



INGENIERÍA QUÍMICA
UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

PROYECTO FIN DE CARRERA

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE
RETENCIÓN DE FÓSFORO MEDIANTE
PROCESOS DE ADSORCIÓN EMPLEANDO
ZEOLITA, Y SU APLICACIÓN EN SISTEMAS DE
HUMEDALES CONSTRUIDOS PARA LA
DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES
URBANAS

ELISABET ANDRÉS GARCÍA
JUNIO 2010

INGENIERÍA QUÍMICA
UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

PROYECTO FIN DE CARRERA

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE RETENCIÓN DE FÓSFORO MEDIANTE PROCESOS DE ADSORCIÓN EMPLEANDO ZEOLITA, Y SU APLICACIÓN EN SISTEMAS DE HUMEDALES CONSTRUIDOS PARA LA DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES URBANAS

ALUMNO: ELISABET ANDRÉS GARCÍA

FECHA: JUNIO 2010

**CENTRO: CENTRO DE CIENCIAS AMBIENTALES EULA-CHILE,
UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN (CONCEPCIÓN – CHILE)**

TUTOR: DRA. GLADYS VIDAL

CALIFICACIÓN LOCAL: 7 / 7

CALIFICACIÓN UVa: 9,6 / 10

Valladolid, 12 de julio de 2010
Coordinador Sócrates

Fdo.: Rafael Mato Chaín

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar y siempre presentes, agradezco a toda mi familia el apoyo que me ha brindado, su confianza y cariño, en especial a mis padres por sus consejos imprescindibles, su esfuerzo y comprensión, y a mis hermanas, siempre animándome, por su atención y preocupación en los momentos más difíciles; son los pilares básicos de mi vida. A mis amigos desde España, de los que siempre he recibido todo el cariño, aun en la distancia, por su amistad y apoyo incondicional.

Al departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Valladolid, y a los docentes asociados a mi carrera, por los conocimientos adquiridos que han sido una parte fundamental en mi formación, y por la ayuda que me han prestado ante las dudas que me han surgido a lo largo de mis estudios.

En este apartado quiero destacar al grupo de Ingeniería y Biotecnología Ambiental del Centro de Ciencias Ambientales EULA-Chile, mis compañeros cuando llegué, pero ahora grandes amigos, por su acogida y el ambiente tan bueno que me ha rodeado en este año; a Jaque por su ayuda y consejos que me han dado tranquilidad y me han hecho crecer; a Leo por compartir conmigo sus conocimientos e iniciar mi interés en los tratamientos naturales de aguas residuales, por sus explicaciones, su tiempo y su ayuda, que han sido muy importantes en el desarrollo de este trabajo, y a Guillermo por ofrecerme todo su apoyo, sus ideas, imprescindibles en la realización de este proyecto, su comprensión y cariño. Y con especial afecto a mi tutora la Doctora Gladys Vidal, por aceptar el convenio con mi Universidad, que me ha permitido desarrollar mi proyecto en este país que tanto me ha gustado, por apoyarme y ayudarme en el desarrollo de este trabajo, y especialmente por acogerme y por la protección que me ha brindado siempre, sobretodo en los momentos tan difíciles vividos este año, su compañía ha sido esencial para sobreponerme a lo acontecido.

Y por ultimo agradecer a todas las personas que me han rodeado en esta experiencia, y que, aunque no he tenido la oportunidad de conocer detenidamente, han sido muy especiales en mi estadía y siempre voy a tener presentes. Ha sido un año muy gratificante, en el cual además de recibir una buena formación profesional, he aprendido muchas de las cosas que no se estudian en las aulas pero que sirven para toda la vida, y que me han hecho crecer mucho como persona.

ÍNDICE

Resumen	viii
Abstract	x
1. Introducción	1
1.1. Aguas Residuales Urbanas	1
1.1.1. Principales contaminantes	2
1.2. Eliminación de nutrientes en Aguas Residuales Urbanas	2
1.2.1. Procesos de eliminación de Nitrógeno	5
1.2.2. Procesos de eliminación de Fósforo	7
1.3. Empleo de Humedales Construidos para la eliminación de nutrientes	10
1.3.1. Procesos de eliminación de nutrientes en Humedales Construidos	12
1.3.2. Retención de fósforo en el medio. Adsorción	13
1.3.2.1. Materiales adsorbentes. La zeolita	15
1.3.2.2. Isotermas de adsorción	18
2. Hipótesis	22
3. Objetivos	22
3.1. Objetivo general	22
3.2. Objetivos específicos	22
4. Materiales y métodos	23
4.1. Material adsorbente	23
4.2. Capacidad máxima de adsorción de la zeolita	25
4.3. Operación de reactores batch	26
4.3.1. Diseño experimental	26
4.3.2. Procedimiento operacional	27
4.3.3. Obtención del coeficiente de distribución K_D	28

4.3.4. Obtención de las isothermas	28
4.4. Sistema híbrido de humedales construidos a escala de laboratorio	29
4.4.1. Agua residual	29
4.4.2. Macrófitas	30
4.4.3. Medios de soporte.....	30
4.4.4. Implementación y puesta en marcha	30
4.4.4.1. Características físicas del sistema	31
4.4.4.2. Condiciones operacionales	32
4.5. Métodos analíticos	33
4.5.1. Determinación de la concentración de fósforo en la muestra.....	33
4.5.2. Determinación de la DQO en la muestra.....	34
5. Resultados	37
5.1. Capacidad máxima de adsorción de la zeolita	37
5.2. Operación de reactores batch	37
5.2.1. Cinéticas de adsorción.....	37
5.2.2. Coeficiente de distribución K_D	44
5.2.3. Isothermas modeladas.....	44
5.2.3.1. Parámetros del modelo de Langmuir.....	45
5.2.3.2. Parámetros del modelo de Freundlich	46
5.2.4. Comparación de cinéticas de adsorción de grava y zeolita	47
5.3. Sistema híbrido de humedales construidos a escala de laboratorio	50
5.3.1. Eficiencia en la remoción de fósforo empleando diferentes sustratos	50
5.3.2. Eficiencia en la remoción de DQO empleando diferentes sustratos	54
6. Discusión	58
6.1. Capacidad máxima de adsorción de la zeolita	58
6.2. Operación de reactores batch	60
6.2.1. Cinéticas de adsorción.....	60
6.2.1.1. Comparación de tamaños.....	60

6.2.1.2. Comparación de la operación para diferentes concentraciones iniciales de fósforo	61
6.2.1.3. Comparación de la operación para diferentes relaciones sorbente/sorbato inicial	62
6.2.2. Isotermas de adsorción	63
6.2.2.1. Parámetros de Langmuir	63
6.2.2.2. Parámetros de Freundlich	64
6.2.3. Cinéticas de adsorción de grava y zeolita	65
6.3. Sistema híbrido de humedales construidos a escala de laboratorio	66
6.3.1. Eficiencia en la remoción de fósforo empleando diferentes sustratos	66
6.3.2. Eficiencia en la remoción de DQO empleando diferentes sustratos	68
7. Conclusiones	69
7.1. Capacidad máxima de adsorción de la zeolita	69
7.2. Operación de reactores batch	69
7.2.1. Cinéticas de adsorción	69
7.2.2. Isotermas de adsorción	69
7.3. Sistema híbrido de humedales construidos a escala de laboratorio	70
8. Bibliografía	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición típica de aguas residuales urbanas	2
Tabla 2. Origen del Nitrógeno y Fósforo en el medio acuático	4
Tabla 3. Eficiencias medias de eliminación de contaminantes en sistemas de humedales construidos empleando grava como material de soporte.....	11
Tabla 4. Fórmula química de las zeolitas más importantes.....	16
Tabla 5. Análisis cuantitativo de las fases presentes en la zeolita.....	24
Tabla 6. Análisis elemental de la zeolita por FRX.....	24
Tabla 7. Grupos de ensayos batch	27
Tabla 8. Tiempos de toma de muestra para los ensayos batch.....	28
Tabla 9. Características medias del Agua Residual Urbana de alimentación	30
Tabla 10. Parámetros de operación del sistema de humedales construidos a escala de laboratorio.....	32
Tabla 11. Eficiencias de eliminación de fósforo (%) finales de los ensayos batch.....	39
Tabla 12. Estado estacionario final para tamaño de partícula pequeño (1-2 mm)	42
Tabla 13. Estado estacionario final para tamaño de partícula grande (4,69-6,69 mm).....	42
Tabla 14. Coeficientes de distribución (K_D) en los ensayos batch.....	44
Tabla 15. Parámetros de adsorción de Langmuir	46
Tabla 16. Parámetros de adsorción de Freundlich.....	46
Tabla 17. Estado estacionario alcanzado por la grava y la zeolita en los ensayos batch	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Asimilación de Nitrógeno y Fósforo por distintas bacterias.....	8
Figura 2. Esquema general de un proceso combinado para la eliminación de nutrientes	9
Figura 3. Humedales construidos para el tratamiento de aguas residuales	11
Figura 4. Ciclo sostenible del fósforo.....	17
Figura 5. Representación gráfica de las isotermas de Freundlich y Langmuir.....	19
Figura 6. Representación gráfica de la ecuación de Langmuir linealizada	20
Figura 7. Representación gráfica de la ecuación de Freundlich linealizada.....	21
Figura 8. Patrón obtenido por DRX.....	23
Figura 9. Ensayos batch.....	27
Figura 10. Esquema planta piloto de humedales construidos.....	31
Figura 11. Dimensiones de los humedales	31
Figura 12. Planta piloto. Sistemas de humedales construidos de grava y zeolita.....	33
Figura 13. Cinéticas de adsorción de fósforo sobre zeolita a 20°C	38
Figura 14. Cantidad de fósforo adsorbido (mg) / g de zeolita en los ensayos batch	40
Figura 15. Microscopía electrónica de barrido de la superficie de la zeolita en los ensayos batch, antes y después de la operación	43
Figura 16. Isotermas obtenidas para los ensayos batch	45
Figura 17. Cinéticas de adsorción de fósforo sobre zeolita y grava	48
Figura 18. Evolución de la eficiencia de eliminación de fósforo y concentración del mismo a lo largo de la planta de humedales construidos a escala de laboratorio con el tiempo	51
Figura 19. Evolución de la concentración de fósforo en la entrada del sistema y salida de los diferentes humedales a lo largo del tiempo	53
Figura 20. Evolución de la eficiencia de eliminación de materia orgánica (DQO) y concentración de la misma a lo largo de la planta de humedales construidos a escala de laboratorio con el tiempo.....	55
Figura 21. Evolución de la concentración de materia orgánica (DQO) en la entrada del sistema y salida de los diferentes humedales a lo largo del tiempo	56

