



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

Grado en Química

Memoria del Trabajo de Fin de Grado

Influencia del pH en la eficiencia del tratamiento de aguas residuales en humedales construidos de flujo vertical

Influencia do pH na eficiencia do tratamento de augas residuais en humidais construidos de fluxo vertical

Influence of pH in wastewater treatment efficiency in vertical flow constructed wetlands

Directores: Isabel Ruíz Bolaños
Manuel Soto Castiñeira

Sandra Yáñez Torrente

Curso: 2017/2018 – Convocatoria: Febrero

Abreviaturas

DBO₅: Demanda Biológica de Oxígeno.

DQO: Demanda Química de Oxígeno.

Desv. Est.: Desviación estándar.

HC: Humedal construido.

N-total: Nitrógeno Total.

OD: Oxígeno disuelto.

POR: Potencial Redox

Qv: Caudal volumétrico.

SS: Sólidos en suspensión.

SST: Sólidos en suspensión totales.

SSV: Sólidos en suspensión volátiles.

T^a: Temperatura.

VCSE: Velocidad de Carga de Eliminación Superficial.

VCH: Velocidad de Carga Hidráulica.

VCS: Velocidad de Carga Superficial.

Resumen

Este trabajo se centra en el estudio del efecto de la caída del pH en el tratamiento de aguas residuales de bodega en un humedal construido subsuperficial de flujo vertical en un solo paso, y a escala de laboratorio.

Las aguas residuales de vinería se caracterizan principalmente por su variabilidad estacional, presentando un alto contenido de carga orgánica y pH bajo, al menos durante el periodo de vendimia. En este trabajo se han utilizado aguas sintéticas que simulan las aguas residuales de bodega en el periodo de cosecha, las cuales presentan una concentración de aproximadamente 2000 mg DQO /L. El estudio tiene lugar durante un periodo de tres meses y medio en el que se ha aplicado una velocidad de carga hidráulica superior a 75 mm/d y una velocidad de carga superficial en el rango de 100-200 g DQO / m²·d. Las características de los efluentes se determinaron durante los periodos de operación a pH influente de 7.0-6.5 y 4.5, para ello se analizaron los siguientes parámetros: SS, DQO, DBO₅, N-total, N-NO³⁻, N-NH₄⁺, P-PO₄³⁻ y medidas in-situ (pH, OD, POR).

Los resultados mostraron una buena eficiencia de eliminación para la DQO y DBO₅ cuyos porcentajes son superiores al 88% y 96% respectivamente; por lo que el pH bajo no afecta a la eliminación de la materia orgánica, mientras que para el nitrógeno si disminuyó su porcentaje de eliminación hasta el 55% para el N-total y el 21% N-NH₄⁺.

Palabras clave

Humedales construidos, flujo subsuperficial, aguas residuales, sector vinícola, elevada carga orgánica, pH bajo.

Resumo

O traballo céntrase no estudo do efecto da caída do pH no tratamento de augas residuais de bodega nun humidal construído subsuperficial de fluxo vertical nun solo paso, e á escala de laboratorio.

As augas residuais de viñería caracterízanse principalmente por a súa variabilidade estacional, presentan un alto contido de carga orgánica e pH baixo, ao menos durante o período de vendimia. Neste traballo utilizáronse augas sintéticas que simulan as augas residuais de bodega no período de colleita, as cales presentan unha concentración aproximadamente 2000 mg DQO / L. O estudo ten lugar durante un período de tres meses e medio, no que se aplicaron unha velocidade de carga hidráulica superior a 75 mm/d e unha velocidade de carga superficial no rango de 100-200 g DQO /m²·d. As características dos efluentes determináronse durante os períodos de operación a pH influente de 7.0-6.5 e 4.5, para elo se analizaron os seguintes parámetros: SS, DQO, DBO₅, N-total, N-NO³⁻, N-NH₄⁺, P-PO₄³⁻ e medidas in-situ (pH, OD, POR).

Os resultados mostraron unha boa eficiencia na eliminación para a DQO y DBO₅ con porcentaxes superiores ao 88% y 96% respectivamente. Así. O pH baixo non afecta á eliminación da materia orgánica, mentres que para o nitróxeno si diminúe a súa porcentaxe de eliminación ata o 55% no N-total e até o 21% no N-NH₄⁺.

Palabras clave

Humidais construídos, fluxo subsuperficial, augas residuais, sector vinícola, elevada carga orgánica, pH baixo.

Abstract

The aim of this study is analyze the effect of pH decrease on winery wastewaters treatment through a in subsuperficial vertical flow constructed wetland on a single step, at laboratory scale.

Winery wastewaters distinguish itself by its stational variability, showing high charges of organic load and low pH, at least during the harvest period. To that end, we used sinthetic waters which simulate winery wastewaters of the harvest period, which display concentrations around of 2000 mg COD/L. The investigation was carried out over a period of three and a half months, implementing a hydraulic loading rate higher than 75 mm/d and a surface loading rate between 100 – 200 g COD / m²·d. The characteristics of the effluents were determined during the operation periods with an influent pH of 7.0-6.5 and 4.5. To do that, this study analyzes the following parameters: SS, COD, BOD₅, N-total, N-NO³⁻, N-NH₄⁺, P-PO₄³⁻, and in place measurements (pH, DO, ROP).

The results show a high-efficiency reduction on the COD and BOD₅ parameters, which percentages are higher than 88% and 96% respectively; consequently low pH doesn't decrease the organic matter elimination process. However, the nitrogen elimination process efficiency was reduced to 55% N-total and 21% in the case of N-NH₄⁺.

Key words

Constructed wetlands, subsurface flow, winery wastewater, high strength, low pH.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Aguas residuales.....	1
1.2. Aguas residuales del sector vinícola.....	4
1.3. Humedales construidos.....	6
1.3.1. Elementos estructurales de un humedal	6
1.3.2. Procesos presentes en los humedales.....	7
1.3.3. Tipos de humedales construidos.....	9
1.4. Mecanismos de eliminación de sustancias contaminantes	11
1.4.1. Eliminación de sólidos en suspensión.....	12
1.4.2. Eliminación de materia orgánica	13
1.4.3. Nutrientes	14
1.4.2.1. Eliminación de nitrógeno	14
1.4.2.2. Eliminación de fósforo	17
1.4.2.3. Eliminación de patógenos.....	17
1.4.2.3.- Otros contaminantes	17
1.5. Ventajas e inconvenientes de los humedales construidos.....	18
1.7. Influencia del pH.....	20
2. Objetivos.....	23
3. Materiales y métodos.....	24
3.1. Alimentación mediante aguas residuales sintéticas.....	24
3.2. Configuración y características del sistema de tratamiento	25
3.3. Determinación de perfiles de flujo.....	28

3.4. Planificación de la puesta en marcha y operación.....	29
3.5.-Técnicas de análisis de los parámetros físico-químicos	30
3.5.1.- Medidas in-situ.....	30
3.5.2.- Determinación de sólidos en suspensión (SS).....	30
3.5.3.- Determinación de Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	31
3.5.4. Determinación de Demanda Biológica de Oxígeno (DBO ₅).....	31
3.5.5. Determinación de nitratos (N-NO ₃ ⁻).....	32
3.5.6. Determinación de Nitrógeno Total.....	33
3.5.7. Determinación de amonio (N-NH ₄ ⁺).....	33
3.5.8. Determinación de fosfatos (P-PO ₄ ³⁻)	34
3.6. Velocidad de carga superficial y eficiencia de depuración	34
4. Resultados.....	37
4.1. Condiciones de operación	37
4.2. Características del influente	38
4.3. Operación del sistema. Evaluación del efluente	39
4.3. Características del efluente	42
4.4. Perfiles de flujo.....	43
4.5. Evaluación del rendimiento y la eficiencia de la depuración.	44
5. Conclusiones	48
Bibliografía.....	51

Capítulo 1. Introducción

1.1- Aguas residuales

El agua es un recurso natural esencial para el desarrollo de la vida. La demanda mundial de agua presenta un notable aumento, siendo esta difícil de abastecer debido a los escasos recursos hídricos, que con el paso del tiempo, se ven más comprometidos por su excesivo agotamiento, la contaminación y el cambio climático.

Este auge de demanda mundial se debe no solo al sector agrícola (al que se destina el 70% de las extracciones mundiales) sino también a la producción industrial y energética, así como a la urbanización acelerada y el desarrollo de sistemas de suministro de aguas municipales y de saneamiento. Debido a esta gran demanda surge la necesidad de una mejora en la gestión del agua (Álvarez et al., 2005).

En los últimos siglos, se potenció el desarrollo industrial. De esta manera, hoy en día, la mayoría de los compuestos utilizados en la fabricación de productos son desarrollados por la industria química (fibras sintéticas, plásticos, medicamentos, etc). Esto provoca el vertido al medio ambiente de efluentes líquidos, sólidos o gaseosos de una gran cantidad de sustancias. Muchas de estas sustancias, debido a su actividad antrópica y su carácter xenobiótico, muestran un limitado poder en los ciclos naturales de descomposición. Otras tienen un origen biológico y pueden autodepurarse en los medios naturales, pero solo cuando son generadas en pequeñas cantidades. En conjunto, originan lo que se conoce como aguas residuales, no solo provenientes de las industrias sino también de origen doméstico, de infiltración y pluviales. Una de las pautas a seguir para mejorar la gestión del agua, sería el tratamiento de estas aguas residuales (Álvarez et al., 2005).

Galicia es una de las comunidades autónomas en las que el tratamiento de aguas residuales está más atrasado. El modelo de saneamiento existente presenta una doble perspectiva de insostenibilidad económica y ambiental (Álvarez et al., 2005).

Muchas de las instalaciones existentes de tratamiento de aguas residuales no funcionan adecuadamente. Presentan capacidades de tratamiento insuficientes, y los consumos energéticos suelen ser elevados por los que existe una cantidad grande de vertidos no depurados eficientemente. Además existe transferencia de contaminación

a otros medios (vía atmosfera o a través de lodos) y falta de flexibilidad para adaptarse a las variaciones de caudales.

Estas circunstancias hacen realidad la inherente contaminación creciente de los ríos y aguas litorales, donde se estima que el 90% recibe vertidos contaminantes. El consumo de oxígeno, la colmatación de los lechos por partículas y la acumulación de sustancias no biodegradables fomentan un mayor efecto contaminante (Álvarez et al., 2005).

Debemos plantearnos un sistema de saneamiento renovado en el que exista un control y prevención de contaminación, un consumo de agua responsable y promoción de sistemas naturales, simples y con costes más bajos. Un ejemplo de ellos serían los humedales construidos.

La composición y el caudal de las aguas residuales varía según los hábitos de la población (alimentación, higiene, etc.), si hay o no recogida de pluviales, y la existencia de vertidos industriales. Los parámetros más importantes para conocer la calidad de las aguas residuales son: contenido de materia orgánica, sólidos en suspensión, nutrientes, metales pesados y de otras sustancias químicas específicas, y el potencial y la salinidad. Cada efluente presenta unas características propias que determinan su impacto ambiental, y sirven también, para definir y diseñar una estrategia de tratamiento (Álvarez et al., 2005).

Las características específicas que presentan los efluentes procedentes de las industrias los hacen difíciles de tratar, lo que provoca a menudo, grandes limitaciones en su tratamiento (Seoánez, 2012). Estos efluentes industriales varían en composición y carga, y se caracterizan principalmente por un alto contenido de materia orgánica, además de nutrientes y metales. Son efluentes que provienen generalmente del agua utilizada para la limpieza y enfriamiento. La tabla 1.1 muestra algunos ejemplos de efluentes de diferentes industrias indicando su origen y sus características más notables (Wu et al., 2015).

Los humedales construidos podrían presentar una alternativa para el tratamiento de este tipo de efluentes, ya que en las últimas décadas se encuentra en un gran apogeo, debido a que son sistemas de depuración natural diseñados para mejorar la calidad del agua requiriendo para ello poca energía, operatividad y mantenimiento (Wu et al., 2015).

Tabla 1.1 | Principales características de los diferentes efluentes industriales.

Industria	Origen	Características
Vinícola	Lavado de equipo y botellas; Refrigeración.	(1)Flujos y cargas variables; (2)Alto contenido de materia orgánica y SS; (3) pH ácido
Café	Lavado y pelado de café	(1)Rico en nutrientes y materia orgánica; (2) Compuestos fenólicos; (3) pH ácido
patata	Lavado, pelado y troceado	(1)Alto contenido en nitrógeno orgánico; (2) notable SS y materia orgánica
Lechera	Procesado y lavado	(1)Alto contenido en DQO, SST, fósforo y O&G; (2) Sólidos de leche y grasa; (3) pH ligeramente ácido
Pesquera	Procesado	(1) Altas concentraciones de materia orgánica, nitrógeno, sales y SS
Almidón	Almidón e industria de la celulosa	(1) Alto nivel de DQO y turbidez
Matadero	Procesado	(1) Alto contenido de materia en suspensión; (2) DQO en forma coloidal
Petrolífera y refinería	Separación de petróleo y refinería	(1) Baja biodegradabilidad; (2) Incluye petróleo, varios hidrocarburos, metales, compuestos fenólicos y sales
Curtiduría	Procesado	(1) Alta carga orgánica; (2) Alto contenido de sales
Minería	Minas	(1)Elevadas concentraciones de hierro, sulfato y metales pesados; (2) pH ácido
Papel	Fabricación de papel y derivados	(1) Baja biodegradabilidad; (2) Presencia de compuestos clorofenólicos
Destilería	Lavado	(1) Alta carga orgánica
Textil	Teñido de textil	(1) Tintes residuales nocivos y altamente coloreados; (2) pH alcalino

1.2.- Aguas residuales del sector vinícola

Al año se producen mundialmente 250MHL de vino de los cuales, el 62% se produce en Europa. Esto genera grandes flujos de aguas residuales procedentes de las etapas de procesamiento de la uva (cosecha y trasiego), embotellamiento y limpieza (Wu et al., 2015).

Estas aguas residuales presentan una composición compleja que implica un gran problema para el medio ambiente. Sus flujos y concentraciones varían durante todo el año, dependiendo de varios factores como la cadena de proceso industrial utilizado, la estacionalidad (cosecha, trasiego y embotellado) o el tipo de vino producido. Se aprecia que por cada litro de vino se genera 1.6-2.0L de aguas residuales, con una relación entre carga orgánica y vino producido de 5-10Kg DQO/m³ (Masi et al., 2015; Serrano et al., 2011).

