas. Por ello, la propuesta constructiva realizada a la empresa aconsejaba reservar espacio para una segunda unidad FV de otros 50 m², a construir en un futuro.

8.2.4 El sistema HUSB-CW construido

La planta está localizada en Vilanoviña (Meis), en la comarca de O Salnés (Pontevedra) y fue diseñada para tratar el agua residual procedente de una bodega de vino con una capacidad de producción de 315.000 L de vino blanco (con la Denominación de Origen Rías Baixas). Además en el sistema de tratamiento están incluidos vertidos de las actividades de turismo y hostelería que tienen lugar principalmente durante los fines de semana en el mismo establecimiento.

La figura 8-3 muestra una representación esquemática del sistema construido de los humedales que está formado por un digestor anaerobio HUSB (Hydrolytic Up-flow Sludge Bed) de 7,8 m³, un humedal artificial de flujo vertical (FV) de 50 m² y 3 humedales de flujo subsuperficial horizontal (FHSS) de 100 m² cada uno.

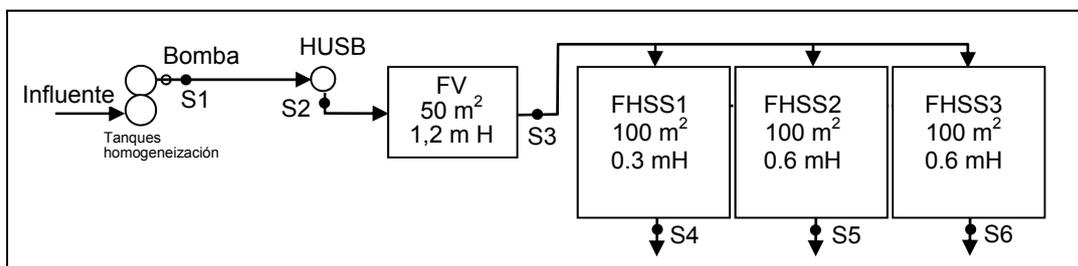


Figura 8-3: Representación esquemática del sistema de humedales construidos. Puntos de muestreo S1) Influyente, S2) efluente del digestor HUSB, S3) efluente del humedal FV e influente de los humedales FHSS, S4, S5 y S6) efluente de los humedales FHSS.

En primer lugar, el agua residual llegaba a dos tanques de almacenamiento de 8,6 m³ cada uno de capacidad que actuaban como un tanque de regulación, y después era bombeada intermitentemente (en ciclos de 2 a 3 horas) hacia el digestor anaerobio HUSB, donde permanecía 13 h (TRH valor de diseño). Este digestor consta de un tanque cilíndrico de 1,5 m de diámetro y una altura de 4,44 m construido in situ e impermeabilizado con resina epoxi. El efluente del HUSB sale por el punto más alto de

la instalación, y por gravedad a los depósitos del sifón desde donde se descarga al humedal FV a razón de unos 600 L por pulso. En el segundo año de operación, este sifón fue sustituido por una bomba, para que la distribución de flujo fuera más homogénea por toda la superficie del humedal FV.

Se adjunta fotos de las unidades descritas:



Foto 8-1: Detalle de las fosas de almacenamiento, del digestor HUSB (parcialmente soterrado), de los depósitos de decantación D1 y D2 y de los depósitos de decantación y carga al FV (D1 e D2).

El humedal FV es un tanque de cemento armado de 8,3 x 6 x 1,4 m (largo x ancho x alto) hecho in situ y forrado con resina epoxi. Una capa de drenaje de 20 cm de grava gruesa de 8-16 mm de diámetro se situó al fondo del humedal FV y fue equipada con tuberías de drenaje de 70 mm. Sobre la capa de drenaje hay un medio filtrante de 80 cm de espesor hecho de grava granítica de 3-6 mm de diámetro. Finalmente, en la parte superior se colocó una capa de distribución de 20 cm de espesor y hecha de

grava gruesa de 8-16 mm, y sobre esta capa están situadas las tuberías de distribución del influente. Verticalmente en el filtro se colocan tuberías de aireación que alcanzan la zona de drenaje, en el extremo inferior, y sobresalen 0,3 m de la superficie del lecho, en la zona superior. La distancia horizontal (en los sentidos longitudinal y transversal) entre cada una de estas tuberías de aireación era inferior a 1 m.



Foto 8-2: Foto del humedal de flujo subsuperficial vertical (FV).

Seguidamente, el efluente del humedal FV drena y fluye por gravedad hacia los humedales FHSS. El influente es distribuido uniformemente en la zona de entrada de cada humedal FHSS mediante tuberías de 200 mm de diámetro situadas perpendicularmente a la dirección de flujo. El medio que rodea estas tuberías es piedra de 60 mm. El agua residual alcanza el medio filtrante a través de agujeros de 40 mm hechos en las tuberías cada metro. Al final de los humedales FHSS se sitúa una tubería similar a las de entrada que recoge el efluente y rodeado de piedra de 60 mm. Los humedales FHSS son de 10 x 10 m de base rellenos de grava lavada de 6-12 mm como medio filtrante y con una profundidad de 0,35 m (FHSS1) y 0,65 m (FHSS2 y FHSS3). El nivel del agua fue establecido en 0,3 m (FHSS1) y 0,6 m (FHSS2 e FHSS3) en la zona de salida, y en los 3 humedales existe una pendiente del 1%. En el día 21 de

operación, los humedales construidos fueron plantados con 3-4 unidades/m² de *Phragmites australis* en el FV y *Juncus effusus* en los FHSS.



Foto 8-3: Foto de los humedales de flujo subsuperficial horizontal (FHSS 1, 2 e 3).

Por otra parte, se prestó atención al diseño y construcción de los elementos necesarios para la correcta distribución del flujo entre las distintas unidades.

8.3 Capacidad de tratamiento y comparación con las previsiones de diseño

8.3.1 Deficiencias de tipo práctico en el diseño inicial

En el diseño inicial se encontraron diversas deficiencias desde el punto de vista práctico, que pasamos a detallar a continuación:

8.3.1.1 Filtro del caudalímetro

El caudal se midió con un caudalímetro tipo Iberfluid Meter Type E-7000 que tenía un ancho de paso del agua muy estrecho (1 cm). Esto obligó a instalar un filtro en la tubería previa, para evitar la llegada de sólidos gruesos al caudalímetro que pudieran atascar el paso de agua. No había filtros en el mercado para este propósito, con lo que

se tuvo que fabricar uno “casero” que debía limpiarse cada día. Esto aumentaba las necesidades de mantenimiento de la planta. En futuros diseños se propondrá la instalación de un modelo de caudalímetro con un ancho de paso mayor, para evitar la instalación de este filtro.