ÍNDICE DE ABREVIACIONES

DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxígeno a los 5 días	(mg/L)
DQO	Demanda Química de Oxígeno	(mg/L)
SST	Sólidos Suspendidos Totales	(mg/L)
SSV	Sólidos Suspendidos Volátiles	(mg/L)
PT	Concentración de fósforo total	(mg/L)
NT	Concentración de nitrógeno total	(mg/L)
HFS	Humedal de Flujo Superficial	
HFSS	Humedal de Flujo Subsuperficial	
HFSSH	Humedal Subsuperficial de flujo Horizontal	
HFSSV	Humedal Subsuperficial de flujo Vertical	
TRH	Tiempo de Retención Hidráulica	(d)
C_{eq}	Concentración de fósforo en el equilibrio	(mg/L)
S	Cantidad de fósforo adsorbida sobre el substrato	(mg/g)
S_{max}	Cantidad máxima de fósforo adsorbida sobre el substrato	(mg/g)
K_L	Constante de Langmuir	(L/mg)
K_F	Constante de Freundlich	(L/mg)
b_F	Factor de heterogeneidad de Freundlich	(ad)
K_D	Coefficiente de distribución	(L/g)
DRX	Difracción de Rayos X	
FRX	Fluorescencia de Rayos X	
R _{Bragg}	Indicador estadístico R-Bragg	(%)
GOF	Indicador estadístico "Goodness Of Fit"	(%)
PPC	Pérdida de Peso por Calcinación	(%)
BET	Área superficial por el método Brunauer-Emmett-Teller	(m ² /g)
BJH	Diámetro medio de poro por el método Barret, Joyner y Halenda	(mm)
PR60	Fósforo Remanente	(mg/L)
IRP	Índice de Retención de Fósforo	(ad)
MLS	Filtro multi-suelo	

IUPAC	Unión Internacional de Química pura y aplicada
CATC	Clean Air Technology Center
UNESCO	Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura

RESUMEN

En los últimos años, la presión ejercida sobre los recursos hídricos ha llevado a centrar los esfuerzos en la implementación de sistemas de recogida y tratamiento de las Aguas Residuales Urbanas. Sin embargo, debido al elevado costo de implementación y operación no resultan rentables para pequeñas comunidades. Por ello, se buscan alternativas de tratamiento de aguas residuales más eficientes y económicamente viables entre las que se encuentran los humedales. Dentro de estos sistemas, el mejor mecanismo de eliminación de nutrientes, especialmente fósforo, es mediante procesos de adsorción sobre el medio, por ello es muy importante la selección del substrato si se pretende este fin. La zeolita es un mineral natural de origen volcánico que se caracteriza fundamentalmente por tener una elevada porosidad y una gran capacidad de intercambio iónico, además, se trata de un recurso abundante y de bajo coste, por lo que en este estudio se propone como material de soporte.

El objetivo de esta tesis es analizar la capacidad de eliminación de fósforo (fosfato) mediante procesos de adsorción, empleando zeolita como material adsorbente, y estudiar su viabilidad como soporte en sistemas híbridos de humedales construidos. Para ello, se han llevado a cabo 4 ensayos en batch, empleando zeolita con dos tamaños de partícula diferentes (1-2 y 4,69-6,69 mm) y dos cantidades de zeolita por ensayo (20 y 50 g), utilizando 5 concentraciones iniciales de fósforo en cada uno de ellos (15, 10, 5, 1 y 0,1 mg/L). De los resultados obtenidos, tanto en el análisis de las cinéticas de adsorción, como de los parámetros de las isothermas modeladas según Langmuir y Freundlich, se ha evidenciado que el empleo de los menores tamaños de partícula y cantidades de material adsorbente mayores, son las que mejores capacidades de adsorción de este nutriente han aportado, y por tanto, las que más favorecen el proceso de adsorción.

Por otro lado, se ha dispuesto a escala de laboratorio de un sistema de humedales híbridos de flujo subsuperficial compuesto por dos líneas, una que emplea grava como material de soporte, y otra que emplea la misma zeolita que la ocupada en los ensayos anteriores. Cada una de las líneas cuenta con un primer humedal de flujo subsuperficial vertical (HFSSV) que

emplea un Tiempo de Retención Hidráulica (TRH) de 3 días, alimentado con Agua Residual Urbana, efluente del tratamiento primario de una planta depuradora, y un segundo humedal de flujo subsuperficial horizontal (HFSSH) con un TRH de 4 días que es alimentado por la descarga del primero. Se ha llevado un seguimiento en cuanto a la eliminación de fósforo y DQO (Demanda Química de Oxígeno) en este sistema durante 31 días, en el periodo correspondiente a la etapa de puesta en marcha de la planta, en la que el sistema aun no ha alcanzado el estado estacionario de operación. Los resultados obtenidos para el fósforo, durante este periodo de muestreo, indican que la grava alcanza rápidamente su estado de saturación tras 17 días de operación, a partir de los cuales, la eliminación de fósforo ya no tiene lugar mediante procesos de adsorción, descendiendo así la eficiencia de eliminación del mismo hasta valores entre 40-60 %, mientras que la zeolita, continua eliminando fósforo sin llegar a saturarse, alcanzando eficiencias de eliminación cercanas al 100% durante todo el periodo de muestreo. Respecto a la eliminación de DQO, ambos medios presentan prácticamente la misma eficiencia cercana al 90%, sin embargo, la línea que emplea zeolita, presenta una eficiencia ligeramente superior que la de la grava, lo que se asocia a que, debido a la elevada porosidad de la zeolita, este medio dispone de un mayor área donde pueden quedar fijadas un mayor número de bacterias responsables de la degradación de la materia orgánica.

Por tanto, a partir de estos resultados, la zeolita se presenta como un material eficiente para la depuración de aguas residuales en materia de DQO y fósforo, mejor que la grava, y que, además de tratarse de un material económica y técnicamente asequible, se puede proyectar una posterior aplicación del mismo, una vez saturado de fósforo, como fertilizante para suelos agrícolas.

ABSTRACT

In last years, pressure on water resources has led to focus efforts on the implementation of effective treatment waste water systems. Due to the high cost of implementation and operation, sometimes systems are not profitable for small communities. Wetlands are an efficient and economically viable alternative, within which the subsurface flow regime (HFSS) are those with better purification efficiencies and higher operating parameters favorable to choose their implementation. The best mechanism for removal nutrients within these systems, especially phosphorus, is through sorption processes on the substrate, so is very important the material selection if it is to this end. Zeolite is a natural volcanic origin mineral characterized by a high porosity and ion exchange capacity, also is an abundant and low cost recourse, so is the material support in this study.

The objective in this study is analyzing the phosphorus (phosphate) removal capacity by sorption in zeolite, and study their feasibility as support in hybrid systems of constructed wetlands. Four tests in batch were done using zeolite with two different particle sizes (1-2 and 4.69-6.69 mm) and two quantities of zeolite (20 and 50 g), and using five initial concentrations of phosphorus in each (15, 10, 5, 1 and 0.1 mg / L). The results obtained in the analysis of the sorption kinetics and the parameters of the Langmuir and Freundlich isotherms, evidence that use of lower particle size and larger quantities of adsorbent material have provided best sorption capacities of this nutrient and therefore these conditions are the most favorable to the sorption process.

On the other hand, has provided a laboratory scale system of hybrid subsurface flow wetlands consist of two lines, one uses gravel as substrate, and the other uses the same zeolite employed in the previous trials. Each line has a first wetland of vertical subsurface flow (HFSSV), employing a Hydraulic Retention Time (HRT) of 3 days, fed with urban wastewater, primary treatment effluent from a sewage treatment plant, and a second wetland of horizontal subsurface flow (HFSSH), with a HRT of 4 days, which is fed by the first discharge. The system has been monitored in terms of phosphorus and COD (Chemical Oxygen Demand)

removal for 31 days, in the implementation period of the plant, in which the system has not yet reached the equilibrium operation. The results for phosphorus, indicate that the gravel quickly reaches saturation, after 17 days of operation, from which phosphorus removal does not take place by sorption in the surface, decreasing the removal efficiency to values between 40-60%; while the zeolite, removing phosphorus without reaching saturation, achieve removal efficiencies approaching 100% throughout this period. The COD removal in both substrates have the same efficiency, of about 90%, however, the line that uses zeolite, has a slightly higher efficiency than the gravel; due to the high porosity of this medium has a larger area where they can be set greater number of bacteria responsible for the degradation of organic matter.

From these results, the zeolite is presented as an efficient material for wastewater treatment in terms of COD and phosphorus removal, rather than gravel, and, in addition to being a material economically and technically affordable, can study a further implementation, when saturated with phosphorus, as a fertilizer for agricultural soils.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Aguas Residuales Urbanas

El agua es un requerimiento básico para la vida y la salud, sin embargo en la actualidad, es uno de los recursos naturales sobre los que más presión está ejerciendo la actividad humana (Liu *et al.*, 2007). Por un lado, la demanda global de agua aumenta progresivamente como consecuencia del crecimiento poblacional y el potencial desarrollo de actividades socioeconómicas, tanto es así, que en los últimos cincuenta años, la población mundial se ha triplicado pero el consumo de agua se ha multiplicado por seis (Peñuela y Morató, 2009) y por otro lado, se establece que la producción de aguas residuales es también cada vez mayor (Ramalho, 1983). Esta presión sobre los recursos hídricos, ha llevado a que por más de 5 décadas, los esfuerzos tendientes al control de la contaminación del agua, debido a aguas servidas en países industrializados, se haya enfocado exclusivamente en la implementación de grandes sistemas centrales de recolección y procesos de tratamiento (Sundaravadivel y Vigneswaran, 2001; Wang y Peng, 2009). Sin embargo, hay que tener en cuenta que son sistemas que llevan asociados unos elevados costes de disposición, operación y mantenimiento, por lo que en ocasiones no resultan rentables, concretamente para poblaciones descentralizadas y rurales donde la densidad de población es mucho menor.

En función de su origen, las aguas residuales se pueden clasificar en cuatro grupos principales (Ramalho, 1983):

- Aguas domésticas.
- Aguas residuales industriales.
- Escorrentías de usos agrícolas.
- Pluviales.