Las aguas residuales de vinería se caracterizan por contener una cantidad elevada de materia orgánica y una cantidad variable de sólidos en suspensión. (Serrano et al., 2011). Las principales características específicas de estas aguas se presentan a continuación (Masi et al., 2015):

- Elevada carga orgánica, principalmente definida por azúcares altamente solubles, 25 alcoholes diferentes, ácidos y compuestos recalcitrantes de alto peso molecular (por ejemplo, polifenoles), 26 taninos y ligninas. El etanol y, en menor medida, los azúcares (fructosa y glucosa) representan más del 90% de la carga orgánica.
- Concentración media o baja de sólidos en suspensión.
- La concentración de nutrientes (nitrógeno y fósforo principalmente) es generalmente baja
- El pH varía de 3.5 a 7, variable según la estacionalidad.

En la Tabla 1.2 se muestra la caracterización de las aguas residuales de bodega (Masi et al., 2015).

Tabla 1.2 | *Caracterización de las aguas residuales de una Bodega.*

Parámetro	Mínimo	Máximo	Promedio	Objetivo de tratamiento
DQO (mg/L)	340	49,103	14,570	120-160
DBO₅ (mg/L)	181	22,418	7,071	20-40
SST (mg/L)	190	18,000	1,695	35-80
pH	3.5	7.9	4.9	6-8
N total (mg/L)	2.88	364	26	15-35

A la vista de la caracterización anterior, la principal problemática de estas aguas se encuentra en un pH variable (según la estacionalidad), un bajo contenido de nutrientes (dando lugar a una relación C/N desfavorable que dificulta el crecimiento microbiano), alto contenido de compuestos biodegradables (que dan lugar a dificultades en el funcionamiento de los sistemas biológicos) (Petruccioli et al., 2002), fluctuaciones en carga y concentración (diaria y estacionalidad), y fitotoxicidad atribuida a tóxicos orgánicos y compuestos inorgánicos (fenoles o taninos) (Arienzo et al., 2009).

Las complejas características de estas aguas hacen que su tratamiento a partir de métodos convencionales originen efluentes ya tratados con cierta concentración de contaminantes, por lo que no cumpliría las normas para el vertido directo de aguas correctamente (Wu et al., 2015).

Los métodos de tratamiento basados en procesos químicos y biológicos abren una puerta al tratamiento de estos efluentes. Se basan principalmente en procesos aeróbicos, procesos anaeróbicos, oxidación química, fotocatalisis y fertirrigación (Masi et al., 2015).

En las últimas décadas la aplicación de humedales construidos (HC) para el tratamiento de aguas residuales de bodega han demostrado ser una tecnología eficiente, de bajo coste y mantenimiento, además de proporcionar un ahorro energético. Los efluentes tratados mediante humedales construidos muestran una buena reducción de materia orgánica, un bajo contenido de nutrientes y contaminantes, y además presentan un pH cercano a la neutralidad. Asimilan en buena medida las variaciones estacionales de carga y flujo (Masi et al., 2015).

Los humedales se presentan, por tanto, como una buena alternativa a los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales de bodegas de tamaño medio.

1.3.- Humedales construidos.

Los humedales construidos son sistemas de depuración pasivos capaces de emular y aprovechar las propiedades y procesos que ocurren en los humedales naturales, pero de manera más controlada (Vymazal., 2014). Tanto el suelo, como la vegetación y la actividad microbiana presente están involucrados en estos procesos naturales de eliminación de contaminantes.

Son sistemas de depuración capaces de tratar una amplia variedad de efluentes tanto industriales, como agrícolas, domésticos, urbanos, etc. Presentan una buena viabilidad para poblaciones menores de 2000 habitantes, con un gran potencial de sostenibilidad cuando se diseñan y se mantienen de forma adecuada (Carballeira et al., 2016). Para este tipo de sistemas el uso de energía y mantenimiento son muy bajos.

La utilización de humedales construidos tiene múltiples fines, no solo el tratamiento de aguas residuales, sino también el uso de efluentes ya tratados como fuente de agua para crear y restaurar humedales naturales, reutilización en el sector agrícola o como mejora ambiental (Vymazal., 2014).

Están constituidos principalmente por lagunas o canales poco profundos (<1m) bajo vegetación propia de zonas húmedas y en los que los procesos de eliminación de contaminantes tiene lugar mediante interacciones entre el agua, el sustrato sólido, los microorganismos, la vegetación y, a veces, incluso la fauna.

1.3.1.- Elementos estructurales de un humedal

Los humedales están compuestos principalmente por los siguientes elementos (García and corzo., 2008):

- **Barrera impermeable.** Es necesario disponer de un medio que aisle al sistema y prevenga de posibles contaminaciones de aguas subterráneas. Dependiendo de las condiciones locales suele ser suficiente con una buena compactación del terreno, aunque en algunos casos, es necesario la utilización de arcilla o láminas sintéticas.
- **Estructura de entrada y salida.** Consiste en sistemas de tuberías que tienen como misión permitir una buena repartición y recogida del agua. La entrada consta de una red de conductos que proporcionan una distribución

uniforme de las aguas residuales en el sistema. La recogida del efluente se lleva a cabo mediante una tubería perforada asentada en el fondo del lecho o a lo largo del mismo.

- **Medio granular.** Constituye uno de los elementos principales del humedal. En el medio granular se llevan a cabo los principales procesos de eliminación de contaminantes; por lo que debe de ser un medio limpio de partículas finas, homogéneo, duro, permitir un buen desarrollo de plantas y de la biopelícula, y permanecer impasible al paso del tiempo. Además es importante tener en cuenta la conductividad hidráulica del medio granular (cantidad de flujo de agua que puede circular a través de él), la cual se ve mermada con el paso del tiempo.
- **Vegetación.** Principalmente constituida por macrófitas emergentes (típicas de zonas húmedas), estas plantas aumentan la diversidad de microorganismos y proporcionan superficies para el desarrollo de biopelículas, que son responsables de la mayor parte de los procesos microbianos que existen en el sistema (Carballeira et al. 2016). Además, actúan también como amortiguamiento de las variaciones ambientales (por ejemplo, reduciendo la intensidad de luz incidente) y contribuyen en la asimilación de nutrientes de forma modesta.

Las especies más utilizadas son el carrizo (*Phragmites*), la espadaña (*Typha*) y los juncos (*Scirpus*). El carrizo es la planta más utilizada en Europa.

1.3.2.- Procesos presentes en los humedales

El poder de tratamiento del humedal de grandes niveles de materia orgánica, sólidos en suspensión, nitrógeno, metales pesados y patógenos, reside en la una serie de procesos físicos, químicos y biológicos que tienen lugar en él. Los principales procesos presentes son los siguientes (Seoáñez, 1999):

- **Procesos físicos**
 - **Sedimentación.** Sedimentación de sólidos por la baja velocidad del agua. La sedimentación reduce la cantidad de sólidos en suspensión que entran al sistema, si se producen turbulencias en el flujo de entrada puede dar lugar a la resuspensión de los sólidos. En este

proceso también se eliminan una cantidad significativa de nutrientes y organismos patógenos.

- *Filtración.* La resistencia proporcionada por las plantas y sus raíces, el sustrato y el medio poroso actúan como filtro, reduciendo la cantidad de sólidos en suspensión.
- *Volatilización.* Mecanismo mediante el cual los contaminantes volátiles disueltos en el agua se transfieren a la atmósfera.
- *Transferencia de oxígeno.* Para que se produzca la degradación es necesario estar en presencia de condiciones aerobias, es decir, efluentes más oxigenados que se consiguen con sistemas de poca profundidad y lo más extensos posible.

- **Procesos químicos**

- *Adsorción.* Consiste en la unión de iones a partículas del suelo, ya sea por adsorción o intercambio iónico. Algunos metales, fosfatos y compuestos orgánicos pueden ser eliminados del efluente por adsorción química del suelo.
- *Precipitación.* Se trata de la separación de contaminantes solubles mediante reacciones químicas que los transforman en insolubles para su eliminación. Esta precipitación ocurre en los humedales en la formación de sulfuros de metales, los cuales inmovilizan los metales tóxicos y son insolubles.
- *Evapotranspiración.* Se produce cuando las plantas transmiten a la atmósfera en forma de vapor parte del agua que absorben, eliminando agua y algunos contaminantes gaseosos orgánicos degradados o no dentro de la planta. .

- **Procesos biológicos**

- *Actividad microbiana.* Los microorganismos son los encargados de llevar a cabo el tratamiento biológico. Existen dos tipos de microorganismos, los aerobios presentes en la zona superior del humedal donde predomina el oxígeno, y los anaerobios presentes en el medio granular. Llevan a cabo la degradación de la materia orgánica,

eliminación de nutrientes, elementos traza y desinfección. Los principales microorganismos presentes en los humedales son las bacterias, levaduras, hongos y protozoarios.

Estos procesos son comunes a todos los tipos de humedales construidos aunque la acción específica de cada uno depende del diseño y del objetivo a alcanzar para un determinado tipo de aguas residuales.

1.3.3.- Tipos de humedales construidos

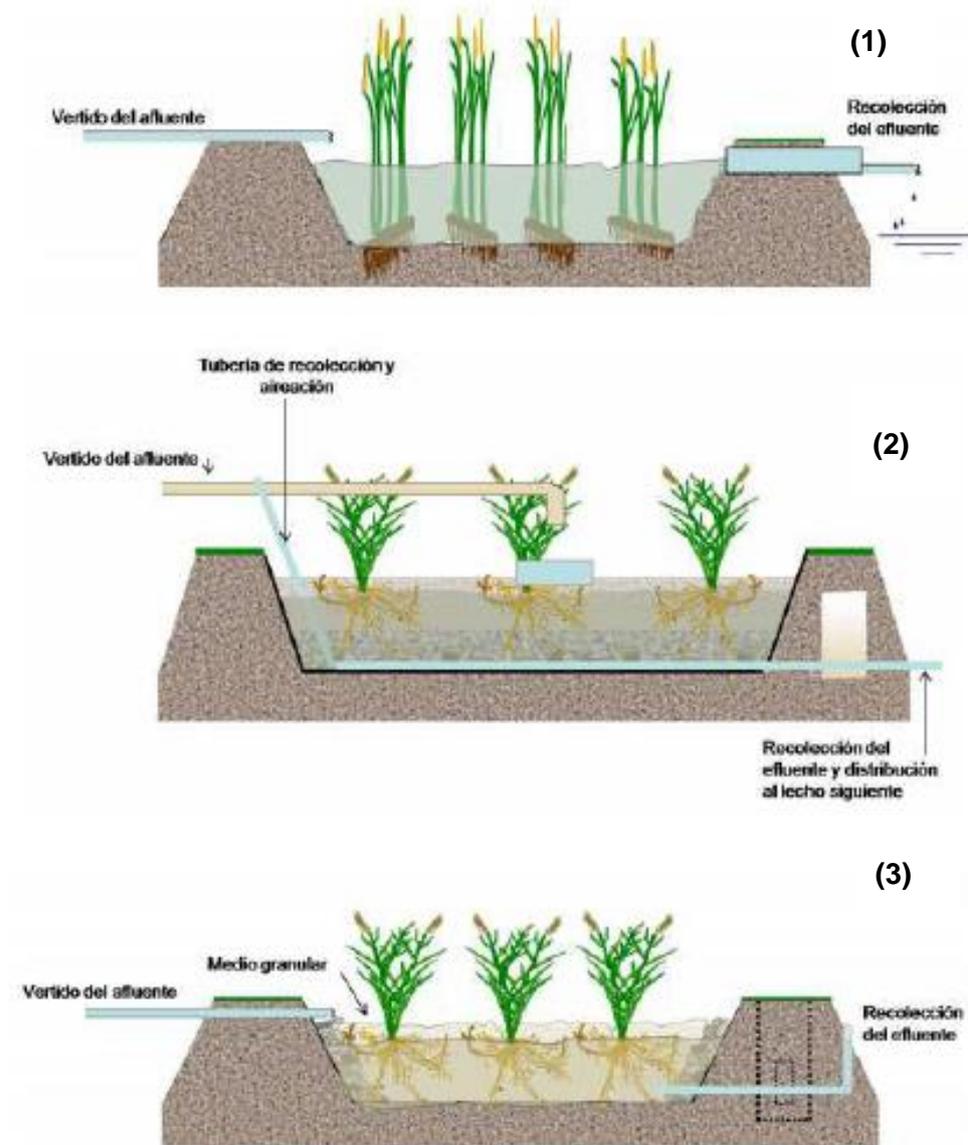
Los humedales construidos pueden clasificarse de diversas maneras según el diseño, pero la más común atiende al tipo de circulación del agua, de flujo superficial o de flujo subsuperficial. Dentro de los humedales de flujo subsuperficial existen dos tipos según la dirección del flujo, de flujo horizontal o de flujo vertical (Vymazal, 2005, 2008).

En la tabla 1.3 se hace una breve caracterización de los diferentes tipos de humedales construidos, y la Figura 1.1 muestra sus componentes estructurales básicos (Vymazal, 2014; García and Corzo, 2008).

Tabla 1.3 | Caracterización de los diferentes tipos de humedales construidos

Tipo de HC	Superficial	Subsuperficial vertical	de flujo	Subsuperficial de flujo horizontal
Características	Cuencas o canales poco profundos donde el agua circula entre los tallos y raíces de la vegetación, y se encuentra en contacto directo con la atmósfera.	El agua circula verticalmente e intermitentemente, a medida que se aplican una serie de pulsos, por lo que el medio granular no permanece constantemente inundado. De esta manera se consigue una buena transferencia de oxígeno, por otro lado se hace más susceptible a la colmatación. El medio granular es de tipo heterogéneo y se presenta en capas (aumentando el diámetro con la profundidad).		El agua circula horizontalmente a través del medio granular, los rizomas y las raíces de las plantas, hasta el lado opuesto donde es recogida. El medio granular está compuesto únicamente por una capa y se encuentra permanentemente inundado.
Profundidad (m)	0.3-0.4	0.5-0.8		0.3-0.9
Mecanismo de eliminación	Sedimentación, filtración, adsorción, precipitación y actividad microbiana.	Sedimentación, filtración, adsorción, precipitación y actividad microbiana.		Sedimentación, filtración, adsorción, precipitación y actividad microbiana.
Usos	Tratamiento de efluentes urbano previamente tratados para mejorar su calidad.	Tratamiento de efluentes urbanos, de industrias agroalimentarias y ganaderas, etc.		Tratamiento de efluentes urbanos, e industrias agroalimentarias

Figura 1.1| Tipos de humedales construidos: (1) de flujo superficial; (2) subsuperficial de flujo vertical; (3) subsuperficial de flujo horizontal



1.4.- Mecanismos de eliminación de sustancias contaminantes

En los humedales construidos se llevan a cabo diferentes mecanismos de eliminación de contaminantes mediante procesos químicos, biológicos y físicos. A continuación se detallan estos mecanismos para cada contaminante (García and Corzo, 2008).