8.3.1.2 Tuberías de entrada al digestor HUSB

El agua residual llegaba a los tanques de homogeneización de $17,2 \text{ m}^3$ y después era bombeada al fondo del digestor HUSB a un caudal de menos de 15 L/min para limitar la velocidad ascensional en el digestor a $0,5 \text{ m/h}$. A pesar de limitar esta velocidad ascensional, la entrada del agua residual en el digestor era inicialmente a través de una tubería con una sola entrada, lo que producía una elevada turbulencia en el manto de lodos y la consiguiente pérdida de sólidos por el efluente. Esto se solucionó mediante la división de la tubería de entrada al digestor en cuatro entradas, repartiendo la entrada del agua residual y evitando la excesiva turbulencia en el manto de lodos.

Posteriormente se observó que la velocidad ascensional de $0,5 \text{ m/h}$ era elevada y se bajó el caudal de entrada al digestor mediante el cierre parcial de la válvula de bola de la tubería de entrada, de forma que la velocidad ascensional se redujo a aproximadamente $0,3 \text{ m/h}$. Esto incrementó la eficacia de retención de sólidos en el digestor HUSB.

8.3.1.3 Sustitución del sifón de alimentación al FV por una bomba

Inicialmente se instalaron dos tanques de sedimentación y alimentación previos al humedal FV, y con un sifón para provocar la entrada intermitente del agua residual al humedal FV. El sifón realizaba a la perfección la alimentación intermitente, pero la diferencia de nivel entre dicho sifón y el humedal FV era escasa, lo que provocaba una baja presión del agua residual en las tuberías de distribución del humedal FV. Esto desembocó en un deficiente reparto del agua residual por la superficie del humedal debido al taponamiento de los agujeros por acumulación de biofilm en las tuberías de distribución. Además, esta baja presión dificultaba la limpieza de las tuberías al no extraerse debidamente el biofilm.

Para solucionar este problema se optó por la sustitución del sifón por una bomba sumergida. El consumo energético de dicha bomba era muy escaso y el aumento de la presión en las tuberías de distribución mejoró la eficacia en el reparto del agua residual por la superficie del humedal vertical y la facilidad a la hora de realizar la limpieza de las tuberías.

8.3.2 Caudal y carga orgánica generada en la instalación

En la Figura 8-4 se presenta la evolución del caudal y de la carga en DQO y DBO₅ en el efluente de la instalación. El HUSB eliminó eficazmente el 60% de los SST, de tal forma que este parámetro no resultó determinante en relación con la operación de los humedales construidos, por lo que no se presentan aquí estos datos. En el período analizado en estos gráficos, la primera vendimia comenzó el día 175 de operación, y la segunda y tercera los días 509 y 892 de operación, respectivamente.

El caudal medio, en períodos de 1 semana, nunca superó los 20 m³/d. Incluso cuando se hicieron medias dos veces a la semana (cada 3 o 4 días), no superó los 20 m³/d de media. En contra de lo previsto, los caudales en vendimia no son los más elevados en relación con otras épocas del año, aunque aumentaron desde 2008 (máximos de unos 8-9 m³/d) a 2009 (máximos de unos 10-12 m³/d) y 2010 (10-11 m³/d). Por contra, los valores más elevados de forma continuada se registraron en febrero de 2009 (9-14 m³/d) y marzo de 2010 (13-18 m³/d). El caudal medio resultó de 6 m³/d entre junio de 2008 y junio de 2009, y de 10 m³/d en el siguiente período anual, también de junio a junio. Esto significa un fuerte incremento del caudal, del 67%, en ese segundo período anual. A pesar de posibles variaciones de prácticas de uso del agua en la bodega, la producción de uva o la adquisición de uva a terceros puede llevar a una mayor capacidad de producción, que por tanto variará de forma significativa de año a año. En el presente caso, la existencia de la actividad hostelera en la misma instalación es también una causa que condiciona un mayor caudal y carga orgánica durante el resto del año.

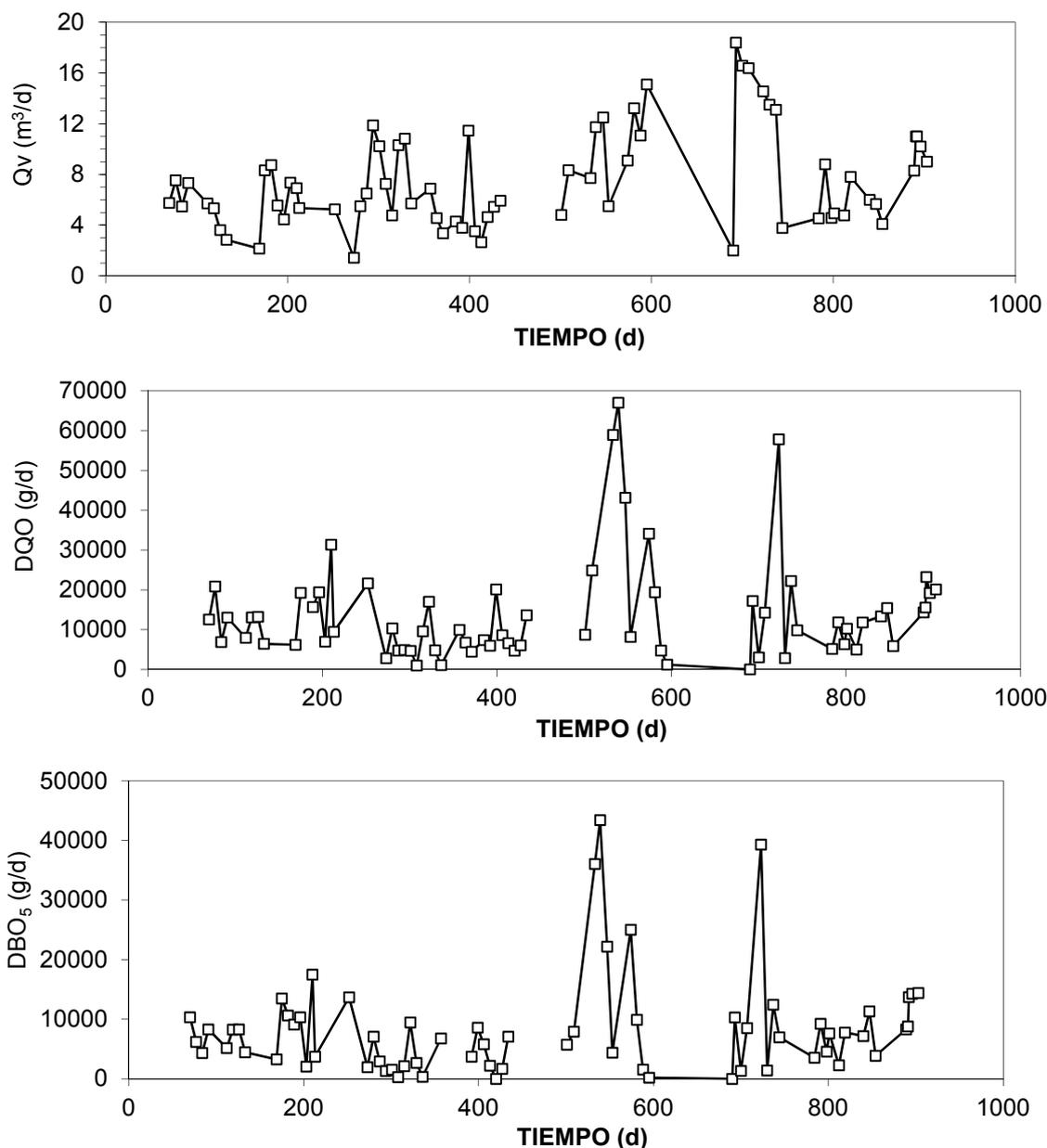


Figura 8-4: Evolución de la carga orgánica y el caudal en el efluente a lo largo del tiempo.