Las *aguas residuales urbanas* son mezcla de los desechos líquidos provenientes de residencias y edificios (aguas residuales domésticas), algunas fábricas e industrias (aguas residuales industriales) y las escorrentías pluviales recogidas a través del alcantarillado (Báez, 2004). Están constituidas principalmente por desechos humanos y animales (contaminación fecal), y domésticos (grasas y detergentes) (Peñuela y Morató, 2009) y se caracterizan por demandas biológicas de oxígeno relativamente bajas (100-

300 mg/L), comparado con los efluentes industriales (>1g/L), sin embargo mantienen elevadas cargas de nutrientes y patógenos (Plaza de los Reyes y Vidal, 2007).

1.1.1. Principales contaminantes

De forma general, se establece que las aguas residuales urbanas se componen de un 99,95% de agua y un 0,05% de residuos contaminantes (Cheremisinoff, 1996) cuya composición típicamente viene representada en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición típica de aguas residuales urbanas (Balairón, 2000)

Parámetro	Concentración alta (mg/L)	Concentración media (mg/L)	Concentración baja (mg/L)
Sólidos totales	1200	700	350
DBO ₅	300	200	100
DQO	1000	500	250
Nitrógeno	85	40	20
Fósforo	20	10	6
Cloruros	100	50	30
Aceites y grasas	150	100	50

El impacto de la actividad humana determinará esta composición de elementos contaminantes. A lo largo de los años, han sido elaboradas diferentes normativas que regulan el vertido de estas aguas a los cuerpos hídricos receptores, con el objetivo de minimizar en lo posible estos impactos ambientales (Peñuela y Morató, 2009).

1.2. Eliminación de nutrientes en la depuración de Aguas Residuales Urbanas

La depuración de aguas residuales implica la eliminación de los componentes que sean causa posible de prejuicios a la salud humana, deterioro de la calidad de las aguas y del estado de los ecosistemas asociados a las mismas (Oliveira y Von Sperling, 2008). En el caso particular de los nutrientes, pueden tener una naturaleza muy diversa desde el punto de vista químico; pueden tratarse de compuestos inorgánicos que contienen

nitrógeno –compuestos amoniacales, nitritos y nitratos- o fósforo –fosfatos principalmente-, o de compuestos orgánicos en cuya constitución exista el nitrógeno –aminoácidos y proteínas- o fósforo –organofosforados- (Orozco *et al.*, 2003; Glynn y Heinke, 1999). Los compuestos de nitrógeno y fósforo, junto con otros elementos tales como carbono (C), potasio (K) y azufre (S), son nutrientes, especies necesarias para el crecimiento vegetal (Orozco *et al.*, 2003). Sin embargo, cuando se produce un enriquecimiento desmesurado del agua con este tipo de elementos, tiene lugar un incremento importante en la población vegetal del medio, lo que se traduce en un grave problema de contaminación (Chen *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2006). Este problema se acentúa cuando, al producirse la descomposición vegetal, se induce a una disminución drástica del oxígeno disuelto en el medio, lo que puede acabar con la vida normal de las especies de ese sistema acuático. Esto además, puede llevar a la desaparición de dichas especies, y termina aportando olores y sabores poco agradables al agua debido a las condiciones anaerobias que se generan en el proceso de degradación (Orozco *et al.*, 2003; Ramalho, 1983; Ferguson, 1968). Por otro lado, para el caso de los compuestos nitrogenados, exigen una demanda adicional de oxígeno, ya que, bajo condiciones ambientales favorables, los compuestos orgánicos del nitrógeno se convierten en nitrógeno amoniacal y se oxidan a nitrito y finalmente a nitrato, empleando oxígeno disuelto en el medio en procesos de nitrificación-desnitrificación que se verán más adelante (Orozco *et al.*, 2003; Vymazal, 2007; Ramalho, 1983). Para el caso del fósforo, éste adquiere especial importancia, ya que se trata de un elemento indispensable para el crecimiento vegetal y con mucha frecuencia se encuentra en cantidades limitadas en los sistemas acuáticos, al contrario que el carbono y el nitrógeno, que están disponibles en mayor abundancia. Por consiguiente, el crecimiento excesivo de algas y plantas acuáticas en muchos casos se puede reducir o impedir solo limitando la provisión de fósforo que será el factor limitante (Glynn y Heinke, 1999).

La actividad humana ha aportado gran cantidad de estos nutrientes. A partir de extensos estudios, se ha podido determinar que, en muchos lugares, el origen de hasta el 70-80% del nitrógeno y fósforo que llega a las aguas superficiales es antropogénico (Orozco *et al.*, 2003; Ganrot *et al.*, 2007). En la Tabla 2, se recogen datos de Estados Unidos de 1968, extrapolables a sociedades con un grado semejante de desarrollo.

Tabla 2. Origen del Nitrógeno y Fósforo en el medio acuático (Ferguson, 1968)

Fuente	Fósforo (Millones de kg/año)	Nitrógeno (Millones de kg/año)
Natural	245-711	1.035-4.210
Origen antropogénico	686-1.015	3.990
- Aguas residuales domésticas	387-446	1.330
- Escorrentía de zonas urbanas	19	200
- Tierras cultivadas	110-380	2.040
- Zonas ganaderas	170	420
Total	931-1.726	5.020-8.200

Se observa como las aguas residuales domésticas constituyen una fuente importante de nutrientes, así como la escorrentía de tierras de cultivo y el consiguiente arrastre de sustancias fertilizantes. Por otro lado, en el caso del nitrógeno, es preciso señalar que, a partir de la lluvia, entran cantidades sustanciales de nitratos procedentes de los NO_x atmosféricos (Cucarella y Renman, 2009). Respecto del fósforo, la aportación de fosfatos en las aguas residuales es de gran importancia, principalmente ocasionada por el empleo de detergentes y por determinados productos alimentarios y fertilizantes (Orozco *et al.*, 2003; Ramalho, 1983; Patterson, 2001).

La selección de sistemas de tratamiento para la eliminación de este tipo de sustancias depende fundamentalmente de los siguientes factores (Ramalho, 1983):

- Características del influente de agua residual.
- Calidad del efluente de salida requerido.
- Coste y disponibilidad de sistemas.
- Consideración de futuros límites de calidad más estrictos.

De acuerdo a esto, es posible encontrar tratamientos de tipo químico, biológico y físico, los cuales se detallan a continuación.

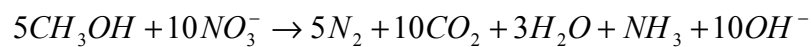
1.2.1. Eliminación de nitrógeno

Eliminación biológica de nitrógeno. Nitrificación-Desnitrificación

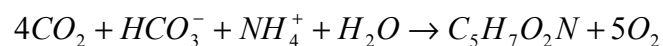
El principal proceso encaminado a la eliminación de nitrógeno es el de nitrificación-desnitrificación. Se trata de una modificación del proceso convencional de lodos activados en el que tienen lugar estas dos fases. En la primera etapa se lleva a cabo el proceso de nitrificación, la cual tiene lugar a partir de la aireación dentro de un reactor biológico donde se encuentra la mezcla del fango biológico y el agua residual a tratar. En esta fase, los compuestos orgánicos de carbono se oxidan y los compuestos nitrogenados se convierten en nitrito y finalmente en nitrato a partir de las bacterias nitrificantes (*Nitrosomonas* y *Nitrobacter*):



En la segunda etapa tiene lugar el proceso de desnitrificación, que se lleva a cabo en condiciones anóxicas. En estas condiciones, los nitritos y nitratos presentes en el medio, son empleados como aceptores finales de electrones, de forma que el oxígeno que lleva combinado en la molécula, es empleado por las bacterias heterótrofas facultativas tales como *Pseudomonas*, *Alcaligenes* y *Bacillus*, para llevar a cabo la respiración celular. El resultado final, es la producción de nitrógeno como gas que se escapa a la atmósfera, así como el consumo de carbono orgánico biodegradable (Ramalho, 1983).



Paralelamente, de la misma forma que ocurría en condiciones aerobias, tiene lugar un crecimiento celular:



Procesos químicos de eliminación de nitrógeno. Precipitación química

La precipitación química, llevada a cabo para la eliminación de nitrógeno, es un método bastante ineficaz, suponiendo menos del 30% de eliminación del nitrógeno total en este tipo de aguas residuales (Ramalho, 1983). Esto es debido a la baja concentración de nutrientes en comparación con otro tipo de aguas residuales, como las procedentes de planteles porcinos, en los que este método se lleva a cabo obteniendo elevadas eficiencias de eliminación.



Procesos físicos para la eliminación de nitrógeno. Stripping de amoníaco e intercambio iónico

El proceso de *stripping* consiste en ajustar el pH del agua residual por encima de 10 mediante la aplicación de cal, para asegurar que la mayor parte del nitrógeno se encuentre como amoníaco (NH_3), y a continuación se insufla aire en la mezcla, que se encuentra en una torre de stripping, de forma que se produce el arrastre del amoníaco. A temperaturas elevadas, se podrían alcanzar rendimientos de eliminación cercanos al 98% (Ramalho, 1983).

En el tratamiento de *intercambio iónico*, se emplea una resina de intercambio catiónico (generalmente clinoptilolita) selectiva de NH_4^+ , que puede ser regenerada una vez se sature en la operación de intercambio de iones. Para el caso de la eliminación de nitratos se emplean resinas de intercambio aniónico, y simultáneamente se puede conseguir la eliminación de fosfatos y otros aniones. Sin embargo este procedimiento lleva asociado unos costes muy elevados y no es económicamente factible (Ramalho, 1983).