1.4.1.- Eliminación de sólidos en suspensión

Los sólidos en suspensión son unos de los principales contaminantes que podemos encontrar en las aguas residuales. Son eliminados mediante la filtración del medio granular, principalmente por los procesos de sedimentación (baja velocidad del agua) y tamizado (se lleva a cabo en los espacios intersticiales del medio granular), los cuales son potenciados por las fuerzas de adhesión entre los sólidos.

Según su caracterización se clasifican en:

- *Sólidos en suspensión totales (SST)*, residuo obtenidos después de la evaporación del agua a 110°C.
- *Sólidos en suspensión volátiles (SSV)*, fracción orgánica de sólidos que combustiona a 550°C.

En los humedales la retención de material en suspensión sucede en la zona de entrada y su concentración disminuye a lo largo del lecho. El rendimiento de la eliminación suele ser muy elevado, en torno al 90%, se consiguen efluentes con concentraciones menores a los 20mg/L; siendo el 20-25% sólidos en suspensión volátiles (García and Corzo, 2008; Hua et al., 2010).

Además los sólidos en suspensión, suponen también una importante problemática en el funcionamiento de los humedales construidos, los cuales obstruyen los medios granulares. Con paso del tiempo se produce una acumulación de sólidos, provocando la colmatación del humedal, es decir, se reduce el volumen de poro activo y, por tanto, la conductividad hidráulica del medio y su capacidad filtrante. La colmatación del humedal conlleva a una reducción de la eficiencia del sistema.

Realizando un tratamiento previo para eliminar gran parte de los sólidos antes entrar en el humedal, y fijando unos parámetros del caudal de entrada y salida podemos controlar este proceso de colmatación (De la Varga et al., 2013a; Hua et al., 2010).

1.4.2.- Eliminación de materia orgánica

Las aguas residuales suelen presentar un alto contenido de materia orgánica, sobre todo los efluentes de origen industrial; por lo que su eliminación suele ser bastante compleja, suma de diferentes procesos químicos, físicos y biológicos que suceden simultáneamente. Atendiendo a su cuantificación se clasifica en:

- Demanda química de oxígeno (DQO), expresa la cantidad de oxígeno que se requiere para oxidar químicamente la materia orgánica presente en la muestra con un oxidante fuerte, en medio ácido, en presencia de un catalizador y a altas temperaturas. Determina la materia orgánica degradada tanto biológicamente, como la que no.
- Demanda biológica de oxígeno (DBO₅), expresa la cantidad de oxígeno que se requiere para oxidar la materia orgánica biodegradable presente en la muestra por acción aerobia de bacterias.

La eficiencia del tratamiento de aguas residuales mediante humedales construidos depende en gran medida de la acumulación de materia orgánica. Esta acumulación proporciona a largo plazo carbono, nutrientes y un suministro sostenible de carbono para la desnitrificación microbiana. Por otro lado puede contribuir a la acumulación de sólidos y, por tanto, a la colmatación del humedal (Nguyen, 2000).

En la eliminación de materia orgánica se combinan diferentes procesos, inicialmente una fracción de materia orgánica queda retenida por filtración. Esta fracción sufre una fragmentación abiótica, dando lugar a partículas más pequeñas, que junto con la materia orgánica disuelta son hidrolizadas por enzimas, obteniéndose sustratos sencillos (glucosa o aminoácidos) que son asimilados fácilmente por vía aeróbica gracias a las bacterias heterótrofas aeróbicas o fermentativas facultativas presentes en el humedal. En sistemas horizontales, la degradación aeróbica se produce en la superficie del agua y en las raíces. Además, las bacterias son capaces de degradar la materia orgánica en ausencia de oxígeno por vía anóxica mediante nitrato como aceptor de electrones (desnitrificación).

Los rendimientos de la eliminación de materia orgánica son elevados, para la DBO y DQO se obtiene rendimientos de 75-95%, obteniéndose efluentes con concentraciones de DQO menores a 60mg/L y DBO menores a 20mg/L (García and Corzo, 2008).

1.4.3.- Nutrientes

Los nutrientes juegan un papel importante en el tratamiento de efluentes, es necesario que exista una cantidad de nutrientes que permita un crecimiento adecuado de microorganismos suficientes para tratar la carga de contaminantes de las aguas residuales eficazmente. Los nutrientes presentes en las aguas residuales se dividen en dos grupos:

- *Macronutrientes*, nitrógeno y fósforo
- *Micronutrientes*, potasio, calcio, magnesio, azufre, sodio, cloro, hierro, zinc, manganeso, cobre, molibdeno y cobalto.

Para que se lleve a cabo el crecimiento óptimo de las bacterias, la cantidad de nutrientes necesaria para producir un kilogramo son 85g de nitrógeno, 17g de fósforo y micronutrientes adicionales (Wallace and Liner, 2010).

Por tanto, para un buen tratamiento de aguas residuales es importante conocer qué microorganismos están involucrados y cómo les afecta la cantidad de nutrientes. Por ejemplo, las bacterias heterótrofas, las cuales degradan la materia orgánica, necesitan una relación C/N/P específica para su crecimiento.

Por otro lado, a veces, la cantidad de macronutrientes como micronutrientes presentes en las aguas residuales superan las necesarias para el crecimiento de microorganismos; en este caso, es necesario favorecer los procesos de eliminación de nutrientes (Wallace and Liner, 2010; Zhao et al., 2010).

1.4.2.1.- Eliminación de nitrógeno

El nitrógeno está presente en muchas de las transformaciones que se llevan a cabo en los humedales. Su ciclo bioquímico es algo complejo y da lugar a un gran número de transformaciones bióticas/abióticas que se producen en diferentes estados de oxidación. Habitualmente se suele encontrar en forma de amonio, nitritos, nitratos y nitrógeno orgánico.

El principal mecanismo de eliminación de nitrógeno en los humedales es de origen microbiano y se basa, principalmente, en los procesos de amonificación, nitrificación y desnitrificación acoplados. Además de estos procesos, a la eliminación también contribuyen la adsorción de amonio por el medio granular y la asimilación realizada por las plantas. En los humedales el ciclo del nitrógeno se acopla al del carbono a través de la desnitrificación (Vymazal, 2007; García and Corzo, 2008).

A continuación, se enumeran los procesos que conllevan la eliminación de nitrógeno por actividad microbiana anteriormente citados.

- *Amonificación*, proceso mediante el cual el N orgánico se convierte en amonio, N inorgánico. Consiste esencialmente en un catabolismo de aminoácidos, incluyendo varias reacciones de desaminación. Cinéticamente, la amonificación sucede más rápido que la nitrificación; dependen de la temperatura, el pH, la relación C / N, los nutrientes disponibles y las condiciones del suelo (Kadlec and Knight, 1996; Vymazal, 2010).
- *Nitrificación*, consiste en la oxidación biológica de amonio a nitrato, con nitrito como un intermedio de la reacción, por la acción de bacterias autótrofas aeróbicas. Está influenciada por la temperatura, el valor del pH, la alcalinidad del agua, la fuente de C inorgánico, la humedad, la población microbiana y las concentraciones de amonio y oxígeno disuelto. Debido a esta necesidad de oxígeno, en los humedales horizontales, al presentar pocas zonas aeróbicas, la nitrificación no es destacable y el rendimiento no supera el 30%. En cambio, en los humedales verticales los rendimientos de la conversión de amonio a nitrato son muy altos (generalmente 100%) debido al carácter aeróbico de gran parte del humedal (Vymazal, 2010; Garcia and Corzo, 2008).
- *Desnitrificación*, proceso mediante el cual el nitrato pasa a nitrógeno gas por acción de bacterias heterotróficas, a través de intermedios como el nitrito, óxido nítrico y óxido nitroso. Esta reacción es irreversible, y para que se lleve a cabo es necesario condiciones de anoxia y en presencia de materia orgánica. Los factores que influyen a la desnitrificación son la ausencia de O₂, potencial redox, humedad del suelo, temperatura, valor de pH, tipo de suelo, materia orgánica, concentración de nitrato y la

presencia de agua subyacente. En los humedales verticales al presentar bastantes zonas oxigenadas a lo largo del lecho, el rendimiento de la desnitrificación es muy bajo; a diferencia de los humedales horizontales, donde los rendimientos son muy elevados, ya que existen zonas exentas de oxígeno donde lo más importante es estar en presencia de materia orgánica (Vymazal, 2010; Garcia and Corzo,2008).

Para optimizar la eliminación de nitrógeno en humedales, se suele acoplar sistemas de flujo vertical con sistemas de flujo horizontal; como los procesos de nitrificación y desnitrificación ocurren seguidos se consigue que todo el nitrato formado en el sistema vertical sea eliminado en forma de nitrógeno gás; en el sistema horizontal, se consigue para cada proceso las condiciones necesarias (oxígeno o ausencia de oxígeno).

La adsorción del amonio presente en el influente de entrada depende de las condiciones existentes en ese momento, ya que es un proceso reversible y si las condiciones cambian el amonio puede regresar al influente. Por otra parte, el amonio del influente también puede ser eliminado por volatilización, aunque es un proceso menos común, ya que necesita condiciones alcalinas. El resto del amonio es eliminado en el ciclo del nitrógeno (Garcia and Corzo,2008)..

Las plantas también pueden participar en la eliminación de nitrógeno por asimilación de amonio y nitrato, generalmente amonio, ya que es más abundante. El nitrógeno es eliminado del agua e incorporado a la biomasa. El rendimiento de la eliminación está entre el 10-20% del nitrógeno.

Además, en el transcurso de los años se ha comprobado la existencia de otros procesos de eliminación de nitrógeno presentes en el humedal de gran importancia como: la nitrificación-desnitrificación parcial, Babe (potencia la acumulación de organismos nitrificantes en el sistema), Sharon (trata altas concentraciones de nitrógeno amoniacal siguiendo la ruta del nitrito), Anammox (oxidación anaeróbica del ión amonio), Canon (eliminación de nitrógeno total por actuación simultanea del proceso Anammox y una nitrificación parcial) y Deammox (oxidación de amonio) (Saaed and Sun, 2012).

1.4.2.2.- Eliminación de fósforo

La eliminación del fósforo puede llevarse a cabo por vía biótica, que incluye la asimilación por parte de las plantas y los microorganismos, y la abiótica, que consiste en la adsorción por parte del medio granular. El fósforo suele presentarse como fosfato en compuestos orgánicos e inorgánicos indiferentemente. La eliminación suele tener una buena eficiencia al principio, pero se reduce rápidamente en poco tiempo, esto se debe a que el medio granular pierde su capacidad de adsorción.

Actualmente, se están desarrollando métodos para mejorar su capacidad de adsorción como por ejemplo, la incorporación de procesos de precipitación en los humedales como la adición de sales.

La eliminación de fósforo tiene un rendimiento aproximado de 10-20%, y no presenta grandes diferencias entre el uso de sistemas verticales u horizontales (García and Corzo, 2008).

1.4.2.3.- Eliminación de patógenos

La eliminación de microorganismos se lleva a cabo mediante los procesos de filtración, adsorción y depredación. Depende del tiempo de permanencia en el sistema, y tanto para sistemas verticales como horizontales, el grado de eliminación no es suficiente para producir efluentes de buena calidad sanitaria, como por ejemplo para el riego agrícola. Para favorecer los procesos de desinfección se puede acoplar al sistema humedales de flujo superficial (García and corzo, 2008).

1.4.2.3.- Otros contaminantes

Además de los considerados generalmente, existen otros contaminantes como los metales pesados, tensioactivos, productos farmacéuticos, productos de uso personal y de limpieza, y algunos microorganismos (García and Corzo, 2008).

Los sistemas HC aprovechan los mecanismos naturales de eliminación de estos contaminantes (Vymazal et al, 2010). En el estudio realizado por De la Varga et al., (2013b) para humedales en serie de flujo subsuperficial horizontal a gran escala establecieron los siguientes porcentajes de eliminación para los metales pesados: 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.

1.5.- Ventajas e inconvenientes de los humedales construidos.

A continuación se exponen las principales ventajas a la hora de implementar humedales construidos frente a tecnologías convencionales de tratamiento de aguas, cabe destacar por tanto (Álvarez et al., 2005):

- Simplicidad operativa. Se requiere un tiempo bajo de mantenimiento y pocos equipos electromecánicos. No se requiere personal especializado.
- Consumo de energía bajo o nulo. Únicamente en el pretratamiento y el bombeo de las aguas residuales.
- Producción de residuos mínima durante el funcionamiento del sistema. Los residuos y lodos se generan habitualmente en el pretratamiento o tratamiento primario.
- Coste bajo de explotación y mantenimiento comparados con las tecnologías convencionales, no requieren una infraestructura costosa.
- Fiabilidad en la operación del sistema de tratamiento. Estos sistemas presentan tiempos de permanencia hidráulica bastante altos, no se ven afectados por variaciones en el caudal o de carga contaminante.
- Impacto ambiental sonoro muy bajo, buena integración en el medio natural y buena adaptación estética.
- Capacidad de tratamiento alta, permiten tratar aguas residuales provenientes de uso doméstico, industriales, agrícolas, etc.
- Minimizan focos de infección.

Como principales inconvenientes frente a los sistemas convencionales destacan:

- Requieren grandes extensiones de terreno. La superficie neta es entre 20 y 80 veces superior. Con el paso del tiempo este requerimiento de superficie se fue reduciendo, rondando en la actualidad una superficie de sólo 0.5m²/habitante.

- El coste de la instalación del sistema es similar o mayor que en los sistemas convencionales. Aunque la necesidad de equipos es mínima, los costes se superan debido a los grandes movimientos de tierra necesarios para implementar el sistema de humedales, y la adquisición del terreno, en algunos casos.
- Requieren largos tiempos de puesta en marcha. De varios meses a un año en sistemas de flujo subsuperficial, a varios años en sistemas de flujo superficial (Kadlec et al., 2000).
- Dificultad en el diseño. Intervienen un gran número de procesos y mecanismos en el tratamiento y, además, no hay unos valores de parámetros estandarizados, lo cual dificulta el diseño del sistema.
- Pocos o insuficientes parámetros de control durante la operación, lo cual dificulta la subsanación de errores de tipo constructivo o que influyen en el buen funcionamiento del humedal.
- Dependiendo del sistema de flujo del humedal, son más propensos a la colmatación del medio granular por la presencia de determinados contaminantes.
- La eficiencia del tratamiento tiene una sensibilidad muy alta en función de las condiciones ambientales, incluyendo las fuertes lluvias o la sequía.