Las cargas en DQO y DBO₅ son más elevadas en la vendimia, y aumentaron fuertemente de la vendimia de 2008 a la de 2009: de unos 20.000 g DQO/d en 2008 se pasó a más de 40.000 g DQO/d en 2009, alcanzándose durante más de una semana una media de más de 60.000 g DQO/d. Ya en 2010, los datos disponibles son muy escasos, e indican que se volvería al nivel de 2008 (unos 20.000 g DQO/d).

En DBO₅ se pasó de unos 10.000 g DBO₅/d durante la vendimia de 2008 a más de 30.000 g DBO₅/d en la de 2009, alcanzándose durante más de una semana una media de más de 40.000 g DBO₅/d. Ya en 2010, datos también menos fiables y escasos,

indican una media de unos 14.000 g DBO₅/d. Además, tanto los datos de DQO como de DBO₅ indican que los períodos de alta velocidad de carga durante la vendimia no se limita a los 15-20 días previstos (vendimia y procesado de la uva), si no que se extiende por un período más amplio de 2 o 2,5 meses.

El resto del año (fuera de ese período de 2 meses de vendimia y semanas siguientes), los valores máximos se situaron alrededor de 20.000 g DQO/d y 10.000 g DBO₅/d, registrándose sólo una punta el día 723 (07/04/2010), cuando se combinó un caudal algo elevado junto con una concentración punta.

La carga media resultó de 10.250 g DQO/d (5.800 g DBO₅/d) entre junio de 2008 y junio de 2009, y de 21.000 g DQO/d (12.700 g DBO₅/d) en el siguiente período anual, también de junio a junio. Esto significa un fuerte incremento de la carga, de más del 100%, en ese segundo período anual.

Estos resultados de generación se resumen en la tabla 8-2, donde se comparan con las estimaciones realizadas en el momento del diseño. Los caudales son menores a los previstos durante la vendimia y mayores durante el resto del año. Teniendo en cuenta la mayor duración del período de alta carga, las cargas resultaron mayores que las previstas, tanto durante la vendimia como durante el resto del año. Globalmente, tanto el caudal como la carga orgánica resultaron superiores a las estimadas en el diseño, con valores en exceso del 122% en Q y 175% en DBO₅ en el año 1, y del 204% en Q y 383% en DBO₅ en el año 2.

Los datos de producción de vino en los años 2008 y 2009 se encuentran reflejados también en la tabla 8-2. Vemos que la producción de vino aumenta un 14% en 2009 respecto a 2008, lo que no explica totalmente los aumentos tan elevados de carga orgánica y caudal. En 2010, la producción de vino aumentó a 280.000 L, lo que indica que este dato aumenta cada año y debe tenerse en cuenta a la hora de futuros diseños de depuradoras para bodegas.

Tabla 8-2: Resultados de generación de cargas orgánicas en los diferentes periodos y los estimados en el diseño inicial.

Período	Caudal (m ³ /d)	DQO (g/d)	DBO ₅ (g/d)	Producción de vino (L)
Parámetros medidos				
Vendimia 2008 (2 meses)	8,5	20.000	10.000	200.000
Vendimia 2009 (2 meses)	11	40.000	30.000	228.000
Resto 2008	5,5	8.332	4.974	
Resto 2009	9,8	17.262	9.297	
Año 1 (junio-mayo)	6	10.250	5.800	
Año 2 (junio-mayo)	10	21.000	12.700	
Parámetros estimados en diseño				
Vendimia 2008 (20 días)	20	-	26.000	
Resto del año	4	-	2.000	
Total año	4,9		3315	

La generación de velocidades de carga que duplican y cuadriplican las de diseño es la razón de que durante ciertos períodos la instalación no alcanzase el cumplimiento de los parámetros de vertido. Incluso durante el año 1 y fuera de vendimia, con una generación de 4.974 g DBO₅/d, las velocidades de carga globales resultan de 14,2 g DBO₅/m²·d en el sistema global. Esto significa que no se evaluó adecuadamente el caudal y carga orgánica procedente de la actividad hostelera, sobre la que no se disponía de datos cuantitativos.

8.3.3 Velocidad de eliminación de carga teórica vs real

Una vez instalada la depuradora, se vio que los porcentajes medios de eliminación de DBO₅ y DQO del digestor HUSB fueron del 21,3% y 26,3% (indicado en el capítulo 5). Se había estimado que el digestor HUSB tendría un reducido efecto sobre la DBO₅ y una eliminación del 30% de DQO, por lo que estas estimaciones se han considerado correctas. El objetivo principal del digestor HUSB era la eliminación de SS, lo que se ha alcanzado con éxito, según lo indicado en el capítulo 5. Por tanto, más allá de las cuestiones prácticas indicadas en el apartado anterior, no se considera necesario la revisión del diseño y papel del pretratamiento mediante el digestor HUSB.

En el capítulo 3 indicamos la velocidad de eliminación de carga orgánica de los humedales en función de la velocidad de carga superficial alimentada (Figura 3-3, capítulo 3). Según estos resultados, válidos para el primer año y medio de operación del sistema:

- 🌿 El humedal FV ha operado con una eficacia de eliminación del 60% a VCOS de hasta $100 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$, y alcanzando una eliminación máxima de $100 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$ para VCO de $200 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$ y superiores.
- 🌿 El humedal FHSS, en su conjunto, muestra un porcentaje de eliminación de DBO_5 del 70% a VCOS inferior a $6 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$, alcanzando una eliminación máxima de $6 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$ a una VCOS de $10,6 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$ y reduciéndose a $4,6 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$ eliminados a partir de una VCOS de $15,6 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$ o superior.

Para el humedal FV se había previsto un porcentaje de depuración del 80% para VCOS menores de $50 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$, por lo que en estas condiciones, la eficacia alcanzada fue inferior a la prevista. Sin embargo, a altas VCO, la capacidad máxima del humedal FV fue superior a la prevista, por lo que esta unidad ha funcionado correctamente en relación al diseño realizado. La capacidad de eliminación de $100 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$ significa un total de $5.000 \text{ g DBO}_5/\text{d}$ eliminada.