1.2.2. Eliminación de fósforo

Procesos biológicos de eliminación de fósforo. Procesos combinados

Existen bacterias del género *Acinetobacter*, de las cuales se han aislado algunas especies tales como *A. Junii* y *A. Johnsonii* (Beacham *et al.*, 1990) que son capaces de efectuar la eliminación del fósforo cuando operan en etapas aeróbicas y anaeróbicas combinadas, ya que presentan la habilidad de de enriquecer de fósforo sus células (por encima del 15-20% de su masa seca) (Henze *et al.*, 2002). El resultado es una eliminación de fósforo cercana al 80-90% (Morse *et al.*, 1998). Sin embargo, la eliminación de fósforo mediante estas bacterias no se lleva a cabo de manera aislada. Se han realizado numerosos estudios para la optimización de los sistemas de depuración, y de ahí surgen los procesos combinados, en los que se alternan etapas aeróbicas, anóxicas y anaeróbicas para alcanzar una eficiencia superior en la eliminación simultánea de nitrógeno y fósforo, que estas etapas llevadas a cabo de manera independiente en la eliminación de estos compuestos (Masters, 1998; Metcalf y Eddy, 1995; Asano, 2007):

- Fase anaerobia

En esta fase intervienen las bacterias llamadas *Acinetobacter*, que toman los ácidos grasos de cadena corta presentes en el agua y los acumulan en forma de reservas carbonosas, utilizando para ello la energía que tenían acumulada. En esta etapa, las bacterias liberan fósforo en forma de fosfatos inorgánicos. Por otro lado, en esta etapa se produce la transformación del nitrógeno orgánico en nitrógeno amoniacal.

- Fase anóxica

En esta fase intervienen bacterias heterótrofas facultativas, que oxidan la materia carbonosa rápidamente oxidable, utilizando el oxígeno de los nitratos presentes y liberando con ello nitrógeno elemental.

- Fase aerobia

En esta fase intervienen las bacterias *Acinetobacter*, que toman del agua los fosfatos inorgánicos y los bioacumulan, también en esta etapa consumen sus reservas carbonosas y se multiplican. Paralelamente, en esta fase intervienen los *nitrosomas* y *nitrobacter* que oxidan el amoníaco a nitritos y posteriormente a nitratos en el proceso de nitrificación. A la salida de esa etapa, se recircula el

agua de nuevo a la parte anóxica, donde se va a producir la desnitrificación, proceso por el cual los nitratos obtenidos se transforman en nitrógeno elemental. En esta fase aerobia también será necesario sacar el agua depurada ya que en ese momento tiene la concentración mínima de fósforo.

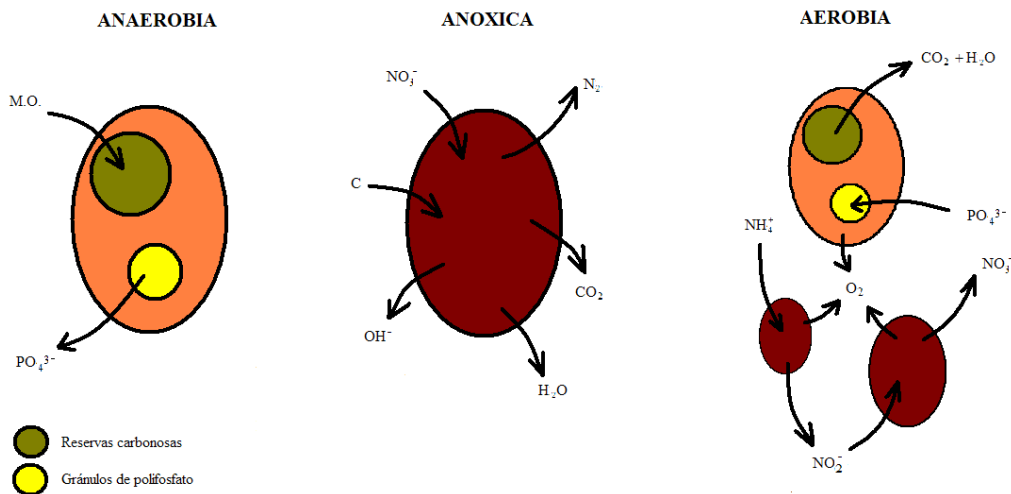


Figura 1. Asimilación de Nitrógeno y Fósforo por distintas bacterias.

El hecho de producir en esta última fase una fuerte recirculación del licor mixto a la zona anóxica, es lo que permite liberar el nitrógeno, teniendo así en el vertido final un contenido aceptable de nitratos, y mínimo en amoníaco y nitrógeno orgánico, así como en fósforo.

Para llevar a cabo este proceso de nitrificación y desnitrificación junto con la eliminación de fósforo, es necesario combinar zonas espaciales o temporales anaerobias, anóxicas y aerobias, y emplear microorganismos autótrofos y heterótrofos, también se hace necesario un aporte de materia orgánica (proveniente del agua residual) y una serie de recirculaciones internas que permitan el proceso.

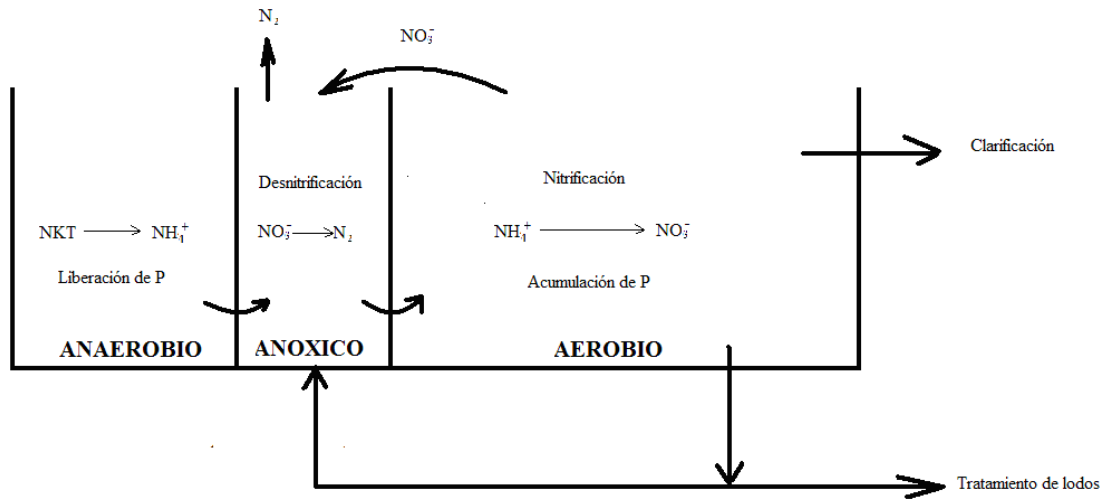
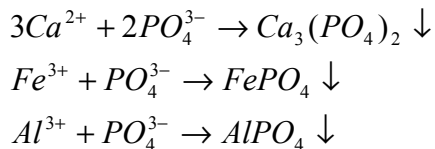


Figura 2. Esquema general de un proceso combinado para la eliminación de nutrientes.

Procesos físico- químicos de eliminación de fósforo. Precipitación química

El proceso se lleva a cabo mediante la adición de sales metálicas, principalmente de hierro (FeCl_3 , FeSO_4 , FeClSO_4), calcio (cal) y coagulantes de origen orgánico o polímeros (de aluminio), para la eliminación del fósforo en forma de fosfatos que precipitan (Henry y Heinke, 1999; Ramalho, 1983).



La sal metálica más empleada es el sulfato de aluminio, debido al bajo costo que tiene frente a otras sales, tales como, el cloruro férrico o los polímeros (Brix *et al.*, 2001). La eliminación de fósforo que tiene lugar aplicando estos tratamientos para la depuración de aguas residuales urbanas, presenta una eficiencia entre el 30 y 40% (Hrenović *et al.*, 2001), sin embargo, en este caso resulta un fango de muy difícil operación, así mismo el producto químico empleado en la precipitación también es caro, por lo que no es un proceso recomendable, por ello para este tipo de tratamiento es necesario desarrollar alternativas que lo hagan mucho más razonable en su aplicación (Arias y Brix, 2004).

1.3. Empleo de Humedales Construidos para la eliminación de nutrientes

El incremento en la generación y por tanto en la necesidad de depuración de las aguas residuales, ha llevado a la búsqueda de alternativas de tratamiento eficientes, autónomas y económicamente viables. Entre las soluciones más atractivas, se encuentran aquellos procesos que simulan a los que tienen lugar espontáneamente en la naturaleza, tales como sistemas de humedales construidos (Arias y Brix, 2003; Plaza de los Reyes y Vidal, 2007).

El primer humedal construido específicamente para tratar aguas residuales, entró en operación en 1974 en Othofresen (Vymazal *et al.*, 1998), a partir de ahí, el desarrollo de estos sistemas ha crecido enormemente, de forma que, según Kadlec y Knight (1996), había ya más de 200 de estos sistemas en operación en el norte de América, y más de 500 funcionando en toda Europa según indicaba Brix (1997). Sin embargo, estos sistemas presentan el inconveniente de que tienen una lenta tasa de degradación de los compuestos contaminantes, de ahí que su área de implementación es muy superior comparado con los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales y no podrían ser considerados para poblaciones de elevada densidad (Plaza de los Reyes y Vidal, 2007).

Los sistemas de humedales construidos se pueden clasificar, según el régimen de flujo de agua, en humedales de flujo superficial (HFS) y humedales de flujo subsuperficial (HFSS). Así mismo, los HFSS pueden clasificarse según la dirección de su flujo en: humedales de flujo subsuperficial horizontal (HFSSH) y humedales de flujo subsuperficial vertical (HFSSV) (Kadlec y Wallace, 2009). Los HFS se caracterizan porque las aguas residuales se encuentran directamente expuestas a la atmósfera; se componen principalmente de vegetación flotante y emergente (enraizada). En estos sistemas, el agua fluye de forma superficial a través de los tallos de las plantas y en contacto con el sedimento subyacente. Por el contrario, en los HFSS, la corriente de agua circula filtrándose a través de un medio granular, soporte de las plantas, en contacto con las raíces de las mismas, de ahí que en este caso las plantas más empleadas sean emergentes (Plaza de los Reyes y Vidal, 2007). Los humedales de flujo vertical (HFSSV) operan en condiciones tales que, eliminan con gran efectividad el amonio mediante nitrificación, debido a que la cantidad de oxígeno disuelto en el medio es

mayor que en los sistemas de flujo horizontal (HFSSH), sin embargo, no son efectivos para llevar a cabo la desnitrificación, al contrario que los humedales de flujo horizontal, en los que la desnitrificación es más completa que la nitrificación. Por ello, es frecuente combinar estos tipos de sistemas para obtener las ventajas específicas de ambas etapas en un tratamiento global, de ahí la importancia de los *sistemas híbridos* (Vymazal, 2005; Vymazal, 2007; Kadlec y Wallace, 2009).