1.6.- Tratamiento de efluentes vinícolas en humedales construidos

A la vista de la compleja composición de las aguas residuales procedentes de bodegas, se han realizado diferentes estudios sobre la eficiencia de tratamiento de los sistemas de humedales para estas aguas.

Debido a su comportamiento pasivo, generalmente se utilizan humedales de flujo subsuperficial. También se puede realizar una alimentación directa en el humedal para bodegas de tamaño pequeño o medio, para esta vía de alimentación existen unos límites de tolerancia de materia orgánica, superados esos límites puede crearse una obstrucción en el sistema. Para impedir la obstrucción se puede colocar un tanque séptico a la entrada como tratamiento previo (Grismer et al.,2003; Wu et al.,2015).

Por otro lado, Masi et al. (2015) han observado la influencia de la velocidad de carga orgánica en la eficiencia de la eliminación. Los valores varían entre 30-

5000gDQO/m²d siendo el 80% de los valores está por debajo de 297gDQO/m²d; Durante la temporada de vendimia, se obtiene una menor tasa de eliminación comparada con otros periodos del año, los valores oscilan entre 15-4700gDQO/m²d con un valor para percentil 80 inferior a 308 g DQO/m²d. Los valores son variables, principalmente porque hace poco más de una década que se llevan a cabo la implementación y estudio, cada vez más exhaustivo, sobre el tratamiento de aguas residuales mediante humedales construidos; por lo que no existe un amplio histórico de datos sobre estos sistemas. Además, también influyen la existencia de pocos parámetros y criterios estándar para el diseño y dimensionado del sistema, lo que los hace más dispares.

El estudio realizado por De la Varga et al. (2013a) para el tratamiento de aguas residuales de bodega, en el cual se estudia el tratamiento mediante tres humedales subsuperficiales de flujo horizontal; concluye que para la materia en suspensión, SST, se obtiene una eliminación eficiente (aprox.74%), para la DQO y DBO₅ se obtienen eliminaciones entorno al 60-80%, dependiendo de la velocidad de carga orgánica del influente. Comparando la profundidad del lecho de los HC se observó que para el humedal de menor profundidad (0.03mm) se obtuvo un peor rendimiento, sobre todo para afluentes con concentraciones altas.

En sistemas híbridos, Serrano et al. (2011) se ha llevado a gran escala la combinación en serie de un HC subsuperficial de flujo vertical, con tres sistemas HC subsuperficial de flujo horizontal, además, consta de una primera etapa de pretratamiento mediante un digestor donde se reduce la cantidad SST. Se obtuvo un rendimiento más alto de eliminación para el HC de flujo vertical, mostrando peores resultados el HC de flujo horizontal. Las tasas globales de eliminación dieron generalmente buenos resultados, tanto para la DQO (54%-93%), DBO₅ (45%-95%) y SST (75%-94%); las tasas de eliminación en cada caso varían con la velocidad de carga orgánica. También se observó una buena adaptación al cambio de pH, sobre todo en la época de vendimia cuando alcanza valores más bajos.

1.7.- Influencia del pH

Los sistemas HC presentan un rango de pH levemente básico próximo a la neutralidad, entre 7 y 8. Kadlec y Wallace (2009) observaron que para humedales de flujo subsuperficial el pH medio del efluente era de 7.33±0.32 en un HC localizado Reino Unido (periodo de 1-9 años) y 7.12±0.20 en HCs localizados en Noruega, Australia, Nueva Zelanda y EEUU (periodo de 1-5 años). Esta cualidad de los

humedales se debe a la presencia de materia orgánica procedente de la descomposición que tiene lugar en el sistema, la cual proporciona una acidificación natural. El sistema responde a la entrada de sustancias básicas tamponando las aguas del humedal. (Kadlec and Wallace, 2009).

El pH afecta al tratamiento en los humedales construidos, ya que gran parte de la actividad microbiana es sensible al pH, que suele transcurrir entre 4 y 9.5; además, también modifica el equilibrio ácido-base $\text{NO}_2^-/\text{HNO}_2$ y $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. (Meng et al., 2014; Kadlec and Wallace, 2009). En la Tabla 1.4 se recogen los valores de pH adecuados para la actividad microbiana en los procesos de nitrificación, desnitrificación y amonificación,

Tabla 1.4 | Rangos de pH óptimos e inhibidores en los procesos de nitrificación, desnitrificación y amonificación.

Proceso	Potencial	pH	Autor
Nitrificación	Óptimo	7.0-8.0 > 7.2	Kadlec e Wallace, 2009 Kadlec e Wallace, 2009
	Inhibidor	< 4.5	Henze et al., 1995
Desnitrificación	Óptimo	6.0-8.0 6.5-7.5	Vymazal, 2007 Kadlec and Wallace, 2009
	Inhibidor	< 5.0	Vymazal, 2007
Amonificación	Óptimo	6.5-8.5	Saeed and Sun, 2012

A pH 4.5 la nitrificación comienza a experimentar inhibición, principalmente debido al consumo de la alcalinidad del medio (Henze et al., 1995). Se estima que el consumo de alcalinidad en la nitrificación es de 7.1 mg CaCO_3/L por cada mg/L de nitrógeno nitrificado a partir del amoníaco, liberándose en esta reacción dos moles de hidronio por cada uno de N-amoniaco (Kadlec e Knight, 1996).

Por otro lado, la desnitrificación también está afectada por valores bajos de pH, por debajo de 5. En esta reacción, sin embargo, se produce alcalinidad, 3g de CaCO_3 por cada gramo de N-NO_3^- (Vymazal, 2007).

La volatilización del amonio también contribuye a la caída del pH, pues implica la transferencia de un protón.

Las aguas residuales de bodega suelen presentar un pH ácido que varía entre 3.5 y 7, el pH bajo se debe principalmente a la presencia de ácidos orgánicos. En el período de vendimia estos efectos se acentúan, debido al aumento de carga orgánica registrándose pH muy bajos. Cuando el afluente es tan ácido, las plantas tienden a presentar menos vigorosidad, por lo que también se ven afectadas (Serrano et al., 2009).

En algunos casos, cuando se registran pH tan bajos, se puede añadir álcalis al influente (por ejemplo hidróxido de sodio) o incorporando drenajes de piedra caliza, recuperando los valores de pH normales (Masi et al. ,2015)

Capítulo 2. Objetivos

El objetivo de este trabajo se centra en el estudio del efecto de pH ácido en el tratamiento de aguas residuales de bodega mediante un humedal construido subsuperficial de flujo vertical a escala de laboratorio. Estas aguas residuales se caracterizan principalmente por su alto contenido de carga orgánica y un bajo pH durante el período de vendimia. El estudio se lleva a cabo con aguas residuales sintéticas, que simulan las características de las aguas residuales de bodega (aproximadamente 2000 mg DQO/L); la alimentación se realiza con una velocidad de carga hidráulica superficial (VCHS) superior a 75 mm/d y velocidad de carga superficial (VCS) inicial entre 150 g DQO/m²·d.

El estudio se divide en las siguientes etapas:

- Puesta en marcha del HC subsuperficial de flujo horizontal a escala de laboratorio. Se lleva cabo el ajuste de parámetros de operación y seguimiento.
- Estudio de la influencia del pH en la eficiencia del tratamiento. Se varía el pH del influente entre 7 y 4.5.
- Discusión y evaluación de los resultados obtenidos. Cálculo de las velocidades de carga y de la eficiencia de la depuración.

Capítulo 3. Materiales y métodos

3.1.- Alimentación mediante aguas residuales sintéticas

La alimentación del sistema consiste en un agua residual sintética que se basa en la simulación de aguas residuales de bodega en el periodo de vendimia. Su característica principal es una elevada concentración de materia orgánica en torno a 2000 mg DQO/L. Las aguas residuales sintéticas se componen principalmente vino y vinagre como fuentes de materia orgánica, nutrientes (fósforo y nitrógeno) y micronutrientes.

El vino y vinagre presentan concentraciones de DQO de 203 g DQO/L y 71g DQO/L respectivamente. Para alcanzar los 2000 mg DQO/L se toman 2/3 de la DQO del vinagre y 1/3 de la DQO del vino.

Para mantener el crecimiento celular y las necesidades de plantas consideramos necesaria una relación DQO/N/P de 500/14/2. Para entender esta relación, las bacterias (composición celular $C_5H_7O_2N$) presentan una relación DQO/N de 11.3 y una relación N/P entre 5 y 7, lo cual daría una relación DQO/N/P de 80/7/1. En los procesos aerobios intensivos, como el rendimiento bacteriano se estima en 50% de DQO del influente, se necesitaría una relación 160/7/1. En los procesos anaerobios el rendimiento es menor, por lo que la relación de referencia sería 600/7/1.

En los HC, como sistemas intensivos, la acumulación de sólidos es muy baja o nula, por lo que la relación podría ser inferior; se necesitarían pocos nutrientes de nitrógeno y fósforo acumulados en la biomasa inicial, los cuales se van reciclando a medida que esta se va degradando. Aun así, son necesarios en los periodos de puesta en marcha y crecimiento, y por tanto, durante los primeros días de puntas de carga orgánica. Teniendo en cuenta estas consideraciones se optó por la relación DQO/N/P anteriormente indicada.

Además, se incorpora a la composición de las aguas residuales sintéticas metales traza como micronutrientes como se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 | Composición de la alimentación sintética concentrada.

Componente	Concentración (mL/l;mg/L)
Vino	33
Vinagre	188
NH ₄ Cl	2140
MgHPO ₄ ·3H ₂ O	220
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	290
Peptona	300
FeHSO ₄ ·7H ₂ O	100
CaCl ₂	100
Cr(NO ₃)·9H ₂ O	15
CuCl ₂ ·9H ₂ O	10
MnSO ₄ ·H ₂ O	2
NiSO ₄ ·6H ₂ O	5
PbCl ₂	2
ZnCl ₂	5

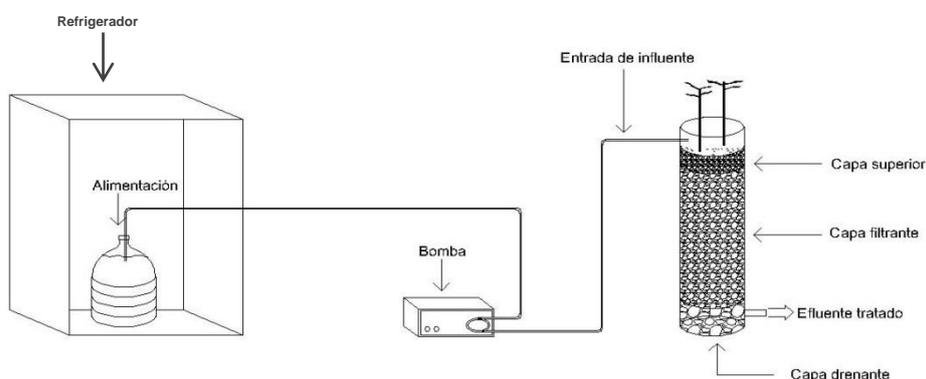
El pH de la alimentación se neutraliza en torno a 6.5-7. Se preparan 2 litros de alimentación sintética, concentrada cada dos semanas, que se conserva refrigerada en una nevera. Durante el periodo de puesta en marcha el sistema se alimenta con una dilución 1:10 del concentrado. Durante las etapas de operación la dilución se cambia 1:13.33.

3.2.- Configuración y características del sistema de tratamiento

El sistema de tratamiento consiste en un humedal construido subsuperficial de flujo vertical a escala de laboratorio. En la Figura 3.1 se representan los componentes básicos del sistema. La depuración de las aguas residuales se lleva a cabo en la columna, la cual se ha diseñado para simular un humedal de flujo vertical subsuperficial; consta de un tanque cilíndrico transparente de metacrilato con una sección transversal de 154 cm², 14 cm de diámetro y 46 cm de altura efectiva. En la parte superior de la columna se integra la vegetación, para este estudio se ha elegido el carrizo (*Phragmites Australis*).

El depósito de alimentación se encuentra refrigerado dentro de una nevera (aprox. 10°C); éste contiene la alimentación sintética diluída la cual se bombea mediante una bomba peristáltica (Dinko instruments D-21V), a la parte superior de la columna a través de un tubo de silicona. El influente atraviesa el medio granular, y desciende por gravedad hasta el final de la columna, donde se recoge el efluente ya tratado.

Figura 3.1 | Representación esquemática de una columna



Teniendo en cuenta los parámetros de columna, se alimenta con un caudal de 1155 mL/d; se fija una velocidad de carga hidráulica superficial (VCHS) de 75 mm/d y una velocidad de carga superficial (VCS) inicial de 150 g DQO/m²·d.

El caudal se administra a través de una serie de pulsos de 1 minuto de duración que reparten el volumen del influente a lo largo del tiempo de forma intermitente; se evita así provocar una saturación en la columna, y que esta pueda oxigenarse con facilidad durante los intervalos de no alimentación. La columna se protege de la luz lateralmente mediante una cartulina negra evitando el crecimiento de algas y otros efectos.

El medio granular es la parte esencial de la columna, ya que en él se lleva a cabo la depuración, por lo que debe ser químicamente inerte y proporcionar resistencia mecánica. Está constituido por tres capas: superior, drenante y filtrante.

En la tabla 3.2 se muestran las características y granulometrías de estas tres capas. La caracterización granulométrica de las gravas se ha realizado haciéndolas pasar a través de tamices de menor a mayor luz de malla (Normas UNE).

Tabla 3.2 | Caracterización del medio granular de la columna.

Característica	Capa superior	Capa filtrante	Capa drenante
Tipo de grano	Arena Gruesa	Grava fina	Grava gruesa
Granulometría (mm)	2-0.25	8-1	16-8
Altura (cm)	5	35	6
Volumen total (mL)	924	5390	770

En la figura 3.2 se muestran los distintos tipos de relleno del medio granular en el laboratorio.

Figura 3.2 | Muestras del medio granular de la columna. Grava fina (A), Grava gruesa (B) y arena gruesa (C)



Se realiza también la medida de la porosidad, la cual está relacionada con los huecos intersticiales existentes en el medio granular. Inicialmente se realiza un estudio en medio seco, para ello se llena la columna de la parte inferior a la superior y se mide la cantidad de agua que ocupa cada sección. Por otro lado, se mide la cantidad de agua que queda en cada sección al vaciar la columna, para así calcular la porosidad del medio húmedo. La ecuación utilizada para calcular la porosidad se muestra a continuación:

$$P = \frac{V_H}{V_T} \cdot 100$$

Siendo V_T el volumen total de la sección y V_H el volumen de los huecos del medio granular ocupados por el agua en la sección.