Los humedales FHSS han operado conforme a los criterios de diseño con eliminaciones del 70% hasta superar la carga de diseño de $6 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$. A VCOS superiores, su comportamiento sugiere una inhibición por substrato, aunque también podría deberse a una reducción del pH influente. En cualquier caso, la capacidad de eliminación de estas unidades está muy por debajo de las cifras indicadas en los trabajos de Shepherd *et al* (2001), o incluso de USEPA (2000).

Así, teniendo en cuenta las cargas y eficacias obtenidas para el sistema durante el primer año y medio de operación (capítulo 3):

- 🌿 Periodo de baja carga, año 1: para una VCO de $4.974 \text{ g DBO}_5/\text{d}$, el humedal FV operaba con una eficacia de eliminación del 60% y el FHSS con un 70%. La carga

remanente en el efluente resultaría de 597 g DBO₅/d, y teniendo en cuenta el caudal de 5,5 m³/d, en una concentración de 109 mg DBO₅/L. El valor medio medido en este período fue de 134 mg DBO₅/L.

- 🌿 Periodo de alta carga, año 1: para una VCO de 10.000 g DBO₅/d, los humedales operaban con una velocidad de eliminación máxima de 100 g DBO₅/m²·d el FV y 4 g DBO₅/m²·d el FHSS. Esto ofrece una capacidad máxima de eliminación de 5.000 g DBO₅/d el FV y 1.200 g DBO₅/d el FHSS, en total 6.200 g DBO₅/d. En estas condiciones, la eficacia global sería de una eliminación del 62% de la DBO₅, resultando un efluente con una concentración de 447 mg DBO₅/L. El valor medio medido en este período fue de 441 mg DBO₅/L.

En el año 2, la VCO generada fue muy superior, según se ha indicado más arriba. Suponiendo las mismas eficacias de depuración del sistema, se estiman concentraciones efluentes de 2.164 mg DBO₅/L (vendimia) y 351 mg DBO₅/L (resto del año). Sin embargo, los valores registrados fueron de 803 mg DBO₅/L (vendimia) y 88 mg DBO₅/L (resto del año), lo que se debe a un incremento de la capacidad de depuración durante el segundo año de operación. En cualquier caso, la capacidad del sistema se considera insuficiente para alcanzar un efluente de suficiente calidad, tanto durante la vendimia como durante el resto del año.

8.3.4 Propuestas de mejora de la depuradora

Una de las opciones para no sobredimensionar una depuradora para bodegas, en la que el caudal y la concentración de materia orgánica puede multiplicarse por 10 durante la vendimia, es construir una laguna de acumulación, donde se puede almacenar parte del vertido bruto e ir dosificándolo poco a poco a la depuradora. En este caso, la falta de espacio disponible hace imposible la construcción de dicha laguna y la ampliación de la depuradora mediante la instalación de otro humedal. Por lo tanto, tenemos que proponer una mejora en el mismo espacio de terreno actual.

8.3.4.1 Opción A: Transformación de los tanques de homogeneización en un reactor SBR y del humedal FHSS3 en dos humedales verticales FV2 y FV3.

La instalación construida constaría de las siguientes modificaciones principales:

- Los tanques de homogeneización T1 y T2 se transformarán en un reactor SBR que será aireado sólo durante la vendimia, para ahorrar costes energéticos. Su objetivo es reducir en lo posible la sobrecarga que se registra durante la vendimia. Para esto, se construirá un nuevo tanque de bombeo T3.
- Se transformará el humedal FHSS1 en dos humedales de flujo vertical FV2 y FV3. Esto permitirá incrementar la capacidad durante todo el año, que también se ha visto que era necesario.

De esta forma, las obras consistirán en construir el tanque T3 (2,5 m de diámetro y 3 m altura), y convertir el humedal FHSS1 en humedales de flujo vertical FV2 y FV3, junto con otras pequeñas obras de adaptación de los sistemas de flujo. De este diseño resultan 200 m² de humedal de flujo horizontal subsuperficial (FHSS), 48 m² de humedal de flujo vertical (FV1) y 100 m² de humedales FV2 y FV3.

Humedales FV2 y FV3

Los humedales FV2 y FV3 surgirán de la transformación del humedal FHSS1 en dos humedales de flujo vertical. Esta conversión resulta sencilla, por lo que se detalla a continuación como realizarla. FV2 y FV3 consistirán en un vaso con paredes rectas y una altura total de las mismas de 0,8 m. Las dimensiones totales de la base serán de 10 m de ancho por 10 m de largo (5x10 m cada humedal).

La profundidad total del filtro será de 0,7 m y consiste (de abajo a arriba), en una capa de drenaje de 20 cm (grava gruesa, de 8-16 mm de diámetro), un geotextil, una capa de filtro de arena **lavada** de 40 cm de espesor, y una capa de arena fina **lavada** de 10 cm de espesor. El filtro de arena, de 40 cm de altura, consiste en arena con un d_{10} entre 0,25 y 1,2 mm, un d_{60} entre 1 y 3 mm y un coeficiente de uniformidad (d_{60}/d_{10}) inferior a 3,5. Debe ser **arena lavada**, ya que el contenido en partículas finas, de

menos de 0,125 mm no superará el 0,5% en peso. El filtro de arena se separará de la capa de drenaje por un geotextil abierto. Por encima de este filtro de arena irá otra capa de arena fina de entre 0,25 y 1 mm, **previamente lavada**, de unos 10 cm de espesor. Este filtro de arena es de menor granulometría que el FV1 construido inicialmente, debido a que los FV2 y FV3 serán la última etapa de afino, donde la concentración de materia orgánica y de sólidos es menor. Estos humedales operarán en periodos alternos de una semana de funcionamiento y otra semana de descanso.

Por último, tendremos un resguardo de 10 cm. El medio filtrante está encerrado en una membrana plástica (ya existente) y protegida por un geotextil a ambos lados.

La distribución del influente se hace mediante un sistema de tuberías de 1 pulgada (ó unos 30 mm) de diámetro, con orificios en el plano lateral de 3 mm de diámetro, alternando ambos lados cada 0,35 m.

La alimentación a los humedales FV2 y FV3 se realiza mediante una tubería de 70 mm perpendicular a la dirección del flujo y que se sitúa en la cabecera de los humedales FV2 y FV3, sobre la capa de distribución. Desde la misma, salen un total de 10 tuberías de 30 mm, uniformemente distribuidas, que reparten el influente por toda el área de los humedales FV2 y FV3.