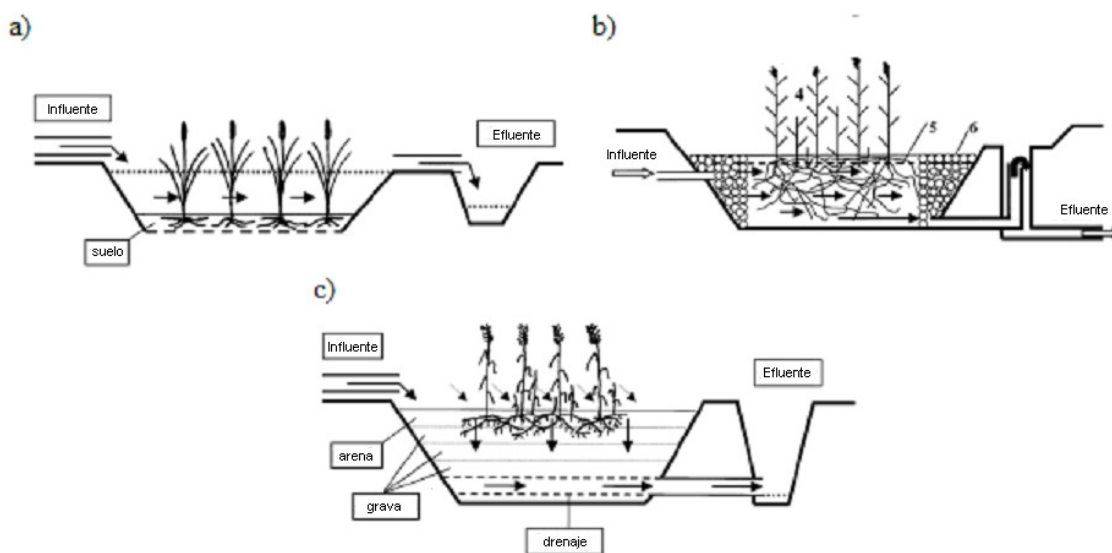


Figura 3. Humedales construidos para el tratamiento de aguas residuales: a) Humedal de flujo superficial (HFS), humedal de flujo subsuperficial horizontal (HFSSH) y humedal de flujo subsuperficial vertical (HFSSV) (Kadlec y Wallace, 2009).

Tabla 3. Eficiencias medias de eliminación de contaminantes en sistemas de humedales construidos empleando grava como material de soporte (Kadlec y Knight, 1996; Vyzamal, 2007)

Sistema	DBO ₅ (%)	DQO (%)	SST (%)	PT (%)	NT (%)
HFS	59,0 – 84,0	-	66,0 – 72,0	48,8	45,6
			67,0 – 85,0		
HFSSH	58,9 - 88,7	64,3 – 82,0	75,0 – 92,0	41,1	53,8
	68,5 - 92,7		77,4- 87,8		
HFSSV	92,0	92,0	91,0 – 95,0	59,5	-

Debido a sus características técnicas, los HFS requieren un área considerablemente mayor que los sistemas HFSS, especialmente si se disponen con el fin de eliminar nutrientes (UNESCO, 2009; Kadlec y Wallace, 2009), además en estos sistemas, el agua residual y los contaminantes se encuentran expuestos en la superficie, al contrario que en los HFSS, lo que hace que los segundos eviten potencialmente los problemas de olores y vectores y sean por tanto los más aplicables al tratamiento de aguas residuales urbanas (Plaza de los Reyes y Vidal, 2007).

En la actualidad, la configuración mayormente empleada en los tratamientos de aguas residuales por medio de humedales construidos, se basa mayoritariamente en los sistemas híbridos, compuestos por una etapa inicial de flujo vertical seguido de una etapa de flujo horizontal (Kadlec y Wallace, 2009). Para mejorar aun más la calidad del efluente, también es posible implementar en los sistemas procesos de recirculación del agua tratada a diferentes puntos del sistema (Arias y Brix, 2003).

1.3.1. Procesos de eliminación de nutrientes en Humedales Construidos

En los sistemas de humedales simples, la configuración mayormente usada es HFSS de flujo horizontal, la cual presenta mayores eficiencias de eliminación de DBO₅, DQO, N y P, en comparación con los HFS; éstas, en general, tienen valores mayores al 80% en materia orgánica, entre 40-60% para N-Total, y cercanas al 30-50% para fósforo (Plaza de los Reyes y Vidal, 2007; Vymazal, 2007).

En el caso de la eliminación de fósforo en este tipo de sistemas, ésta puede llevarse a cabo mediante métodos de adsorción, precipitación, retención por parte de plantas y microorganismos, desorción, filtración y sedimentación; de las cuales, las tres primeras son las más importantes, porque son las que ocurren con más frecuencia, sin embargo son procesos susceptibles de producir una saturación del medio (Tunçsiper, 2009; Vymazal, 2007; Kadlec y Wallace, 2009). También es posible llevar a cabo una eliminación conjunta de nitrógeno y fósforo mediante cosecha de las plantas que lo toman para su crecimiento, sin embargo, la eliminación de nitrógeno llevada a cabo por las plantas es muy pequeña (6%) al lado de la eliminación obtenida mediante mecanismos de nitrificación y desnitrificación (Tunçsiper, 2009), pero podría ser una solución cuando el influente no es muy concentrado (100-200 g N/m²año y 10-20 g

P/m²año) (Vymazal, 2007). Generalmente, la eliminación de fósforo en este tipo de sistemas es muy baja, a menos que se empleen sustratos especiales con gran capacidad de adsorción, por lo que es importante la selección del medio en el caso en que se pretenda trabajar con este fin (Vymazal, 2007).

1.3.2. Retención de fósforo en el medio. Adsorción

Principalmente, el fósforo puede ser retenido en el medio como consecuencia de una serie de reacciones de adsorción y precipitación. Para ello se emplean materiales con calcio (Ca), aluminio (Al) y hierro (Fe) que forman parte de la composición del lecho (Brix *et al.*, 2001; Arias y Brix, 2004; Valsami-Jones, 2004). En el caso de las aguas residuales urbanas, el contenido en calcio (Ca) del medio es importante debido a que el pH en este tipo de aguas es relativamente elevado, lo que favorece las reacciones de precipitación con calcio. En situaciones donde el agua residual sea más ácida, el contenido en hierro (Fe) y Aluminio (Al) será más importante para favorecer este tipo de reacciones (Brix *et al.*, 2001; Afif, 2005). Por otro lado, las reacciones de adsorción en el medio predominan cuando las concentraciones de fosfato en disolución son bajas, del orden de micro a milimolar, mientras que las reacciones de precipitación y disolución son las que ocurren con mayor frecuencia, cuando la concentración de fosfato es elevada (Barrow, 1978; Søvik y Kløve, 2005). Por tanto, se puede establecer que estas reacciones se suceden, predominando la adsorción o la precipitación en función de las concentraciones de fósforo, el tiempo de contacto con el medio y los minerales que constituyen el medio (Quintero *et al.*, 1996).

La adsorción consiste en un proceso fisicoquímico de separación, por el cual, moléculas de una fase fluida difunden desde dicha fase hacia la superficie de un sólido adsorbente, donde quedan adheridas en la superficie del mismo (Coulson y Richardson, 2002; Stumm y Morgan, 1996). Actualmente, se considera una técnica sencilla y efectiva en el tratamiento de aguas residuales, cuya efectividad depende, en su mayoría, del desarrollo de un adsorbente eficiente (Wang y Peng, 2009). El proceso de adsorción puede tener lugar de tres posibles maneras, en función de la fuerza que induzca el enlace entre adsorbente y adsorbato: física, química y por intercambio iónico (McCarty *et al.*, 2001). La *adsorción física* se produce debido a fuerzas de unión entre las moléculas denominadas fuerzas de Van der Waals. Tiene lugar, como consecuencia, un enlace que

se caracteriza por ser muy débil y fácilmente reversible. En algunos sistemas, aparecen unas fuerzas adicionales que dan lugar a una retención mucho mayor de las moléculas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente, son fuerzas químicas provocadas por el intercambio de electrones entre moléculas, lo que genera un enlace mucho más fuerte, que se conoce como *adsorción química o quimisorción* (McCarty *et al.*, 2001; Coulson y Richardson, 2002). En la *adsorción por intercambio iónico*, el enlace entre el adsorbato y la superficie, se produce por la atracción eléctrica que se induce entre los iones de los elementos al estar próximos entre si. De esta forma los iones se concentran en la superficie del material adsorbente, como resultado de la atracción electrostática hacia sitios de carga opuesta (McCarty *et al.*, 2001; Deutsch, 1997)

En un sistema de humedales construidos, el mejor mecanismo de eliminación de fósforo es el que tiene lugar mediante la adsorción del mismo en el medio (Brix *et al.*, 2001; Kadlec y Wallance, 2009). Por eso es fundamental seleccionar el medio con el que se construirá el sistema de humedales, de forma que tenga una gran capacidad de adsorción para llevar a cabo la eliminación del fósforo de la manera más eficiente posible (Arias y Brix, 2004; Brix *et al.*, 2001). La cinética del proceso de adsorción, depende fundamentalmente de las características físicas (forma, tamaño de partícula y porosidad, que definen la superficie de contacto) y químicas (relacionadas con el contenido en aluminio (Al), calcio (Ca) y hierro (Fe), así como el pH) del substrato, que definen su afinidad por el sorbato (Arias *et al.*, 2001; Cucarella, 2007a; Grubb *et al.*, 2000), así como de las condiciones en las que se produzca el proceso de adsorción (volumen y concentración de la disolución a tratar, temperatura, tiempo de contacto, agitación) (Cucarella y Renman, 2009).

Numerosos medios artificiales y naturales han sido estudiados en orden a evaluar su capacidad de adsorción de fósforo en las aguas residuales, concluyendo que materiales con un alto contenido en calcio (Ca), generalmente presentan una mayor capacidad de adsorción de fósforo. De forma particular, se ha encontrado que la calcita y el mármol molido tienen una elevada capacidad de retención de fósforo (>70%) (Brix *et al.*, 2001; Cucarella y Renman, 2009).