Se calcula también la cantidad de agua retenida por el medio granular en cada capa, una vez que la columna está llena.

$$\mathbf{Liq\ retenido} = V_{Seco} - V_{Húmedo}$$

Los resultados obtenidos para la porosidad tanto en medio seco como en medio húmedo de cada capa del medio granular se encuentran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 | *Porosidad del medio granular de la columna.*

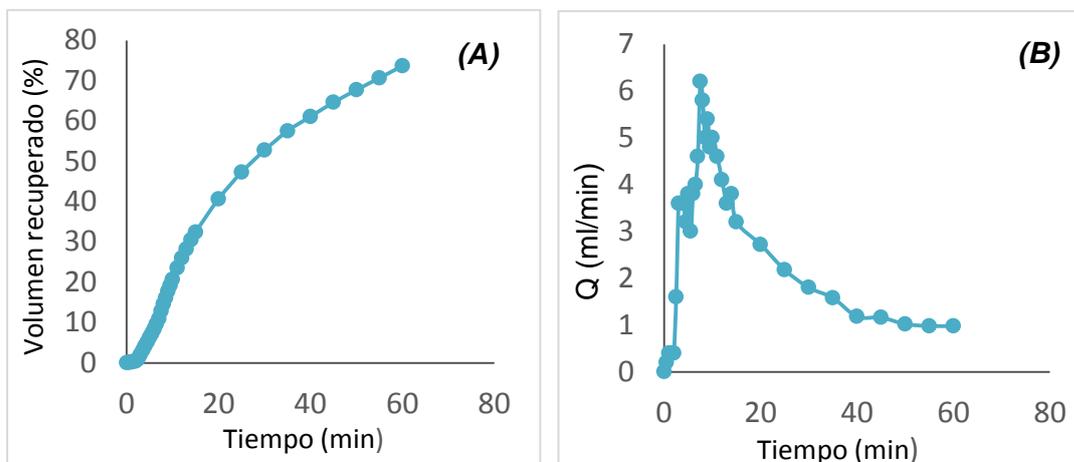
Característica	Capa superior	Capa filtrante	Capa drenante
Volumen en seco (mL)	220	2320	470
Volumen drenado (mL)	185	2185	690
Volumen total (mL)	770	5390	924
Líquido retenido (mL)	35	135	220
Porosidad medio seco (%)	29	43	51
Porosidad medio húmedo (%)	24	41	75

3.3.- Determinación de perfiles de flujo

Como se ha visto anteriormente uno de los principales problemas de los humedales es la acumulación de sólidos en el medio granular, lo cual puede provocar la colmatación de la columna reduciendo la velocidad de drenado. Los perfiles de flujo son una manera de llevar un control y poder detectar posibles problemas de colmatación. Se realizan periódicamente y consiste en determinar el tiempo que tarda en drenar un pulso de influente.

Conociendo la cantidad de alimentación infiltrada en la columna en un pulso, se toman datos cada 30 segundos durante los 10 primeros minutos, cada minuto hasta los 30 minutos y cada 5 minutos hasta llegar a 1 hora. En la figura 3.3 muestra una representación gráfica de los datos obtenidos en un perfil de flujo. Se estima un buen funcionamiento de la columna cuando el volumen de un pulso alcanza el 80% al cabo de una hora.

Figura 3.3 | Representación gráfica de un perfil de flujo. **(A)** Volumen acumulado frente al tiempo y **(B)** Caudal frente al tiempo.



3.4.- Planificación de la puesta en marcha y operación.

El sistema se alimenta por pulsos intermitentes de un minuto cada intervalo de tiempo estimado, para cumplir el caudal fijado, dejando algunos días de descanso en la semana, según se detalla más adelante. Semanalmente se realiza un muestreo y determinaciones analíticas con el fin de obtener una alta caracterización tanto del influente como del efluente. Se realizan análisis de los siguientes parámetros: sólidos en suspensión (SS), DQO, DBO₅, nitrógeno total, nitratos y fosfatos. Además se realizan medidas in-situ de pH, oxígeno disuelto (OD) y potencial redox (POR).

El trabajo se divide en dos etapas principales, puesta en marcha y operación. Esta última etapa se divide en diferentes periodos en los cuales las condiciones de trabajo se fueron cambiando consecuentemente, variando el pH hacia valores más ácidos.

En la etapa de puesta en marcha, se lleva a cabo la optimización de las condiciones de trabajo. La columna se alimenta mediante pulsos cada 2 horas 3 días a la semana, a partir de una dilución 1:10 de la alimentación sintética concentrada. La toma de muestras consiste en recoger el efluente 3 días a la semana de dos pulsos e integrarlos en una única muestra. La muestra se conserva refrigerada para que no se produzca ningún cambio en sus propiedades, y es analizada esa semana.

A la vista de los resultados de la puesta en marcha, se observa acumulación de sólidos por lo que para la etapa de operación se cambian las condiciones de trabajo,

se incrementa un día más de operación y se realiza un periodo de descanso de 3 días. También se aumenta el factor de dilución hasta 1:13.3, por lo tanto, se recalculan los pulsos necesarios para conseguir el caudal fijado, se realizan cada 3 horas.

Las determinaciones analíticas de SS, DQO y las mediadas in-situ de pH, OD y POR se realizan dos veces por semana, manteniendo el resto de las analíticas una vez por semana. La toma de muestra por tanto, se realiza recogiendo dos pulsos cada día de operación, es decir, se recogen durante 4 días. Para las determinaciones de DQO y SS se toman los volúmenes de cada dos días, integrándolos en una muestra, por lo que se obtienen dos muestras a la semana para la DQO y SS, y una muestra para los demás parámetros. Las medidas in-situ se realizan cada dos días de operación justo después de un pulso.

Este planteamiento se realiza con la intención de reducir el trabajo de análisis, a la vez que se sigue manteniendo la obtención de una cantidad suficiente de datos de parámetros de carácter primordial y seguimiento más intenso. Mediante estos parámetros se ajustan las condiciones de operación del sistema (pH, OD) y se determina la eficiencia del tratamiento en cuanto a SS y DQO.

3.5.- Técnicas de análisis de los parámetros físico-químicos

Los parámetros se analizan siguiendo los métodos indicados en el Standard Methods.

3.5.1.- Medidas in-situ

Las determinaciones in-situ consisten en medir el pH, el OD y el POR a la salida del efluente. EL pH se mide a través de un pHmetro Crison, el OD se determina mediante un oxímetro YSI ProODO y el POR mediante un electrodo integrado 26 Crison. Todos los instrumentos de análisis son calibrados previamente.

3.5.2.- Determinación de sólidos en suspensión (SS)

Se calcina un filtro de vidrio en una mufla durante 30 minutos a 500°C, se deja enfriar en un desecador y se anota el peso, M1. Se filtra un volumen exacto de muestra (V), se seca en una estufa a 105-110°C durante 60 minutos,

se deja enfriar y se anota el peso, M2. Se calcina nuevamente el filtro en la mufla a 550°C durante 30 minutos, se deja enfriar y se anota el peso, M3.

A partir de las siguientes ecuaciones se realizan los cálculos de sólidos en suspensión totales y volátiles; para el cálculo se toman los datos de volumen de muestra (V, mL) y los tres pesos medidos, M1, M2 y M3.

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

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

3.5.3.- Determinación de Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Se introducen 2.5mL de muestra, con un valor de DQO inferior a 900 mg/L, en un tubo de digestión. A su vez, se prepara un blanco añadiendo también 2.5 mL en otro tubo. Se añade a cada tubo 1.5mL de disolución digestora y 3.5 mL de disolución catalítica.

Se coloca cinta de teflón en la boca de los tubos, se cierran y se calientan en un bloque de digestión durante 2 horas a 150°C. Transcurridas las 2 horas se dejan enfriar a temperatura ambiente, su contenido se valora con una disolución de sulfato de hierro y amonio (FAS) y ferroína como indicador. Se anotan los volúmenes de FAS empleados y se valora la disolución de FAS con un patrón de dicromato 0.03N cada vez que se realiza una determinación, ya que no es patrón primario.

El valor de DQO para cada caso se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$DQO(mg O_2/L) = \frac{(B - M) \cdot N \cdot 8000}{2.5}$$

Donde B (mL) es el volumen de FAS consumido por el blanco, M (mL) es el volumen de FAS consumido por la muestra y N la normalidad del FAS que se calcula mediante $N = (10 \cdot 0.03)/C$ siendo C (mL) el volumen de FAS consumido en su valoración.

3.5.4.- Determinación de Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅)

La DBO₅ se realiza referenciada a cinco días. Para su determinación en blancos y muestras de influente se añade un inóculo para proporcionar los microorganismos necesarios, ya que los efluentes cuentan con la cantidad necesaria para su determinación.

Para preparar la muestra se neutraliza fijando un pH entre 6.5 y 7.5, se realizan diluciones si es necesario y se introduce el volumen de muestra determinado según la Tabla 3.4, en función del valor de DBO₅ estimado, en una botella ámbar de vidrio. El valor de DBO₅ se estima sabiendo que es aproximadamente el 50% del valor de DQO. Se añade el volumen correspondiente de las disoluciones siguientes: disolución de nutrientes (MgSO₄, CaCl₂ y FeCl₃), disolución tampón de fosfato, disolución inhibidora de nitrificación alicuatiourea y disolución de H₂SO₄; además de lo necesario para el equipo manométrico OxiTop (se añade KOH o NaOH en una carcasa de goma).

Tabla 3.4 | *Factor de dilución correspondiente a cada volumen de muestra.*

Escala (mg O ₂ /L)	Volumen de muestra (mL)	Factor de dilución
0-40	432	1
0-80	365	2
0-200	250	5
0-400	164	10
0-800	97	20
0-2000	43.5	50

La concentración final de DBO₅ se calcula a partir de los datos obtenidos a los cinco días según su factor de dilución mediante la Tabla 3.4.

3.5.5.- Determinación de nitratos (N-NO₃⁻)

La determinación se realiza mediante espectrometría UV-VIS, a partir del método de la 2ª derivada. Los nitratos presentan un máximo de absorción en el espectro en torno a 224 nm.

Se obtiene el espectro de absorción de las muestras (con dilución si es necesario) entre 200-250 nm, se calcula la segunda derivada del espectro y se

anota el valor del máximo de absorción (S), el cual es proporcional a la concentración de presente N-NO_3^- en la muestra.

Para el cálculo, se realiza una recta de calibrado con seis disoluciones patrón entre 1 y 3 mg N-NO_3^- /L, a partir de una disolución patrón de 100 mg N-NO_3^- /L. Se representan gráficamente la concentración frente al máximo de absorción (S), y se realiza un ajuste por mínimos cuadrados para obtener la recta de calibrado; a partir de esta recta se calcula la concentración de N-NO_3^- mediante la expresión siguiente.

$$S (\text{máx. absorción}) = a \cdot [\text{N-NO}_3^-] + b$$

3.5.6.- Determinación de Nitrógeno Total

El nitrógeno total corresponde a todas las formas de nitrógeno presentes en la muestra (amonio, nitrato y nitrógeno orgánico). Estas son oxidadas con persulfato potásico hasta nitrato, la oxidación se lleva a cabo en autoclave a 120°C durante 1 hora en medio básico; posteriormente se deja que la muestra adquiera temperatura ambiente y se acidifica hasta un pH inferior a 2 con ácido sulfúrico. Para su determinación se utiliza el método de la segunda derivada por espectroscopia UV-VIS, al igual que en la determinación de nitratos.

3.5.7.- Determinación de amonio (N-NH_4^+)

Para determinar el amonio presente en la muestra se utiliza un electrodo selectivo de amonio Crison junto con un electrodo de referencia. El electrodo selectivo mide el potencial redox (mV) de la muestra, el cual es proporcional al $\text{Log} [\text{N-NH}_4^+]$.

El procedimiento consiste en preparar una recta de calibrado mediante cinco disoluciones patrón de concentraciones entre 5-100 mg N-NH_4^+ /L a partir de una disolución patrón de 1000 mg N-NH_4^+ /L. Se mide el potencial de cada patrón y de cada muestra ajustando previamente la fuerza iónica.

Para calcular la concentración de amonio se realiza una representación gráfica de los valores de potencial obtenidos frente al Log $[N-NH_4^+]$ según la siguiente expresión.

$$E = a - b \cdot \text{Log } [N-NH_4^+]$$

Donde E es el potencial medido en mV.

Mediante un ajuste por mínimos cuadrados se calcula la concentración de amonio presente en la muestra.

3.5.8.- Determinación de fosfatos (P- PO_4^{3-})

El fósforo suele encontrarse en las aguas residuales en forma de fosfato, P- PO_4^{3-} . Para su determinación se hace reaccionar con molibdato amónico para dar lugar al ácido fosfomolibdico. Este se reduce con cloruro estannoso a azul de molibdeno (Mb_3^+), proporcionando una coloración azul intensa directamente proporcional a la concentración de fosfato presente en la muestra.

Se realiza un calibrado a partir de disoluciones patrón de concentraciones entre 0.2-2 mg P- PO_4^{3-} /L a partir de una disolución patrón de 50 mg P- PO_4^{3-} /L. Para determinar la concentración de fosfato se utiliza la espectrometría UV-VIS midiendo la absorbancia a los 10 minutos de la muestra y patrones a 690 nm con referencia a un blanco. Se realiza la representación gráfica de los valores de absorbancia obtenidos frente a la concentración. A partir de un ajuste mediante mínimos cuadrados, se calcula la concentración de fosfato presente en la muestra a partir de la expresión que se muestra a continuación.

$$A = a \cdot [P-PO_4^{3-}] + b$$

Donde A es el valor la absorbancia de la muestra.

3.6.- Velocidad de carga superficial y eficiencia de depuración

La evaluación del rendimiento y la eficiencia de la depuración se realiza mediante cuatro parámetros: velocidad de carga superficial (VCS), velocidad de carga hidráulica superficial (VCHS), velocidad de carga superficial eliminada (VCSE) y el porcentaje de eliminación (E%). Para su cálculo se aplican balances de masa por período, teniendo en cuenta el caudal aplicado y las concentraciones tanto de entrada como de salida.

La velocidad de carga hidráulica superficial (VCHS) es la relación que existe entre el caudal de alimentación que se proporciona a la columna en un día con la superficie de esta. Su cálculo se realiza mediante la siguiente expresión.

$$VCHS (m/d) = \frac{Q}{A}$$

Donde Q es el caudal por día y A es la superficie de la sección transversal de la columna.