Ciclo de operación del SBR

El reactor SBR persigue la reducción de la carga orgánica en periodos de alta carga (vendimia y trabajos posteriores, 2 meses). No nos interesa que se elimine toda la DBO₅ para que no comience la nitrificación, ya que es necesaria la presencia de nitrógeno para que no haya déficit de nutrientes en el resto de las etapas de depuración.

El tiempo de ciclo total (T_c) consiste en llenado (t_f), reacción/aireación (t_A), sedimentación (t_s) y vaciado (t_D). Se puede añadir también un tiempo de parada (t_i). Así, el tiempo total del ciclo es:

$$T_c = t_f + t_A + t_s + t_D + t_i$$

Ecuación 8-1

Al menos se necesitan dos tanques si el flujo es continuo, para que cuando un tanque está en el periodo de llenado, en el otro ocurran el resto de ciclos: aireación, sedimentación y vaciado. Esto es necesario para no parar la generación de aguas residuales mientras tienen lugar los periodos de sedimentación y vaciado. Para ello sería necesaria la instalación de electroválvulas que permitieran el paso a uno u otro tanque durante los diferentes ciclos. Así:

$$t_f = t_A + t_s + t_D$$

Ecuación 8-2

Asumimos los siguientes tiempos por periodo:

- $t_A = 2 \text{ h}$
- $t_s = 0.5 \text{ h}$
- $t_D = 0.5 \text{ h}$
- $t_l = 0$

Con lo cual, la suma de todos ellos será el tiempo de llenado $t_f = 3 \text{ h}$. para cada tanque (Nota: parte de la aireación también se dará en el periodo de llenado).

El tiempo total del ciclo será pues de 6 h, y el número de ciclos/tanque-día será de 4. Para un caudal en vendimia de $11 \text{ m}^3/\text{d}$, el volumen de llenado por ciclo será de $2,75 \text{ m}^3/\text{llenado}$.

Sería necesario realizar pruebas en laboratorio con agua residual de la bodega para determinar el tiempo real de sedimentación y el IVF, datos que nos ayudarán a optimizar el funcionamiento del SBR.

8.3.4.2 Opción B: convertir los humedales FHSS en humedales aireados

Si volviéramos a hacer el diseño con los parámetros originales ($26.000 \text{ g DBO}_5/\text{d}$), probaremos la opción de implantar aireación a los humedales FHSS.

Así, aplicando el porcentaje medio de eliminación de DBO_5 del digestor HUSB (21,3%, indicado en el capítulo 5), la carga orgánica de diseño bajaría y la carga de entrada al humedal FV, con una superficie de 50 m^2 sería de $410,8 \text{ g DBO}_5/\text{m}^2 \cdot \text{d}$.

Siguiendo la ecuación de la figura 3-3c (capítulo 3), la carga orgánica eliminada por el FV sería de 68,91 g DBO₅/m²·d. Por lo tanto, la carga orgánica superficial que entraría a los FHSS sería de 57 g DBO₅/m²·d.

La carga orgánica transversal que entraría a los FHSS sería de:

$$\frac{17.095 \frac{g \text{ DBO}_5}{d}}{30 \cdot 0,55 \text{ m}^2} = 1.036 \frac{g \text{ DBO}_5}{\text{m}^2 \cdot d} \quad \text{Ecuación 8-3}$$

Esto supone una sobrecarga muy elevada que podría provocar problemas de colmatación si se alimenta de forma continua durante todo el año. Pero hemos de tener en cuenta que esta carga orgánica tendrá lugar durante aproximadamente uno o dos meses al año, con lo que los humedales FHSS pueden recuperarse de esta sobrecarga el resto del año.

Vamos a simular el rendimiento de los humedales FHSS aireados usando el modelo de flujo pistón con la ecuación de primer orden (Kadlec & Wallace, 2008) para estimar la carga de salida de materia orgánica mediante la aireación artificial y las cinéticas de degradación:

$$\frac{C_s}{C_o} = e^{-K_{AT}/q} \quad \text{Ecuación 8-4}$$

$$K_{AT} = K_A \cdot \theta^{T_{med}-20} \quad \text{Ecuación 8-5}$$

donde C_s es la carga másica de DQO o NTK a la salida (mg/d), C_o es la carga másica de DQO o NTK a la entrada (mg/d), K_{AT} la constante de área de primer orden a temperatura T °C (m/d), q la carga hidráulica (m³/m²·d), K_A la constante de área de primer orden a 20 °C (m/d), T_{med} la temperatura media diaria (°C) y θ es la constante empírica abiótica, establecida en 1,06 según Rousseau *et al.* (2004). Utilizaremos la temperatura media del agua durante el periodo de vendimia de 2009 (periodo VII). Como K_A utilizaremos la encontrada por Ouellet-Plamondon *et al.* (2006) para

humedales de flujo horizontal aireados, plantados con *Phragmites australis* ($K_A = 0,26$). De este modo, la carga másica de DBO_5 a la salida sería de 628,8 g/d.

Si no tenemos en cuenta las pérdidas por evapotranspiración, la concentración de DBO_5 a la salida, para un caudal de 20 m³/d será de 31,44 g/m³. Este valor está por debajo de los 40 g DBO_5 /m³ permitidos por la legislación para el vertido a regato.

Vamos a probar según las constantes obtenidas por Nivala, (2012). Según Kadlec & Wallace (2008) el área del humedal es:

$$A = \frac{Q}{k_V \tau \varepsilon} \ln \left(\frac{C_0 - C^*}{C_i - C^*} \right) \quad \text{Ecuación 8-6}$$

Y despejando C_0 :

$$C_0 = \frac{(C_i - C^*)}{\left(1 + \frac{k_{AT}}{Pq}\right)^P} + C^* \quad \text{Ecuación 8-7}$$

donde C_0 es la concentración a la salida (g/m³); C_i es la concentración a la entrada (g/m³); C^* es la concentración de fondo (en nuestro caso, 10 mg DBO_5 /L); k_{AT} es la constante de área de primer orden a temperatura T (m/d); P es el número aparente de tanques en serie TIS (adimensional) y q es la carga hidráulica (m/d). Nivala (2012) utilizó una constante de área de 887 m/año (2,43 m/d) para la eliminación de DBO_5 química en un humedal aireado de flujo horizontal de 1 m de profundidad, y un P de 2. Para una carga orgánica de entrada de 17.095 g/d y un caudal de 20 m³/d, la concentración de DBO_5 es de 855 g/m³. De este modo, para un área de 300 m² de humedales FHSS, la carga hidráulica será de 0,067 m/d y la concentración de DBO_5 a la salida C_0 será de:

$$C_0 = \frac{(855 - 10)}{\left(1 + \frac{2,43}{2 \cdot 0,067}\right)^2} + 10 = 12,28 \frac{g \text{ } DBO_5}{m^3}$$

Lógicamente, según este método, la concentración de salida es menor ya que la constante de área de primer orden utilizada en este caso fue hallada para un humedal de 1 m de profundidad. Si quisiéramos obtener una concentración de DBO_5 a la salida de 30 mg DBO_5/L , el área necesaria sería de 90 m^2 . Esto implica que para cumplir los parámetros de vertido durante el resto del año podría airearse un sólo humedal y alimentar esporádicamente los otros dos humedales en periodos de baja actividad.