1.3.2.1. Materiales adsorbentes. La zeolita

Los adsorbentes son materiales naturales o sintéticos, de estructura microcristalina tal, que tienen una elevada capacidad de retener determinados elementos mediante procedimientos de adsorción, los cuales tienen lugar en la superficie del material. Algunos de los adsorbentes más empleados para la depuración de aguas residuales incluyen el carbón activado, la alúmina activada, hidróxido férrico granular (GFH) y biomateriales (Asano, 2007; Wang y Peng, 2009). Por otro lado, dentro de los adsorbentes microporosos (tamaño de poro $< 2\text{nm}$ según IUPAC) más representativos, está contemplada la zeolita, un recurso abundante y de bajo coste (Wang y Peng, 2009). De forma natural, la zeolita se trata de una categoría de mineral de origen volcánico, constituida fundamentalmente por aluminosilicatos muy cristalinos formados por la vitrificación de cenizas volcánicas durante millones de años (zeolitanatural.com; Wang y Peng, 2009). Es un material de elevada porosidad, lo que le confiere una mayor área específica, formada por canales y cavidades de dimensiones moleculares, que se caracteriza también por la elevada capacidad de intercambio iónico en su estructura cristalina (Hernández *et al.*, 2005). En general estos substratos presentan diversas aplicaciones en el sector medioambiental e industrial, principalmente como adsorbentes muy selectivos, intercambiadores iónicos y catalizadores con actividades y selectividades excepcionales, en un gran número de reacciones; estas utilidades contemplan entre otras el secado de gases, el acondicionamiento de suelos, la separación y recuperación de hidrocarburos aromáticos, el empleo de catalizadores en reacciones de hidrocarburos y la remoción de gases contaminantes (Hernández *et al.*, 2005; zeolitanatural.com; Wang y Peng, 2009). Las zeolitas de origen natural presentan características hidrofílicas (afinidad por el agua), mientras que las sintéticas se busca producirlas de forma que tengan una afinidad especial hacia un determinado elemento, para emplearla en procesos concretos de separación (CATC, 1999), de ahí que actualmente existan alrededor de cincuenta tipos de zeolitas naturales y, sin embargo, más de cien tipos de zeolitas sintetizadas diferentes (zeolitanatural.com). Esta modificación de las zeolitas naturales se puede llevar a cabo mediante cuantiosos métodos, tales como tratamiento ácido, intercambio iónico, modificaciones superficiales, etc., obteniéndose las denominadas *zeolitas sintéticas*, que tienen capacidades de adsorción mucho más elevadas y específicas que las zeolitas obtenidas de forma natural (Wang y Peng, 2009), y permiten obtener una mejora considerable en

las propiedades adsorbentes de la zeolita, de forma que, por ejemplo, para el caso del amonio, su capacidad adsorbente como intercambiador iónico, se puede ver aumentada en al menos un 74% mediante un tratamiento químico superficial (Bolan *et al.*, 2003).

La estructura general de la zeolita se compone de tres partes independientes: una estructura formada por aluminosilicatos, cationes intercambiables y agua zeolítica. La fórmula general de la zeolita es: $M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}] \cdot pH_2O$, donde M generalmente es sodio (Na), potasio (K) o litio (Li) y/o calcio (Ca), magnesio (Mg), bario (Ba), estroncio (Sr); n es la carga del catión; $y/x = 1 - 6$; $p/x = 1 - 4$ (Wang y Peng, 2009). A continuación, se presentan en la Tabla 4 la fórmula química de las zeolitas más empleadas (Wang y Peng, 2009).

Tabla 4. Fórmula química de las zeolitas más importantes

Zeolita	Fórmula química
Clinoptilolita	$(K_2, Na_2, Ca)_3Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 21H_2O$
Mordenita	$(Na_2, Ca)_4Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 28H_2O$
Chabazita	$(Ca, Na_2, K_2)_2Al_4Si_8O_{24} \cdot 12H_2O$
Phillipsita	$K_2(Ca, Na_2)_2Al_8Si_{10}O_{32} \cdot 12H_2O$
Scolecita	$Ca_4Al_8Si_{12}O_{40} \cdot 12H_2O$
Stilbita	$Na_2Ca_4Al_{10}Si_{26}O_{72} \cdot 30H_2O$
Analcima	$Na_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96} \cdot 16H_2O$
Laumontita	$Ca_4Al_8Si_{16}O_{48} \cdot 16H_2O$
Erionita	$(Na_2K_2MgCa_{1.5})_4Al_8Si_{28}O_{72} \cdot 28H_2O$
Ferrierita	$(Na_2, K_2, Ca, Mg)_3Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 20H_2O$

En el caso de su aplicación en la depuración de aguas residuales, concretamente en la eliminación de fósforo, Drizo *et al.* (1999) indica que generalmente la zeolita tiene una capacidad máxima de adsorción de fósforo de 0,462 gP/kg, por otro lado, Chen *et al.* (2006) ha encontrado que la capacidad máxima de retención de este nutriente por parte de este material a diferentes pH no supera los valores de 0,01-0,05 gP/kg, alcanzandose eficiencias de eliminación superiores al 95% (Stefanakis *et al.*, 2009).

Cabe destacar que el aprovechamiento de los medios filtrantes, como la zeolita, empleados para la retención de nutrientes de las aguas residuales, en especial el fósforo, son en la actualidad objeto de estudio, ya que tienen gran aplicabilidad para su empleo como enmienda en suelos agrícolas, aportándoles estos nutrientes (Cucarella, 2007b).

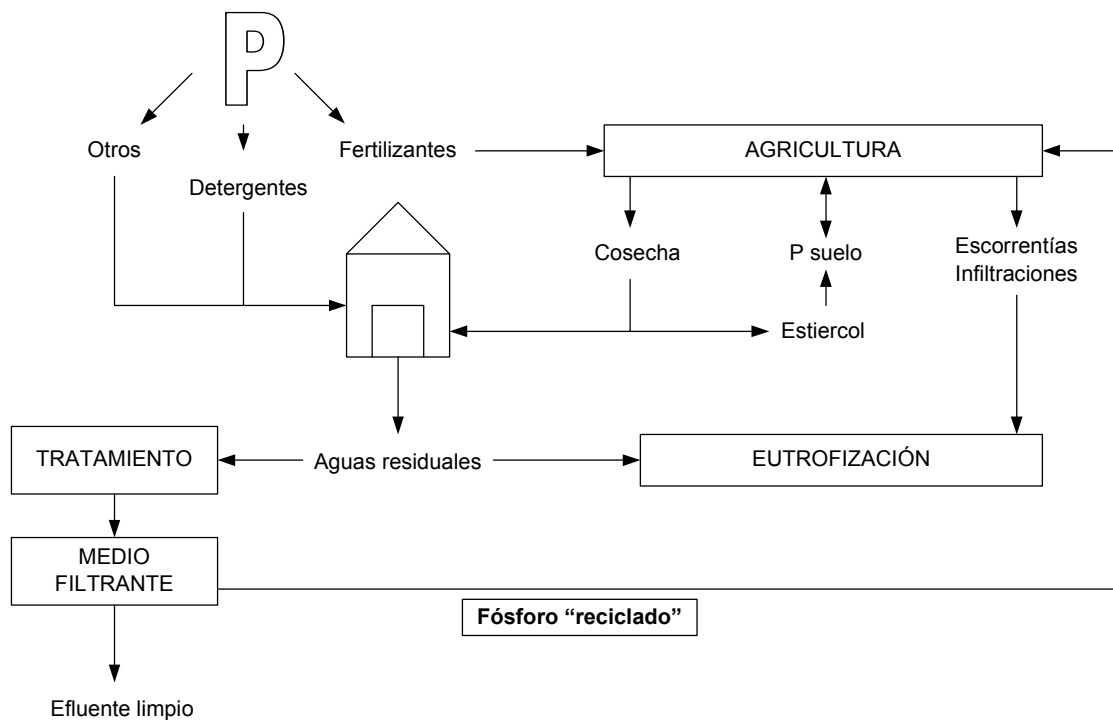


Figura 4. Ciclo sostenible del fósforo.

El fósforo (P) es un nutriente esencial para el crecimiento de las plantas en suelos agrícolas, que junto con el nitrógeno (N) y el potasio (K), es uno de los factores limitantes de este crecimiento. Sin embargo, las concentraciones de este nutriente en los suelos es pobre, y por ello, en la mayoría de las ocasiones, es necesario llevar a cabo una fertilización previa del mismo. La aplicación de fertilizantes en los suelos, asegura que el contenido en fósforo disponible para las plantas será suficiente para su crecimiento. Sin embargo, el proceso de fertilización tiene que realizarse acorde a las necesidades del suelo, ya que un enriquecimiento desmesurado de los suelos con este nutriente, puede provocar el desplazamiento y filtración del mismo sobre las aguas subterráneas u otros cuerpos de agua cercanos, produciendo la eutrofización de los mismos. Es por ello, que para evitar este problema, la fertilización se lleva a cabo de manera local, y aprovechando los fangos y el estiércol proveniente de los tratamientos de aguas residuales o de los purines de los animales. Es así que, de la misma forma que

es posible reciclar los fangos provenientes de plantas depuradoras para su empleo como fertilizante, también es posible emplear los medios filtrantes utilizados para la eliminación de nutrientes en las aguas residuales (Cucarella, 2007b, 2009). La adecuación de estos medios filtrantes para ser empleados como fertilizantes, se puede determinar en función de su capacidad “buffer” o “amortiguadora”; es la propiedad que posee el material, para resistir a los cambios en la concentración de fósforo disponible para las plantas, en estado de equilibrio, al extraer o agregar fósforo; de esa forma, un suelo de alta capacidad amortiguadora, repondrá rápidamente el fósforo agotado en el tiempo y captará el exceso del mismo si se produce un aumento de este elemento en el medio (Quintero, 2002; Pickering *et al.*, 2002).

1.3.2.2. Isotermas de adsorción

El estado estacionario en el proceso de adsorción, se establece cuando se alcanza un equilibrio dinámico entre la concentración de sorbato en la solución y la cantidad del mismo sobre la superficie del material adsorbente. En ese estado de equilibrio, la relación entre las concentraciones de soluto (C_{eq} (mg/L)) y la cantidad del mismo adsorbido en el material (S (mg/g)) a una temperatura constante, constituyen una isoterma de adsorción (Stumm y Morgan, 1996).

Las isotermas de adsorción pueden ser descritas matemáticamente con la fórmula siguiente (Barrow, 1978; McKay, 1996):

$$S = (K \cdot C_{eq}) / (A + B \cdot C_{eq}^D) \quad [1]$$

Donde A , B , D y K son constantes de la isoterma, que se obtienen cuando se ajusta esta ecuación a los resultados obtenidos tras el experimento, después de que la fase que contiene el sorbato, ha estado en contacto con el adsorbente el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio.