La determinación de la velocidad de carga superficial se realiza mediante la siguiente expresión. Relaciona la cantidad de un determinado sustrato *i* del influente que alimenta la columna con la superficie de esta.

$$VCS (g/m^2 \cdot d) = \frac{Q_v \cdot C_i}{A}$$

Donde Q_v es el caudal por día, A es la superficie de la sección transversal de la columna y C_i es la concentración de influente del sustrato *i* del cual se determina VCS.

La velocidad de eliminación de carga superficial VCSE evalúa la capacidad del sistema para eliminar un determinado sustrato, se puede relacionar con VCS mediante el porcentaje de eliminación total del sistema. Esta última se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$E\% = \frac{(C_i - C_e)}{C_e} \cdot 100$$

Donde C_i es la concentración de influente, C_e es la concentración del efluente.

$$VCSE (g/m^2 \cdot d) = \frac{Q_v \cdot (C_i - C_e)}{A \cdot C_e}$$

Donde C_i es la concentración de influente, C_e es la concentración del efluente, A es la superficie de la sección transversal de la columna y Q_v es el caudal por día,

considerando que el caudal del efluente es muy próximo al del influente. Aunque realmente, existe una pequeña diferencia entre ellos debido a una pequeña fracción evaporada, por lo que el caudal de efluente sería menor.

Capítulo 4. Resultados

4.1.- Condiciones de operación

El trabajo realizado en el laboratorio se divide en dos etapas: puesta en marcha y operación. Dentro de cada etapa se modifican las condiciones de operación y las características de la alimentación según la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 | *Características de cada etapa.*

Período	Operación	Duración (días)	Características de operación
I	<u>Puesta en Marcha.</u> Condiciones iniciales pH=7 Periodos de alimentación alternados con días de descanso.	1-43	Dilución de alimentación concentrada 1:10 Se alimenta 3 días a la semana cada dos horas con un volumen de 144 mL/Pulso
II	<u>Referencia.</u> pH=6.5 Periodos de alimentación alternados con días de descanso.	44-65	Dilución de alimentación concentrada 1:13.33 Se alimenta 4 días a la semana cada dos horas con un volumen de 175 mL/Pulso
III	<u>pH bajo.</u> pH=4.5 Periodos de alimentación alternados con días de descanso.	66-113	Dilución de alimentación concentrada 1:13.33 Se alimenta 4 días a la semana cada tres horas con un volumen de 170 mL/Pulso

Como se refleja en la Tabla 4.1 durante la puesta en marcha, período I y II, los pH fijados para el influente son cercanos a la neutralidad. En el periodo III se disminuye el pH del influente a un valor más ácido, 4.5.

Durante el periodo I (puesta en marcha) a partir de la realización de perfiles de flujo se detecta una reducción de la velocidad de infiltración debida probablemente a

acumulación de sólidos en el medio granular, lo cual puede provocar la colmatación de la columna.

Como solución al problema, se varían las condiciones de operación, cambiando la dilución de la alimentación sintética concentrada a 1:13.33 (más diluida), y aumentando a cuatro los días de operación dejando tres días de descanso. Además, se varía la frecuencia de pulsos (cada tres horas en vez de cada dos horas).

En el periodo II, bajo las nuevas condiciones de operación, el pH se varía 0.5 unidades por debajo, es decir, a 6.5. Se pretende continuar adquiriendo parámetros de calidad y eficiencia que sean comparables con los resultados que se obtengan a pH más bajo.

4.2.- Características del influente

La caracterización del influente se lleva a cabo cada vez que se prepara la alimentación sintética, es decir, cada dos semanas aproximadamente. En la Tabla 4.2 se presentan los valores promedios obtenidos para cada parámetro del influente determinado según se especifica en el apartado 3.4 de Materiales y Métodos.

Inicialmente, en el periodo I de la etapa de puesta en marcha, el pH se neutraliza a 7, disminuyendo a 6.5 en el periodo II. Durante la etapa de operación el pH se mantiene con un valor más ácido de 4.5.

Tabla 4.2 | *Caracterización del influente.*

Periodo	pH	SST	SSV	DQO	DBO ₅	N-total	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	P-PO ₄ ³⁻	Q _i
I	6.9	23	12	2128	1290	64.4	3.8	64,4	9.3	1247
II, III	6.5	18	8	1573	954	47.6	2.9	47,6	6.9	1026, 1079
Desv.Est										
I	-	12	7	120	-	11.6	0.1	7.4	0.2	211
II, III	-	0.7	4	87	128	1.8	-	0.9	0.4	133, 83

Concentración en mg/L. Caudal en mL/min. Número de muestras/periodo: 4-3(I) y 5-3 (II y III).

En la tabla 4.2 la DQO presenta un valor menor para el periodo II y III, de acuerdo al cambio de dilución de la alimentación.

Para el parámetro de la DBO_5 no se ha registrado el valor en los periodos II y III, pero se asume que la relación DQO/DBO_5 es la misma que para los últimos periodos II y III ($DQO/DBO_5 = 0,61$), ya que las fuentes de materia orgánica son las mismas.

4.3.- Operación del sistema. Evaluación del efluente

En la Figura 4.1 se presenta la evolución frente al tiempo en el efluente de los parámetros in-situ: pH, oxígeno disuelto OD y potencial redox POR. El pH evoluciona consecuentemente a las variaciones realizadas en el influente. Se observa valores cercanos a la neutralidad hasta el día 48, a partir del cual, el pH disminuye ligeramente hasta alcanzar valores más ácidos. Para el parámetro OD, se observa un incremento progresivo, acentuado a partir del periodo II y III, consecuencia de los cambios en las condiciones de trabajo, lo cual puede estar relacionado con una mayor aireación de la columna al operar alternando periodos de alimentación y descanso (Torrijos et al., 2016). Debido a una avería en el medidor, se dispone de un menor número de datos para el parámetro POR; de igual manera se registra un incremento coherente con los datos obtenidos para el OD.

En la Figura 4.2 se muestra la evolución frente al tiempo de los sólidos en suspensión (SST y SSV), DQO y DBO_5 presentes en el efluente. Durante la etapa de puesta en marcha, periodo I, los valores de SST y SSV presentan valores ligeramente más altos que para el periodo II y III. Se puede asumir que este incremento registrado para los sólidos en suspensión se puede deber a los cambios en las condiciones de trabajo. La DQO y la DBO_5 registran valores en torno a 30 y 50 mg/L, lo que indica que la columna está ligeramente sobrecargada.

En la Figura 4.3 se observa la variación frente al tiempo de los compuestos de nitrógeno y fósforo. La concentración de fosfatos permanece casi constante en los periodos II y III, por lo que los fosfatos no se ven afectados por el pH.

En los compuestos de nitrógeno se muestra un incremento continuado de sus concentraciones aproximadamente 3 semanas después de disminuir el pH en el influente y que se mantiene estable en el periodo III. Este incremento se presenta más acusado en el amonio, esto puede ser debido a la inhibición del proceso de nitrificación como consecuencia del pH bajo. El N-total sigue la misma tendencia que el amonio, mientras que el nitrato sufrió un aumento inicial de hasta 7 mg N/L y posteriormente disminuyó de forma progresiva a 3,5 mg N/L. A pesar de la reducción de la nitrificación, el nitrato alcanza valores más altos durante el periodo III que durante el periodo II como se muestra en la Figura 4.3.

Por otro lado el carrizo plantado en la parte superior de columna no consiguió desenvolverse, marchitándose a las pocas semanas. Por lo que, no podemos incluirlo en el proceso de depuración; no obstante la vegetación se presenta en los humedales como una forma secundaria de tratamiento, ayudando en la eliminación de materia orgánica y nutrientes (Carballeira et al.,2016). Consideramos que su escaso desarrollo, no afecta a los resultados obtenidos en cuanto al efecto de los pH ácidos sobre el proceso.

Figura 4.1 | Representación gráfica de la variación de las medidas in-situ: pH (A), POR (B) y OD (C).

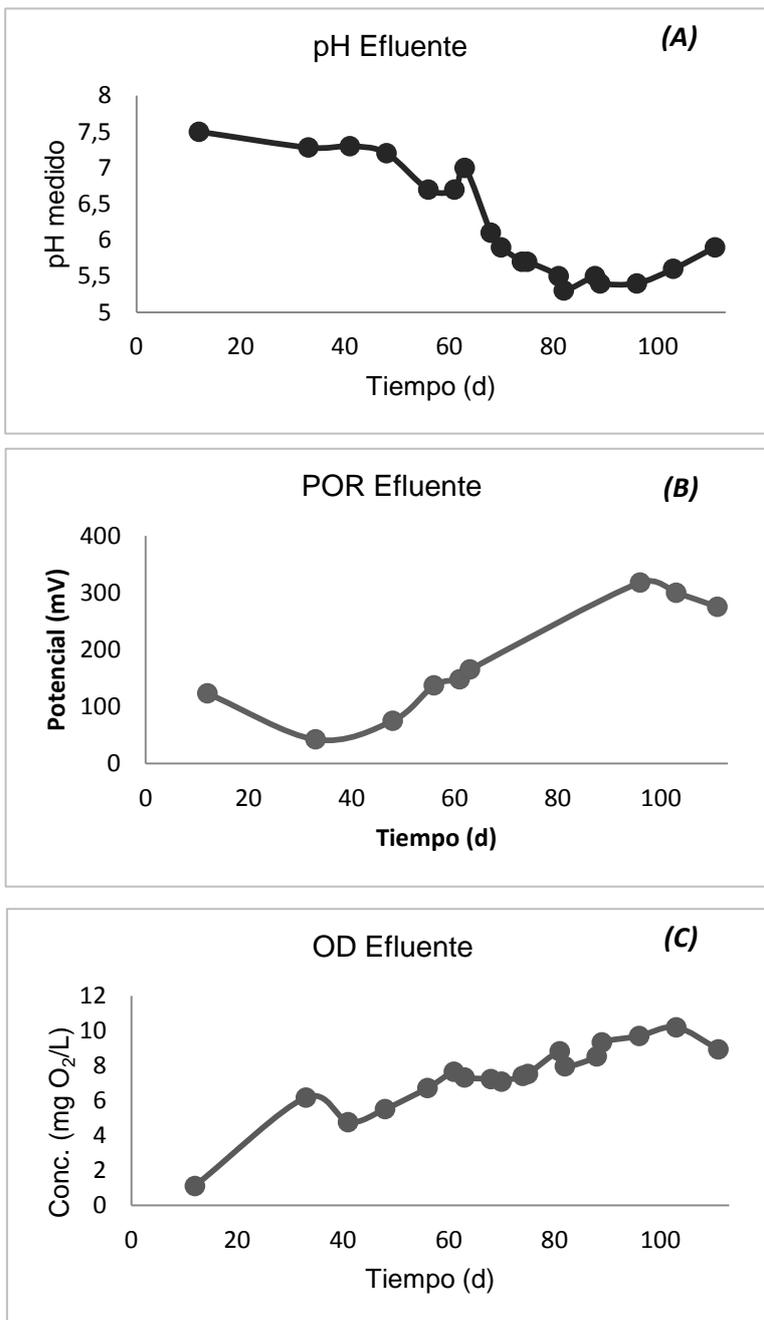


Figura 4.2 | Representación gráfica de la variación de: SST y SSV (A), DQO (B) y DBO₅ (C).

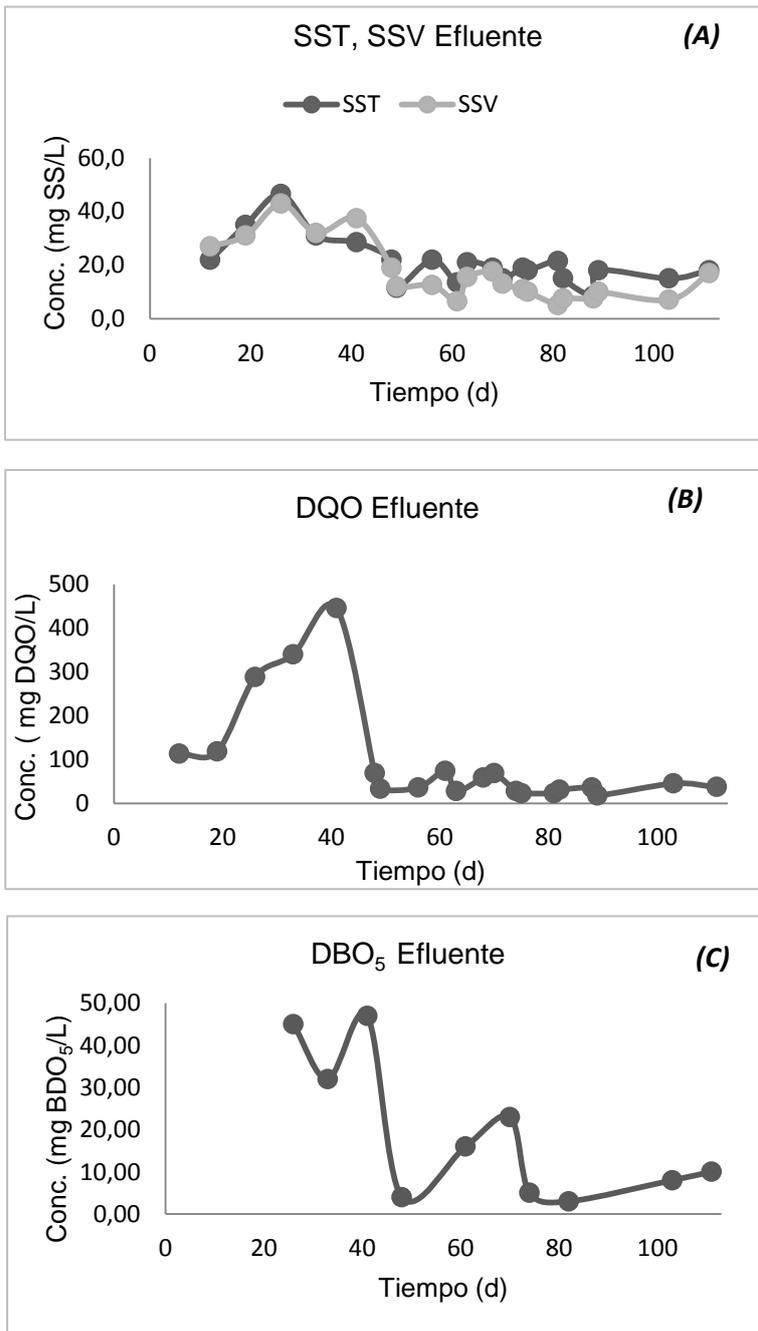
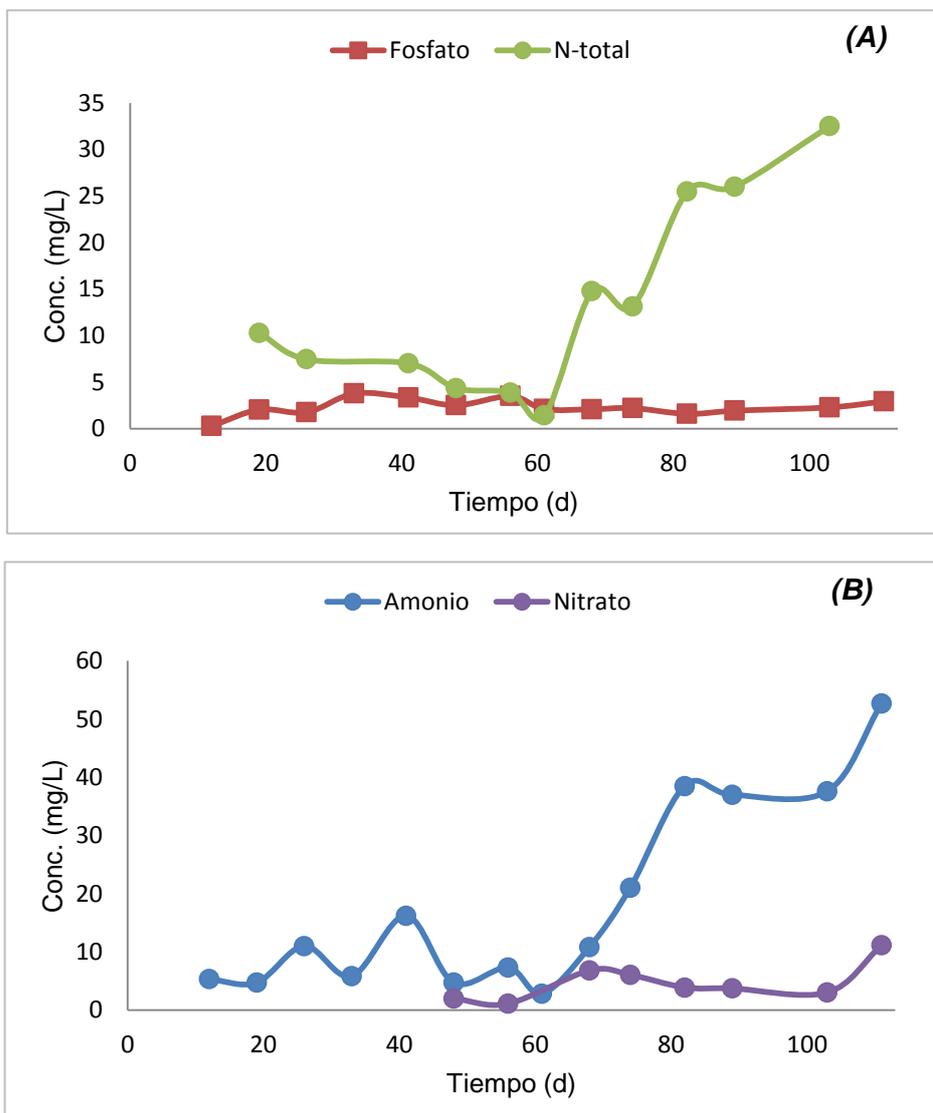