Es posible que para nuestro caso sea más fiable el método utilizado por Ouellet-Plamondon *et al.* (2006), ya que su humedal tenía una profundidad de 0,3 m, y se parece más a la profundidad de nuestros humedales (0,3 m FHSS1 y 0,6 m FHSS2 y FHSS3).

En ambos casos podemos comprobar que la opción de convertir los humedales FHSS en humedales aireados es muy adecuada. Esta aireación sólo tendría lugar durante la época de vendimia, con lo que el gasto en electricidad sería muy bajo.

8.4 Conclusiones

Los porcentajes medios de eliminación de DBO_5 y DQO del digestor HUSB fueron del 21,3% y 26,3% respectivamente (indicado en el capítulo 5). Se había estimado que el digestor HUSB tendría un reducido efecto sobre la DBO_5 y una eliminación del 30% de DQO, por lo que estas estimaciones se han considerado correctas. El objetivo principal del digestor HUSB era la eliminación de SS, lo que se ha alcanzado con éxito (eliminación promedio del 60%, indicado en el capítulo 5).

El humedal FV ha operado con una eficacia de eliminación del 60% a VCOS de hasta 100 g $\text{DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$, y alcanzando una eliminación máxima de 100 g $\text{DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$ para VCO de 200 g $\text{DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$ y superiores. Estas eficacias son similares o superiores a las previstas en el diseño inicial. El humedal FHSS, en su conjunto, muestra un porcentaje de eliminación de DBO_5 del 70% a VCOS inferior a 6 g $\text{DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$, alcanzando una eliminación máxima de 6 g $\text{DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$ a una VCOS de 10,6 g $\text{DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$ y reduciéndose a 4,6 g $\text{DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$ eliminados a partir de una VCOS de 15,6 g $\text{DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$ o superior. La eficacia de los humedales FHSS ha sido similar o ligeramente inferior a la

prevista en el diseño, pero sobre todo muy inferiores a las eficacias indicadas en algunos estudios previamente publicados.

En el período de vendimia y en momentos puntuales del resto del año se superaron los parámetros de vertido respecto a la materia orgánica (DQO y DBO₅). Esto se ha debido a que tanto el caudal como la carga orgánica resultaron superiores a las estimadas en el diseño, con valores en exceso del 122% en caudal y 175% en DBO₅ en el año 1, y del 204% en caudal y 383% en DBO₅ en el año 2. Todo ello ha llevado a sugerir una ampliación o modificación de la planta depuradora, tomando en consideración dos opciones.

Una de las opciones de modificación consiste fundamentalmente en la transformación de los tanques de homogeneización en un reactor SBR (sólo para la vendimia) y la transformación del humedal FHSS1 en dos humedales FV2 y FV3. Esta modificación garantizaría el cumplimiento de los parámetros de vertido en vendimia.

La otra opción propuesta consiste en transformar los humedales horizontales FHSS en humedales aireados que funcionarían como tales sólo durante la vendimia. El resto del año sólo uno de los humedales funcionaría como aireado, alimentándose los otros dos de forma esporádica en periodos de baja actividad. Esto también garantizaría el cumplimiento de los parámetros de vertido.

A la hora de diseñar una planta depuradora con humedales para una bodega es muy importante prever aumentos en la producción, ya que se ha visto que en un año se puede duplicar la producción de vino, lo que afecta a la depuración de las aguas.

8.5 Bibliografía

- Artiga, P., Ficara, E., Malpei, F., Garrido, J.M., Méndez, R. (2005). Treatment of two industrial wastewaters in a submerged membrane bioreactor. *Desalination*, 179: 161-169.
- Austin, D., Nivala, J. (2009). Energy requirements for nitrification and biological nitrogen removal in engineered wetlands. *Ecological engineering* 35, 184–192.

- Chazarenc, F., Merlin, G. (2005). Influence of surface layer on hydrology and biology of gravel bed vertical flow constructed wetlands. *Water Science and Technology*, vol. 51, nº. 9, pp. 91–97.
- Cooper, P.F., Job, G.D., Green, M.B., and Shutes, R.B.E. (1996). *Reed Beds and Constructed Wetlands for Wastewater Treatment*, WRc Swindon, Wiltshire.
- Fernández, B., Seijo, I., Ruiz-Filippi, G., Roca, E., Tarenzi, L., Lema, J.M. (2007). Characterization, management and treatment of wastewater from white wine production. *Water Science and Technology* 56(2), 121-128.
- García, J., Corzo, A. (2008). *Depuración con humedales construidos. Guía práctica de diseño, construcción y explotación de sistemas de humedales de flujo subsuperficial*. Universitat Politècnica de Catalunya. <http://upcommons.upc.edu/e-prints/handle/2117/649>.
- Grismer, M.E., Carr, M.A., Shepherd, H.L. (2003). Evaluation of constructed wetland treatment performance for winery wastewater. *Water Environmental Research* 75(5), 412-421.
- Grupo Aema (2014). *Webinar de tecnologías aplicadas a la depuración de aguas en bodegas*.
- Kadlec, R.H., Wallace, S.D. (2008). *Treatment Wetlands*, Second edition. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Masi, F., Conte, G., Martinuzzi, N., Pucci, B. (2002). Winery high organic content wastewaters treated by constructed wetland in mediterranean climate. IWA 8th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control. Arusha, Tanzania, September 2002.
- Metcalf & Eddy., Tchobanoglous, G., Burton, F. L. 1., & Stensel, H. D. (2003). *Wastewater engineering: Treatment and reuse* (4th ed.). Boston: McGraw-Hill.