A lo largo de los años, se han desarrollado muchas aproximaciones para conseguir simplificar esta expresión, desarrollándose gran cantidad de modelos, entre los que

destacan el de Langmuir y Freundlich por su simplicidad y sencillez (Cucarella y Renman, 2009; Nair *et al.*, 1984; Lei *et al.*, 2008).

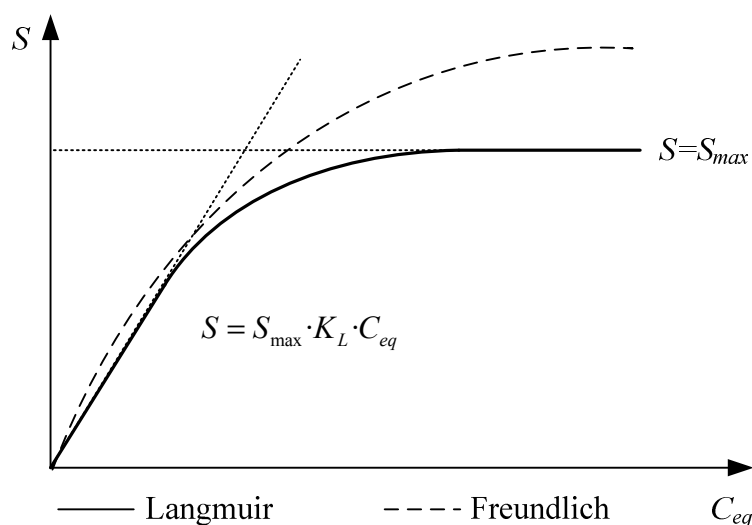


Figura 5. Representación gráfica de las isotermas de Freundlich y Langmuir.

La *isoterma de Langmuir*, si bien fue inicialmente desarrollada para estudiar la adsorción de gases sobre sólidos, ha sido frecuentemente utilizada para describir la adsorción de líquidos y de iones en solución, por sólidos (Quintero *et al.*, 1996). Esta isoterma supone que la adsorción tiene lugar de manera homogénea, es decir, con la misma energía en toda la superficie del adsorbente, formándose una capa monomolecular, dentro de la cual no existe ninguna interacción entre las moléculas adsorbidas (Langmuir, 1919; Metcalf y Eddy, 1995). La expresión de Langmuir se obtiene de igualar A y B a 1 en la ecuación [1]:

$$S = S_{max} \cdot [(K_L \cdot C_{eq}) / (1 + K_L \cdot C_{eq})] \quad [2]$$

Donde K_L (L/mg) es la constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción, y S_{max} (mg/g) es la concentración de saturación de la monocapa del material sólido.

Representando S frente C_{eq} (Figura 5), se obtiene una curva ascendente que tiende a un valor constante de saturación (asíntota horizontal), que corresponde a la capacidad de la monocapa ($S = S_{max}$) (Coulson y Richardson, 2002).

Linealizando esta expresión de la forma siguiente (Wu *et al.*, 2006):

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_{\max}} + \frac{1}{S_{\max} \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_{eq}} \quad [3]$$

Se obtienen los valores de los parámetros K_L y S_{\max} a partir de la representación gráfica de la inversa de la concentración de soluto en el adsorbente ($1/S$) y la concentración de equilibrio ($1/C_{eq}$) (Figura 6).

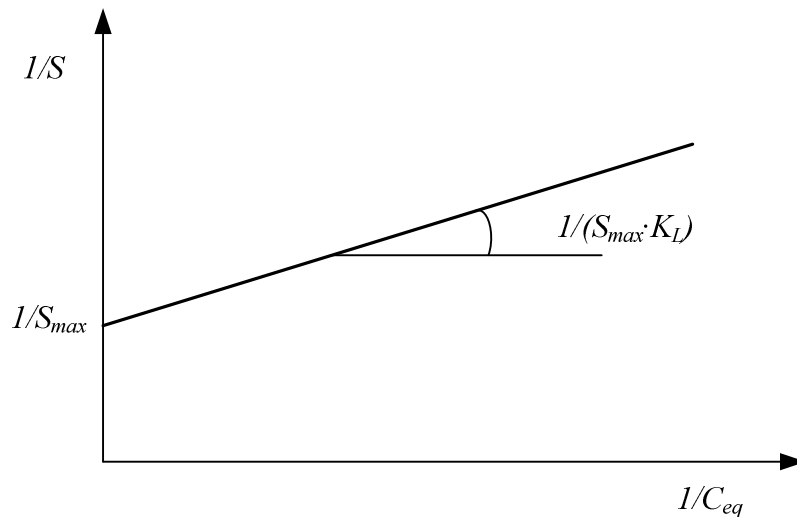


Figura 6. Representación gráfica de la ecuación de Langmuir linealizada.

La *isoterma de Freundlich*, es una isoterma empírica muy empleada, debido a que se ajusta muy bien a los resultados obtenidos en procesos de adsorción (Barrow, 1978; Sakadevan y Bavor, 1998). La isoterma de Freundlich y la de Langmuir se basan en los mismos principios, excepto que para el caso de la primera, esta supone la existencia de diferentes tipos de posiciones de adsorción en el sólido, cada uno con diferente energía de adsorción (Cucarella y Renman, 2009). La isoterma viene descrita según la expresión:

$$S = K_F \cdot C_{eq}^{b_F} \quad [4]$$

Donde K_F y b_F son las constantes de Freundlich. El valor de K_F está directamente relacionado con la capacidad de adsorción del material y b_F es el factor de heterogeneidad cuyo valor esta entre 0 y 1 (Cucarella, 2007a). De la misma forma que antes, esta expresión se puede linealizar:

$$\log S = \log K_F + b_F \cdot \log C_{eq} \quad [5]$$

Y se obtienen los valores de los parámetros K_F y b_F a partir de la representación gráfica del logaritmo de la constante de Freundlich ($\log K_F$) y el logaritmo de la concentración de equilibrio ($\log C_{eq}$) (Figura 7).

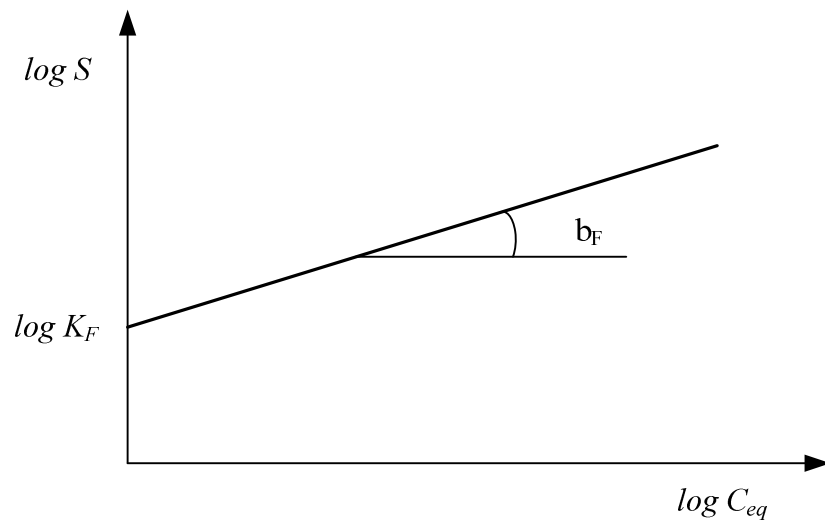


Figura 7. Representación gráfica de la ecuación de Freundlich linealizada.

2. HIPÓTESIS

La zeolita es un material altamente adsorbente, capaz de eliminar fósforo de las aguas residuales y es factible su utilización como sustrato en sistemas de humedales construidos, obteniéndose eficiencias de eliminación de fósforo por encima del 90%, y de DQO superiores a las que se obtendrían empleando grava como material de soporte.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

- Analizar la capacidad de eliminación de fósforo (fosfato) mediante procesos de adsorción, empleando zeolita como material adsorbente, para su aplicación como soporte en sistemas híbridos de humedales construidos.

3.2 Objetivos Específicos

- Analizar el comportamiento de la zeolita como material adsorbente para la eliminación de fósforo, analizando como intervienen las variables de tamaño de partícula, cantidad de sorbente empleado y concentración inicial de sorbato, en la cinética del proceso de adsorción.
- Obtener y evaluar los parámetros de las isothermas de adsorción aplicando los modelos de Langmuir y Freundlich, variando el tamaño de partícula y la cantidad de zeolita empleada.
- Comparar el comportamiento de la grava y la zeolita en sistemas híbridos de humedales, para la eliminación de fósforo en una etapa inicial de operación.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Material adsorbente

La zeolita empleada, para llevar a cabo las experiencias de este trabajo, es un tipo de zeolita natural, obtenida del yacimiento Serrín V en Parral (Chile). Se han llevado a cabo una serie de análisis sobre el material, con los cuales podido determinar tanto la composición del mismo así como su estructura cristalina y se detallan a continuación.

A partir del patrón obtenido por Difracción de Rayos X (DRX), se lleva a cabo un posterior análisis cuantitativo de las fases presentes en el material, usando el software cristalográfico TOPAS, en donde se aplica el método de refinamiento de Rietveld al patrón DRX experimental, de esa forma, se obtienen los siguientes resultados que indican la cantidad de fase zeolítica que se encuentra en la estructura cristalina del material (Figura 8).