Figura 4.3 | Representación gráfica de la variación de: N-total y fosfato (A) y Amonio y Nitrato (B).



4.3.- Características del efluente

La caracterización del efluente, se lleva a cabo durante el periodo I una vez a la semana; y después del cambio de condiciones, durante el periodo II y III, se realiza dos veces a la semana. En la Tabla 4.3 se muestran los valores promedio obtenidos para cada parámetro del efluente.

Tabla 4.3 | Caracterización del efluente.

Periodo	pH	OD	POR	SST	SSV	DQO	DBO ₅	N-total	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	P-PO ₄ ³⁻
I	7.36	4.02	83	33	34	261	41	8.3	nd	8.6	2.3
II	6.9	6.81	131	18	13	48	10	3.2	1.5	4.9	2.7
III	5.64	8.43	298	17	11	37	9	28.0	3.5	37.7	2.2
Desv.Est											
I	0.12	2.62	57	9	6	144	8	1.8	-	4.9	1.4
II	0.24	0.94	39	5	5	22	8	1.6	0.6	2.3	0.7
III	0.25	1.06	22	4	4	16	7	3.9	0.5	0.8	0.4

Concentración en mg/L. POR en mV. Número de muestras/periodo: 3-2(I), 2 (II) y 4-3 (III).

A la vista de los datos de la Tabla 4.3 se puede apreciar que la operación a pH bajo no presenta un efecto considerable para la DQO, DBO₅ y fosfato. La comparación de los valores de DQO para el efluente en el periodo III (pH influente de 4,5) con respecto al período II (pH influente de 6,5) no presenta diferencias significativas.

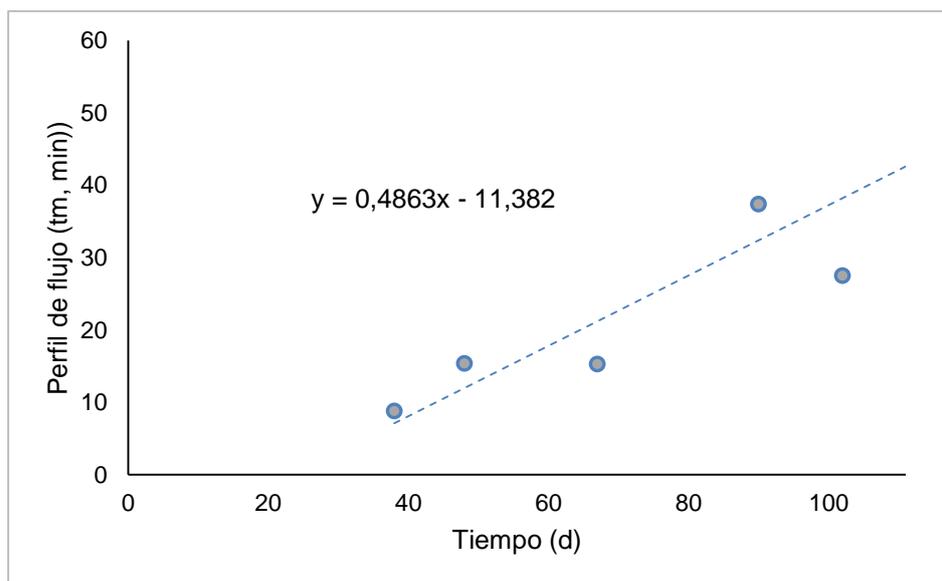
Para el oxígeno disuelto, OD, se observa un ligero aumento en los periodos II y III que pueden ser consecuencia de la maduración del sistema y de haber evitado condiciones de colmatación. El pH obtenido en el efluente se encuentra cerca de la neutralización para el periodo I y II, y para el periodo III registra 1.4 unidades por debajo del valor neutro.

Sin embargo, el pH bajo reduce claramente la eliminación de amoníaco y nitrógeno total (Fig.4.3). La concentración de efluente de amoníaco mostró un aumento durante el periodo III (pH del influente 4.5).

4.4.- Perfiles de flujo

La Figura 4.4 muestra la representación gráfica de los tiempos de retención (tiempo necesario para que salga el 50% del pulso de influente) de los perfiles de flujo realizados frente a los días de operación. Estos perfiles de flujo nos dan información sobre la posible acumulación de sólidos en el medio granular, que puede conllevar a la colmatación de la columna.

Figura 4.4 | Representación gráfica de la variación de tiempo medio de retención (t_m) respecto a los días de operación.



Para evitar riesgos de obstrucción, después de la etapa de puesta en marcha, se aplican dos medidas para mejorar el funcionamiento como se indica en la Tabla 4.1 se alternan periodos de alimentación con periodos de descanso (4 días de alimentación y 3 días de descanso) y además, la dilución del influente se modifica a 1:13.33. A lo largo de los periodos II y III el tiempo de retención aumenta progresivamente hasta alcanzar aproximadamente los 40 minutos al final del periodo de operación (Figura 4.4). Sin embargo, durante ambos periodos II y III no se ha observado colmatación acusada en la columna. Por otra parte, este incremento en el tiempo de retención podría a más largo plazo conducir a problemas de colmatación por acumulación excesiva de SS.

En general, la concentración de SST en el efluente fue mayor que en el influente; probablemente debido al crecimiento de la biomasa.

4.5.- Evaluación del rendimiento y la eficiencia de la depuración.

En la Tabla 4.4 me muestran los valores promedio calculados para la velocidad de carga superficial (VCS), velocidad de carga hidráulica superficial (VCHS), velocidad de eliminación de carga superficial (VCSE) y el porcentaje de eliminación (E%). Los valores promedio fueron calculados aplicando las ecuaciones descritas en el apartado 3.5 de la sección Material y Métodos.

Para el cálculo de VCSE, como se dijo anteriormente, se supone que los caudales del influente y de efluente son iguales. Se realiza una comprobación de la diferencia entre los dos caudales, siendo el caudal de efluente 0.89% inferior al de influente (desde el día 48 de operación con n=8 datos); esta pequeña diferencia entre los dos caudales puede deberse a pérdidas por evaporación en el efluente. Por otro lado, la diferencia entre el porcentaje de eliminación en base a la concentración y el porcentaje de eliminación másico se considera despreciable para rendimientos de eliminación superiores al 80% y relación entre caudal influente/efluente inferiores a 0.8 (Carballeira et al., 2016). Puesto que la relación entre caudales influente/efluente es menos a 0.8, y además, se obtiene una eficiencia superior a 80% para la DQO y DBO₅, no se considera necesario el cálculo de la eficiencia de la depuración másico.

Por otra parte, para el periodo III, se utilizan los datos de concentración efluente del día 80 de operación en adelante, para reflejar la nueva situación tras el efecto del pH ácido sobre las concentraciones efluentes.

Tabla 4.4 | Valores promedio de VCHS, VCS, VCSE y %E.

Periodo	VCHS (mm/d)	Parámetro	VCS(g/m ² -d)	VCSE(g/m ² -d)	%Eliminación
I	81.4 ±13.7	DQO	192.2±69.3	161.4±64.6	83.2±3.8
		DBO ₅	116.5±42.0	112.8±40.4	96.8±0.6
		N-total	5.8±2.1	5.3±1.8	92.5±6.5
		P-PO ₄ ⁻	0.8±0.3	0.6 ±0.3	68.2±11.3
		NH ₄ ⁺	5.8±2.1	4.8±1.8	82.9±8.1
II	66.6±8.7	DQO	104.8±13.6	100.8±11.9	96.2±1.3
		DBO ₅	63.6±8.3	67.6±1.7	99.0±0.9
		N-total	3.2±0.4	3.0±0.4	93.2±3.3
		P-PO ₄ ⁻	0.5±0.1	0.3±0.1	60.7±10.4
		NH ₄ ⁺	3.2±0.4	2.9±0.5	89.6±4.7
III	65.9±5.4	DQO	112.2±69.3	109.9±1.9	98.0±0.9
		DBO ₅	68.0±1.7	67.7±1.6	99.5±0.3
		N-total	3.4±0.1	1.9±0.5	54.8±15.3
		P-PO ₄ ⁻	0.5	0.4	71.8±5.1
		NH ₄ ⁺	3.4±0.1	0.7	20.8±1.6

Para la DQO, DBO₅ y fosfato se obtienen los siguientes porcentajes de eliminación en las etapas de operación (valores de pH 6.5 en el periodo II y 4.5 en el periodo III): 96-98% (DQO), 99% (DBO₅) y 61-72% (PO₄³⁻); por lo que no se aprecia ningún efecto significativo del pH sobre la eficiencia de eliminación de estos parámetros (Tabla 4.5). La VCS para la DQO varía de 100 a 200 g DQO /m²-d.

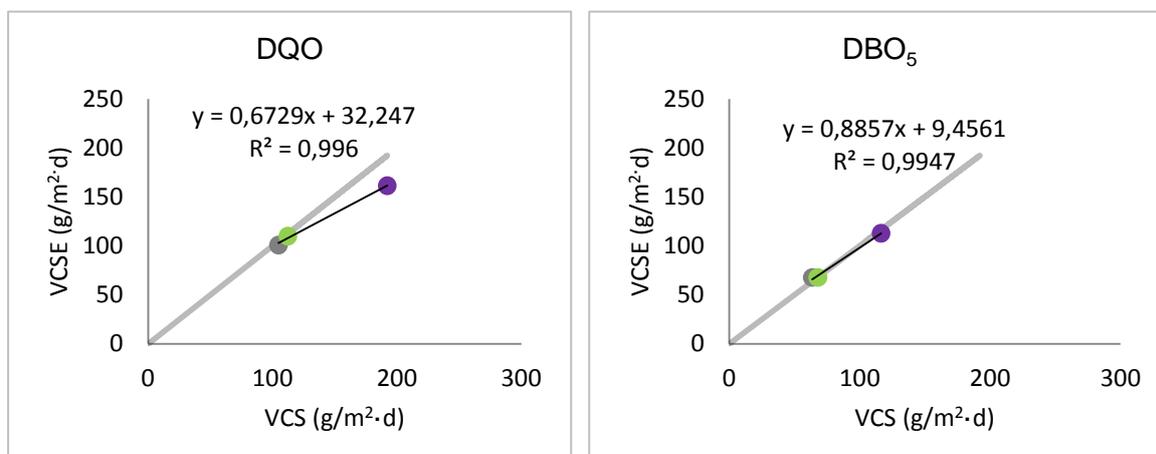
Estos resultados concuerdan con los obtenidos por de Serrano et al., (2011), a partir de los cuales sugiere que a largo plazo el efecto de la caída del pH sobre la eficiencia de la depuración no era significativo como se trató anteriormente en la sección de introducción en el apartado 1.7.