- Mosteo, R., Ormad, P., Mozas, E., Sarasa, J., Ovelleiro, J.L. (2006). Factorial experimental design of winery wastewaters treatment by heterogeneous photo-Fenton process. *Water Research* 40, 1561-1568.
- Mulidzi, A.R. (2007). Winery wastewater treatment by constructed wetlands and the use of treated wastewater for cash crop production. *Water Science and Technology* 56(2), 103-109.
- Nivala, J. (2012). Effect of design on treatment performance, plant nutrition and clogging in subsurface flow treatment wetlands. PhD Thesis. Department of Bioscience. Aarhus University (Denmark).
- Ouellet-Plamondon, C., Chazarenc, F., Comeau, Y., Brisson, J. (2006). Artificial aeration to increase pollutant removal efficiency of constructed wetlands in cold climate. *Ecological engineering* 27, 258–264.
- Petruccioli, M., Duarte, J.C., Eusebio, A., Federici, F. (2002). Aerobic treatment of winery wastewater using a jet-loop activated sludge reactor. *Process Biochemistry* 37, 821-829.
- Platzer, C. (1999). Design recommendations for subsurface flow constructed wetlands for nitrification and denitrification. *Water Science and Technology* 40 (3), 257-263.
- Rousseau, D.P.L., Vanrolleghem, P.A., De Pauw, N., (2004). Model-based design of horizontal subsurface flow constructed treatment wetlands: a review. *Water Research* 38, 1484–1493.
- Shepherd, L.H., Grismer, M.E. and Tchobanoglous, G. (2001). Treatment of high strength winery wastewater using a subsurface flow constructed wetland. *Water Environmental Research* 73(4), 394.
- USEPA. (United States Environmental Protection Agency) (2000). Constructed wetlands for the treatment of Municipal wastewaters. EPA/625/R-99/010, USEPA Office of Research and Development, Cincinnati, OH.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Capítulo 3:

El sistema híbrido de humedales a escala real trató con éxito las aguas residuales de la bodega. El promedio de VCOS aplicada al FV fue de 43 a 466 g DQO/m²·d y de 22 a 396 g DBO₅/m²·d, mientras que la eliminación de DQO osciló entre el 29% y el 70% y la eliminación de DBO₅ fue del 36% al 68%. Para las siguientes unidades FHSS, la VCOS promedio varió entre 3,6 y 55 g DQO/m²·d y entre 1,5 y 32 g DBO₅/m²·d, mientras que la eliminación de DQO osciló entre el 23% y el 79% y la eliminación de DBO₅ estuvo entre el 13% y el 85%.

Las tasas de eliminación superficial alcanzaron hasta 41 g DQO/m²·d, 25 g DBO₅/m²·d y 4,4 g SST/m²·d en el sistema global (FV+FHSS), que también eliminó hasta 1,4 g NTK/m²·d, 0,7 g NH₃-N/m²·d y 0,04 g PO₄³⁻/m²·d. Las eliminaciones globales del sistema fueron de 54-93% para la DQO, 45-95% para la DBO₅ y 75-94% para los SST. Sin embargo, alcanzar eliminaciones globales del 80% o mayores requieren VCOSs menores a 37 g DQO/m²·d, 23 g DBO₅/m²·d y 3,6 g SST/m²·d.

La VCOS y la T fueron los principales parámetros que determinaron el rendimiento y eficacia de la unidad FV, mientras que la concentración influente y la VCOS fueron probadas como las mejores elecciones para las unidades FHSS. La recirculación del efluente tuvo un efecto beneficioso mínimo cuando se aplicó durante el tratamiento de agua residual de concentración media.

Capítulo 4:

Los resultados obtenidos indican claramente que las presentes unidades FHSS funcionaron a menor rendimiento que los primeros humedales artificiales que trataban aguas residuales de bodegas consultados en la bibliografía. En comparación con los lechos más profundos (0,6 m), el menos profundo (0,3 m) mostró una menor eficacia a elevadas concentraciones influentes, una mayor tasa de acumulación de sólidos y mayores emisiones de metano. Podemos destacar las siguientes conclusiones del presente estudio:

- ❧ Concentraciones influentes de DBO_5 mayores de 400-600 mg/L aproximadamente causaron acusados descensos en el porcentaje de eliminación en todos los casos, indicando una posible inhibición por sustrato.
- ❧ Se alcanzó una máxima SRR rondando los 7-8 g $\text{DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$ en todos los humedales a relativamente bajas VCOS de unos 10 g $\text{DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$ (FHSS1) o unos 20 g $\text{DBO}_5/\text{m}^2\cdot\text{d}$ (FHSS2 y FHSS3). A mayor VCOS la SRR neta descendió.
- ❧ Los polifenoles no parecen ser la causa de la inhibición por sustrato, aunque se necesitaría mayor investigación en este sentido.
- ❧ Los efluentes más oxigenados se obtuvieron de la unidad FHSS menos profunda (FHSS1) pero sólo cuando la VCOS era baja. En cambio, esta unidad pareció ser más sensible a la inhibición por sustrato.
- ❧ Los valores obtenidos de k_A para la eliminación de DBO_5 fueron 0,032 (FHSS1), 0,032 (FHSS2) y 0,028 (FHSS3) m/d, que son menores que algunos consultados en la bibliografía.
- ❧ La acumulación de sólidos resultó significativamente mayor en la unidad menos profunda (FHSS1) que en las otras dos. En todos los casos, las tasas de acumulación aumentaron con el tiempo.
- ❧ A pesar del incremento en la acumulación de sólidos, se encontraron elevadas conductividades hidráulicas después de 2,8 años de operación, mostrando un mayor riesgo de colmatación en la unidad más delgada (FHSS1).
- ❧ Las emisiones de metano variaron entre 143 y 1.899 mg $\text{CH}_4/\text{m}^2\cdot\text{d}$, con una media de 496 ± 650 mg $\text{CH}_4/\text{m}^2\cdot\text{d}$. Las emisiones de CO_2 estuvieron entre 1783 y 6.137 mg $\text{CO}_2/\text{m}^2\cdot\text{d}$, presentando un valor medio de 3.478 ± 1.662 mg $\text{CO}_2/\text{m}^2\cdot\text{d}$.

Capítulo 5:

El digestor anaerobio de flujo ascendente ha mostrado una alta eficacia de eliminación de sólidos suspendidos cuando trataban aguas de bodega, y ha ayudado a los humedales a operar con altas cargas sin colmatación. El digestor anaerobio redujo la carga de entrada de SST a los humedales en un 76%, disminuyendo la alta concentración de SST en el influente a menos de 200 mg/L. No se observó colmatación después de 2,2 años de operación a velocidades de cargas superficiales de 18 ± 13 g DBO₅/m²-d para el sistema global de humedales. Al final de este tiempo, la acumulación de sólidos en los humedales FHSS tratando aguas de bodega alcanzaron 4,6 kg SST/m², mientras que la conductividad hidráulica resultó en 134 ± 22 m/d. El digestor anaerobio produjo efluentes con un contenido en SST independiente de las características del influente y del caudal aplicado. Por otro lado, en los humedales se observó una hidrólisis y eliminación neta de sólidos orgánicos alimentados al tiempo que una generación y acumulación de sólidos inorgánicos.