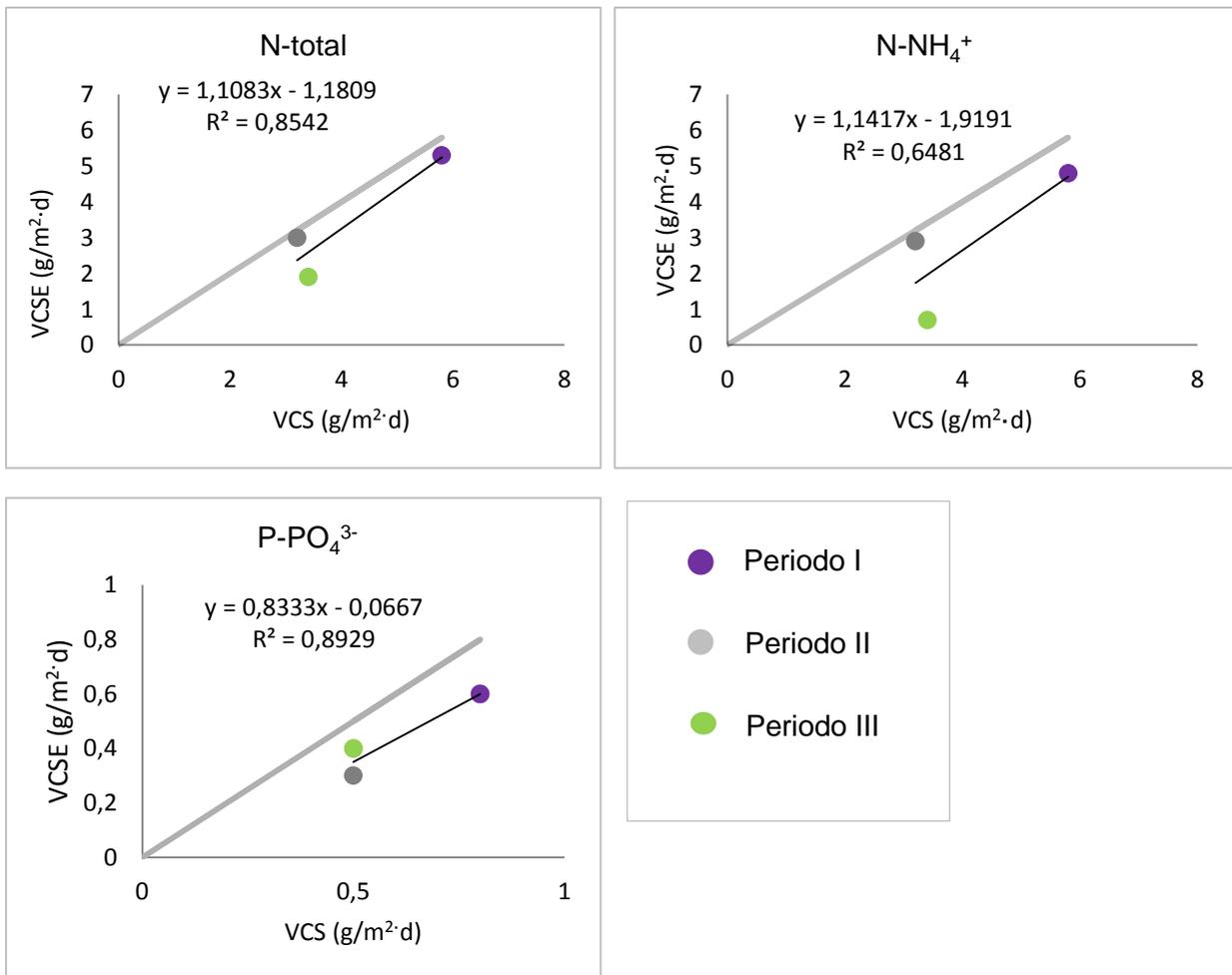
Por otro lado, la caída del pH si presenta efecto sobre los compuestos de nitrógeno, reduciéndose el porcentaje de eliminación de amonio y nitrógeno total. La concentración de amonio aumenta considerablemente en el periodo III (pH 4.5) como se muestra en la Tabla 4.3. Para el N-total se registró la misma tendencia que para el amonio. Esto se debe a un efecto de inhibición de la nitrificación y desnitrificación, el porcentaje de eliminación de amonio disminuye del 90% al 21% y el N-total del 93% al 55%. Estos efectos se aprecian aunque el pH del efluente presentase valores en torno 5.6, comportamiento típico de estos sistemas que tienden a aumentar el pH en el efluente (Serrano et al., 2011)

Torrijos et al., (2016) observaron estos efectos del pH, en su estudio sugieren mantener el pH por encima de 6, mediante la adición de álcalis, aumentando así la nitrificación y la eliminación de N-total. Cuando el pH se encuentra más cerca de la neutralidad se favorece la actividad microbiana.

Para evaluar de forma gráfica la eficiencia del sistema, se representa la velocidad de eliminación de carga superficial frente a la velocidad de carga superficial de cada parámetro, como se muestra en la Figura 4.5.

Figura 4.5 | Representación gráfica de VCSE frente a VCS. La línea gris corresponde a $y=x$ (es decir, a correlación 1:1, o a una eficacia de eliminación del 100%)





Las rectas obtenidas para la DQO y DBO₅ se encuentran próximas a la recta $y=x$, por lo que muestran una eficiencia cercana al 100%, reduciéndose para la DQO a elevadas velocidades de carga. En el caso de N-total y amonio la eficiencia se reduce enormemente, por efecto del pH bajo en el periodo III, como se pudo comprobar anteriormente con los datos de la Tabla 4.5. Además, la eliminación de amoníaco, y por tanto la desnitrificación, es menor a elevada velocidad de carga que a carga media. Esto es congruente con la menor concentración de oxígeno disuelto, debido probablemente a un mayor consumo en la degradación de la materia orgánica. Al no requerir oxígeno la desnitrificación, sino precisamente materia orgánica fácilmente biodegradable, la eliminación de N-total se ve menos afectada a elevadas velocidades de carga. La caída apreciada en la eliminación de N-total a elevadas velocidades de carga es consecuencia de la limitación en la etapa previa de nitrificación. El fósforo presenta siempre menor eficiencia en comparación con la DQO y DBO₅, sin que el pH le afecte negativamente.

Capítulo 5. Conclusiones

Conclusiones

El humedal de flujo vertical ha operado con una concentración de DQO entre 1500 y 2100 mg /L alcanzando porcentajes de eliminación de 88-98% de DQO, 96-99% de DBO₅, 55-93% de nitrógeno total, 21-90% de amonio y 61-72% de fósforo, además la tasa de carga superficial para la DQO varió de 100 a 200g DQO /m²·d.

La acidificación del influente (pH 4.5) no afecta a la eficiencia de eliminación de DQO, DBO₅ y fosfato. Sin embargo, sí produce claramente altas concentraciones de amonio si existe nitrógeno presente en el influente. Se produce una reducción de la nitrificación, y por tanto, un efecto en la eliminación de N-total y amonio. Los porcentajes de eliminación disminuye del 90% al 21% en el amonio y del 93% al 55% en el N-total.

Además, se ha observado que la conductividad hidráulica ha aumentado con el tiempo de operación, lo que a largo plazo podría conducir a problemas de colmatación por acumulación excesiva de SST.

A la vista de los resultados, se puede concluir que los humedales construidos de flujo vertical y una única etapa pueden alcanzar una eficiencia de depuración suficiente en el tratamiento de aguas residuales de bodega para una DQO entre 1500 a 2100 mg /L. Se debe tener en cuenta que para una buena eficiencia de eliminación de compuestos de nitrógeno, se obtiene un mejor porcentaje a valores de pH superiores a 6. Además, el sistema soporta elevadas velocidades de carga superficial pero se debe prestar atención al riesgo de colmatación.

Conclusións

O humidal de fluxo vertical operou cunha concentración de DQO entre 1500 e 2100 mg /L alcanzando porcentaxes de eliminación de 88-98% de DQO, 96-99% de DBO₅, 55-93% de nitróxeno total, 21-90% de amonio e 59 -76% de fósforo, ademais a taxa de carga superficial para a DQO variou de 100 a 200 g DQO /m²·d e de 3 a 6 g N-total/m²·d.

A acidificación do influente (pH 4.5) non afectou á eficiencia de eliminación de DQO, DBO₅ y fósforo. Porén, si produce claramente altas concentracións de amonio se existe nitróxeno presente no influente. Provoca unha redución da nitrificación, e por tanto, un efecto na eliminación de N-total e amonio. As porcentaxes de eliminación diminuíron do 90% ao 21% no caso do amonio e do 93% ao 55% no do N-total.

Ademais, observouse que a condutividade hidráulica diminuíu co tempo de operación, o que a longo prazo podería conducir a problemas de colmatación por acumulación excesiva de SST.

Á vista dos resultados, pódese concluir que os humidais construídos de fluxo vertical nunha única etapa poden alcanzar unha eficiencia na depuración suficiente no tratamento de augas residuais de bodega para unha DQO de até 2100 mg/L. Débese ter en conta, que para unha boa eficiencia na eliminación de compostos de nitróxeno, o pH influente debe ser superior a 6. Ademais, o sistema soportou elevadas velocidades de carga superficial pero débese prestar atención ao risco de colmatación.

Conclusions

The vertical flow wetland has operated with a COD concentration between 1500 to 2100 mg/l reaching removal percentages of 83-98% COD, 96-99% BOD₅, 55-93% total nitrogen, 83-90% ammonia and 61-72% phosphate. During the study, the surface loading rate moved from 100 to 200 g COD/m² d and from 3 to 6 g N-total/m²·d.

The acidic influent (pH of 4.5) doesn't affect the efficiency of the COD, BOD₅, and phosphate removal process. Nevertheless, it clearly produces high concentrations of ammonia if there is nitrogen on the influent. The results show reduction on the nitrification process and, therefore, effects on the total nitrogen and ammonium elimination. Removal percentage was reduced from 90 to 21% for ammonium and from 93 to 55% in the case of total nitrogen.

In addition, it was observed that hydraulic infiltration rate decreased during the operation time, so in long term it may produce clogging problems because the excessive accumulation of TSS.

In view of the results, it can be concluded that a single step vertical flow constructed wetland may achieve enough purification efficiency during winery wastewaters treatment for a range of COD of up to 2100 mg/l. It needs to be taken into account that in order of reaching good nitrogen compounds removal efficiency, pH levels should be above 6. Furthermore, this system supports high surface loading rates, paying attention to clogging associated risks.

Bibliografía

Álvarez, X.A; Barros, P; Bayona, J.M; García, J; Gómez, M.L; Morató, J; Pérez, R; Rodríguez, V; Ruiz, I y Soto, M. (2005). Depuración de augas residuais: Sustentabilidade, dixestión anaerobia e humidais, tecnoloxías naturais e de baixocusto, zonas rurais e pequenos núcleos. ADEGA-CADERNOS nº 12.

Carballeira, T; Ruiz, I; Soto, M. (2016). Effect of plants and surface loading rate on the treatment efficiency of shallow subsurface constructed wetlands. *Ecological Engineering* 90. 203-214.

De la Varga, D; Díaz, M.A; Ruiz, I; Soto, M. 2013a. Avoiding clogging in constructed wetlands by using anaerobic digesters as pre-treatment. *Ecological Engineering* 52. 262-269

De la Varga, D. Díaz, M.A., Ruiz, I., Soto, M., 2013b. Heavy metal removal in an UASB-CW system treating municipal wastewater. *Chemosphere* 93(7):1317-1323. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.043.

García, J; Corzo, A. (2008). Depuración con Humedales Construidos.

Grismer, M.E., Carr, M.A., Shepherd, H.L., 2003. Evaluation of constructed wetland treatment performance for winery wastewater. *Water Environ. Res.* 75 (5), 412–421.

Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M.C., Marais, G. (1995). Wastewater and biomass characterization for the Activated Sludge Model No. 2: Biological phosphorus removal. *Water Science and Technology*, 31 (2), 13-23.

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. (1996). *Treatment Wetlands*. CRC Press, Boca Ratón.

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 Publishing. 1-15

Kadlec and Wallace (2009). *Treatment Wetlands*, 2nd Edition. CRC Press Taylor & Francis Group. Boca Raton.

Masi, F; Rochereau, J; Troesch, S; Ruiz, I; Soto, M. (2015). Wineries wastewater treatment by constructed wetlands: a review. *WaterScience&Technology*. 78(1). 1113-1127

Meng, P., Pei, H., Hua, W., Shao, Y., Li, Z. (2014). How to increase microbial degradation in constructed wetlands: Influencing factors and improvement measures. *Bioresource Technology* 157, 316–326.

Nguyen, L.M. (2000). Organic matter composition, microbial biomass and microbial activity in gravel-bed constructed wetlands treating farm dairy wastewaters. *Ecological Engineering* 16. 199-221

Petruccioli, M; Duarte, J.C; Eusebio, A; Fererici, F. (2002). Aerobic treatment of winery wastewater using a jet-loop activated sludge reactor. *Process Biochemistry*. 37, 821-829

Saeed, T., Sun, G., 2012. A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands: Dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media. *J. Environ. Manage.* 112, 429-448.

Seoáñez, M. (2012). *Manual de las aguas residuales industriales*. McGRAW-HILL. 21-32

Seoáñez, M. (1999). *Aguas Residuales: Tratamiento Humedales*. Madrid, Mundi-Prensa

Serrano, L; de la Varga, D; Díaz, M.A; Ruiz, I; Bondelle, R; Soto, M. (2009). HUSB-CW treatment system for winery wastewater. *Proceedings of the Fifth International Specialized Conference on Sustainable Viticulture: Vinery Waste and Ecologic Impacts Management*, Trento and Verona, Italy. 317-234

Serrano, L; de la Varga, D; Ruiz, I; Soto, M. (2011). Winery wastewater treatment in a hybrid constructed wetland. *Ecological Engineering*. 37, 744-753.

Standard Methods.(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.

Torrijos, V.; Gonzalo, O. G.; Trueba-Santiso, A.; Ruiz, I.; Soto, M. (2016). Effect of bypass and effluent recirculation on nitrogen removal in hybrid constructed wetlands for domestic and industrial wastewater treatment. *Water Research* 103. 92-100

Vymazal, J. (2007). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of the Total Environment* 380. 48-65

Vymazal, J. (2014). Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: A review. *Ecological Engineering* 73. 724-751

Wallace, S., Liner, M. (2010). Nutrient limitations in industrial treatment wetlands. 12th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, 1071- 1074.

Wallace, S; Liner, M. (2011). Design and performance of the wetland treatment system at the Buffalo Niagara International Airport. Accesible en: http://www.intensifiedwetland.com/docs/95_IWA%20Newsletter.pdf (última consulta 15/02/2018).

Wu, S; Wallace, S; Brix, H; Kuschik, P; KipkemoiKirui, W; Masi, F; Dong, R. (2015). Treatment of industrial effluents in constructed wetlands: Challenges, operational strategies and overall performance. *Environmental Pollution* 201. 107-120

Zhao, Y.J;Liu, B; Zhang, W.G; Ouyang, Y; An, S.Q. (2010). Performance of pilot-scale vertical-flow constructed wetlands in responding to variation in influent C/N ratios of simulated urban sewage. *Bioresource Technology* 101. 1693-1700