Capítulo 6:

El sistema híbrido UASB-HC que trató aguas residuales domésticas mostró una eliminación de MP más elevada que la indicada en algunos estudios anteriores. Este comportamiento se atribuyó a las condiciones de mayor reducción del potencial redox en las unidades del sistema UASB-HC debido a los procesos anaerobios acaecidos en el reactor UASB y a la aplicación de una alta VCOS en las unidades de humedales. Se encontraron altas eficacias de eliminación para algunos metales según el siguiente orden: 94%>Sn>Cr>Cu>Pb>Zn>Fe>63%. Se registraron eficacias medias de eliminación para el Ni (49%), Hg (42%) y Ag (40%), aunque los porcentajes para el Hg y la Ag podrían estar subestimadas por la aparición de varios valores del efluente por debajo del límite de detección. Finalmente, el Mn y el As mostraron porcentajes de eliminación negativos aunque sólo el Mn disuelto mostró diferencias significativas entre la concentración influente y efluente.

Las eficacias de eliminación de los MP totales fueron muy similares en el reactor UASB y en el humedal FHS, cuando se expresaron respecto a la base del influente frente a la unidad de tratamiento respectiva y fueron claramente menores (incluso negativas) en

la unidad FHSS. Se observó una correlación entre el porcentaje de eliminación y la concentración influente para la mayoría de los MP en el digestor UASB pero no así en las unidades FHS y FHSS. La eliminación de MP en su forma disuelta tuvo lugar principalmente en el reactor UASB, excepto para el Fe y el Mn. El humedal FHS también contribuyó a la eliminación de formas disueltas de Sn, Cu, Pb y Ni. La eficacia de eliminación del Sn, Cr, Cu, Zn y Ni se mantuvo a lo largo del periodo de operación (de 2,7 a 4,8 años) mientras que se observó un decrecimiento para el Pb, Fe, As y Mn.

Siguiendo el camino del tratamiento, el lodo del UASB actuó como el principal sumidero de la mayoría de MP, seguido de la acumulación en el humedal FHS. El balance global de masas para la suma de Sn, Cr, Cu, Zn y Fe resultó en la siguiente distribución como porcentaje de la masa influente respecto del sistema global: lodo UASB (34,7%), sólidos del FHS (18,1%), sólidos del FHSS (7,8%) y efluente final (9,8%), lo que indica una pérdida total del 29,7% para estos metales. El Zn, Cu y Cr mostraron concentraciones mayores que los fertilizantes orgánicos estándar para agricultura en el lodo del UASB y en los sólidos del humedal FHS.

Capítulo 7:

Las emisiones de metano, de forma global, se incrementaron desde los 267 ± 188 mg $\text{CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ en el año de operación, hasta los 543 ± 161 mg $\text{CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ a los 5 años de operación. Inicialmente las emisiones de metano decrecían en la dirección de flujo, mientras que pasados 5 años de operación no se registraron variaciones significativas en función de la posición en los humedales. Respecto al CO_2 , las emisiones globales medias se situaron en el rango de 3500-5800 mg $\text{CO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ a los 5 años de operación, aunque con valores que alcanzaron los 30.000 mg $\text{CO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ en una de las campañas, pero sin diferencias significativas entre las unidades FHS y FHSS o la posición en el humedal.

En términos generales no se encontraron variaciones significativas entre emisiones de metano obtenidas de las campanas con y sin plantas, y tampoco se observaron diferencias día-noche. Períodos reducidos de medición ofrecen valores ligeramente superiores de emisión de metano (en unos 50 mg $\text{CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{d}$) en comparación con rangos de medición más amplios. El período de medición de 24 horas es suficiente,

pudiendo reducirse a 5-6 h cuando las emisiones son elevadas (mayores de unos 200 mg CH₄/m²·d). Sin embargo, la prolongación excesiva del tiempo de medida (hasta 7 días) reduce de forma acusada los valores obtenidos. Las emisiones de metano se correlacionan con la edad de los humedales (o acumulación de materia orgánica en los mismos) y la estación del año. Los datos disponibles se adaptan a un modelo que prevé valores máximos en primavera y decrecientes en la secuencia primavera-verano-otoño-invierno.

Las mediciones de emisión de CO₂ se deben realizar en un período mínimo de 24 h, para incluir los efectos día/noche y obtener valores representativos, mientras que periodos de medida superiores a 48 h ofrecen valores de emisión inferiores. No se ha observado un efecto claro de la temperatura en los valores de emisión de CO₂.

Capítulo 8:

Los porcentajes medios de eliminación de DBO₅ y DQO del digestor HUSB fueron del 21,3% y 26,3% respectivamente (indicado en el capítulo 5). Se había estimado que el digestor HUSB tendría un reducido efecto sobre la DBO₅ y una eliminación del 30% de DQO, por lo que estas estimaciones se han considerado correctas. El objetivo principal del digestor HUSB era la eliminación de SS, lo que se ha alcanzado con éxito (eliminación promedio del 60%, indicado en el capítulo 5).

El humedal FV ha operado con una eficacia de eliminación del 60% a VCOS de hasta 100 g DBO₅/m²·d, y alcanzando una eliminación máxima de 100 g DBO₅/m²·d para VCO de 200 g DBO₅/m²·d y superiores. Estas eficacias son similares o superiores a las previstas en el diseño inicial. El humedal FHSS, en su conjunto, muestra un porcentaje de eliminación de DBO₅ del 70% a VCOS inferior a 6 g DBO₅/m²·d, alcanzando una eliminación máxima de 6 g DBO₅/m²·d a una VCOS de 10,6 g DBO₅/m²·d y reduciéndose a 4,6 g DBO₅/m²·deliminados a partir de una VCOS de 15,6 g DBO₅/m²·d o superior. La eficacia de los humedales FHSS ha sido similar o ligeramente inferior a la prevista en el diseño, pero sobre todo muy inferiores a las eficacias indicadas en algunos estudios previamente publicados.

En el período de vendimia y en momentos puntuales del resto del año se superaron los parámetros de vertido respecto a la materia orgánica (DQO y DBO₅). Esto se ha debido a que tanto el caudal como la carga orgánica resultaron superiores a las estimadas en el diseño, con valores en exceso del 122% en caudal y 175% en DBO₅ en el año 1, y del 204% en caudal y 383% en DBO₅ en el año 2. Todo ello ha llevado a sugerir una ampliación o modificación de la planta depuradora, tomando en consideración dos opciones.

Una de las opciones de modificación consiste fundamentalmente en la transformación de los tanques de homogeneización en un reactor SBR (sólo para la vendimia) y la transformación del humedal FHSS1 en dos humedales FV2 y FV3. Esta modificación garantizaría el cumplimiento de los parámetros de vertido en vendimia.

La otra opción propuesta consiste en transformar los humedales horizontales FHSS en humedales aireados que funcionarían como tales sólo durante la vendimia. El resto del año sólo uno de los humedales funcionaría como aireado, alimentándose los otros dos de forma esporádica en periodos de baja actividad. Esto también garantizaría el cumplimiento de los parámetros de vertido.

A la hora de diseñar una planta depuradora con humedales para una bodega es muy importante prever aumentos en la producción, ya que se ha visto que en un año se puede duplicar la producción de vino, lo que afecta a la depuración de las aguas.