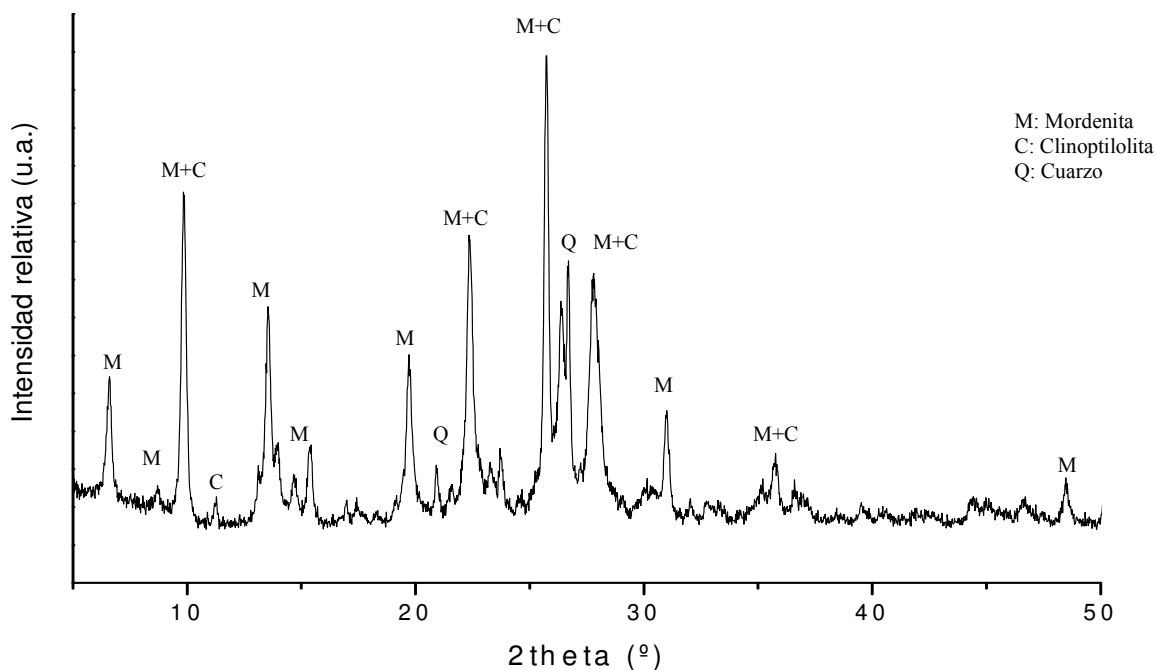


Figura 8. Patrón obtenido por DRX.

De acuerdo a los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X, se obtiene que el 92% de sus fases es zeolítica (Tabla 5).

Tabla 5. Análisis cuantitativo de las fases presentes en la zeolita

	(%)	Fórmula química
Mordenita (cálcica)	40,23	$\text{Ca}_{3,4}(\text{Al}_{7,4}\text{Si}_{40,6}\text{O}_{96})(\text{H}_2\text{O})_{31}$
Mordenita	23,76	$\text{Na}_{7,79}(\text{Al}_{7,87}\text{Si}_{40,13}\text{O}_{96})(\text{H}_2\text{O})_{10,16}$
Clinoptilolita	27,93	$(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_{2,5}\text{Al}_3(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} 12(\text{H}_2\text{O})$
Cuarzo	5,45	SiO_2
Magemita	2,63	$\text{Fe}_{21,34}\text{O}_{32}$

El refinamiento se obtuvo con valores del parámetro R_{Bragg} entre 0,6 y 1,4, y con un GOF de 1,6, esto indica una buena exactitud de los porcentajes obtenidos.

También se realizó un análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX), con el que se determinó la composición elemental de la zeolita empleada y se estableció una razón molar Si/Al de 8,4.

Tabla 6. Análisis elemental de la zeolita por FRX

Elemento	Expresado como	Muestra * (%)
Aluminio	Al_2O_3	13,9
Calcio	CaO	2,5
Hierro	Fe_2O_3	0,2
Magnesio	MgO	0,2
Titanio	TiO_2	0,1
Fósforo	P_2O_5	<0,005
Potasio	K_2O	0,3
Silicio	SiO_2	68,6
Sodio	Na_2O	1,7
Cloruro	Cl	<0,005
Azufre	SO_3	<0,1
PPC	1000° C 2 Horas	12,4

* Resultados expresados en % en peso, base seca. PPC: Pérdida en Peso por Calcinación

Por último, mediante un estudio textural llevado a cabo por sortometría de N₂ se determinaron los siguientes parámetros superficiales de la zeolita empleada:

- Área superficial BET: 243 m²/g
- Volumen total de poros: 0,37 cm³/g
- Diámetro promedio de poro (BJH): 0,59 nm.

Teniendo en cuenta que las zeolitas naturales tienen una media de área superficial entre los 20 y 300 m²/g, se obtiene que el valor para esta zeolita es elevado.

4.2. Capacidad máxima de adsorción de la zeolita

Se ha llevado a cabo un análisis propuesto por Quintero *et al.* (1996 y 1999), para determinar la capacidad máxima de adsorción de la zeolita, mediante la obtención de dos parámetros que definen este proceso, el Fósforo Remanente (PR60) y el Índice de Retención de Fósforo (IRP).

El Fósforo Remanente (PR60), expresa la concentración de fósforo en la solución de equilibrio, tras agitar durante una hora 2,5 g de muestra con 25 ml de solución de CaCl₂ 0,01 M con una concentración de fósforo de 60 mg/L a 21°C.

El Índice de Retención de Fósforo (IRP), se calcula como la cantidad de fósforo adsorbida (mg P/g material), en el equilibrio alcanzado para el cálculo del PR60, dividido entre el logaritmo en base 10 de la concentración de fósforo en la solución de equilibrio (mg/L). Este parámetro, se puede emplear como un índice estimativo de la capacidad de adsorción del fósforo sobre la zeolita, de forma que, cuanto mayor sea su valor, más favorable será el fenómeno de adsorción del fósforo sobre este material. Así mismo, el IRP es una medida representativa de la capacidad buffer de un suelo. La capacidad “buffer” o “amortiguadora”, es la propiedad que posee un suelo para resistir a los cambios en la concentración de fósforo disponible para las plantas, en estado de equilibrio, cuando el material se emplea como fertilizante, al extraer o agregar fósforo; de esa forma un suelo de alta capacidad amortiguadora repondrá rápidamente el fósforo agotado en el tiempo, y captará el exceso del mismo, si se produce un aumento de este elemento en el medio.

4.3. Operación de reactores batch

4.3.1. Diseño experimental

Se llevaron a cabo una serie de experiencias en batch, en las cuales, se puso en contacto el material zeolítico con una serie de disoluciones de fosfato (KH_2PO_4) de diferentes concentraciones. En este tipo de experiencias, los parámetros más relevantes cuya variación puede afectar significativamente el resultado final son (Cucarella, 2007a):

- Cantidad de material adsorbente (g).
- Volumen y concentración de la disolución de fósforo (ml, mg/L).
- Tiempo de contacto (h).
- Temperatura ($^{\circ}\text{C}$).
- Agitación (rpm)

El experimento que se llevó a cabo tuvo en cuenta el efecto de tres variables en el proceso de adsorción de fosfato sobre zeolita:

a) El tamaño de partícula:

- Grande: 4,69 – 6,69 mm.
- Pequeña: 1 – 2 mm.

b) Cantidad de adsorbente empleado:

- 20 g.
- 50 g.

c) Concentración inicial de fósforo.

De esa forma los grupos de ensayos realizados vienen resumidos en la Tabla 7:

Tabla 7. Grupos de ensayos batch

Ensayo	Tamaño (mm)	Cantidad de adsorbente (g)	Concentración inicial de fósforo (mg/L)
1	4,69 - 6,69	20	15, 10, 5, 1, 0.1
2	1 - 2	20	15, 10, 5, 1, 0.1
3	1 - 2	50	15, 10, 5, 1, 0.1
4	4,69 - 6,69	50	15, 10, 5, 1, 0.1

4.3.2. Procedimiento operacional

Cada ensayo estaba constituido por 5 muestras y 3 blancos, todos en duplicado. Cada muestra se introduce en un matraz erlenmeyer de 250 ml, en el que se dejan agitando 20 ó 50 g de material, según corresponda, junto con 200 ml de solución de fosfato de potasio (KH_2PO_4), con las diferentes concentraciones de fósforo establecidas.



Figura 9. Ensayos batch.

Los blancos que se han preparado en la realización de estos ensayos, son de tres tipos: el primero, un blanco abiótico en el que, previo al experimento, se lleva a cabo una esterilización de la zeolita, sobre la cantidad correspondiente de zeolita utilizada, se le añaden 200 ml de la disolución de fósforo de mayor concentración que se haya empleado en las muestras del ensayo (15 mg P/L); en un segundo blanco se coloca la misma cantidad de zeolita, sin tratamiento previo, y se le añaden 200 ml de agua destilada; y en un tercer blanco, en vez de emplear zeolita, se sustituirá el material por grava, del mismo tamaño que la zeolita empleada en los ensayos correspondientes, al

que se añaden 200 ml de la solución de fosfato con la concentración más elevada que se haya empleado en el ensayo (15 mg P/L). Todos los ensayos fueron agitados a 100 rpm a una temperatura media controlada de 20°C empleando un agitador orbital (Orbit Environ Shaker (Lab-line)).

Durante el tiempo que dura el ensayo, que es el necesario para alcanzar el estado estacionario (120 - 148 h) se analizaron las muestras tomadas del sobrenadante de cada matraz en los siguientes tiempos:

Tabla 8. Tiempos de toma de muestra para los ensayos batch

Tiempo (h)	1	2	3	5	24	29	48	53	72	96	120	125	143	144	168	
Ensayo 1	X	X	X	X	X	X	X		X	X						X
Ensayo 2	X	X	X	X	X	X	X				X					
Ensayo 3	X	X	X	X	X	X	X	X	X				X			X
Ensayo 4	X	X	X	X	X	X	X	X			X	X		X		X

El volumen de muestreo tomado en cada tiempo es de 10 ml/muestra. De cada una de las muestras se medirá la cantidad de fosfato mediante una técnica colorimétrica.

4.3.3. Obtención del coeficiente de distribución K_D

La afinidad que existe entre el fósforo y la superficie de la zeolita sobre la que tiene lugar el proceso de adsorción, es reflejado por el valor del coeficiente de distribución K_D , que está relacionado con el pH y el tipo de superficie que se emplee. Este coeficiente se calcula con la siguiente ecuación:

$$K_D = \frac{S}{C_{eq}} \quad [6]$$

Donde S (mg/g) es la cantidad de fósforo adsorbido por gramo de zeolita, y C_{eq} es la concentración final de la disolución.

4.3.4. Obtención de las isothermas

Una vez alcanzado el estado estacionario en los ensayos, cuando la concentración de fósforo en la disolución permanece constante en el tiempo, y por tanto, se encuentra en

equilibrio con la cantidad de fósforo adsorbida sobre la superficie de la zeolita, se modelan las isothermas de adsorción, para posteriormente, obtener los parámetros de estas isothermas que describan el equilibrio de adsorción.

Se realiza un balance de materia considerando las concentraciones inicial y final, o de equilibrio, (C_{eq} , mg/L) de fósforo alcanzadas, para poder determinar la cantidad de fósforo adsorbida por el material (S , mg de P/g material). A continuación, se grafican estos valores (Figura 5) y se emplean los modelos de Langmuir y Freundlich para modelar las isothermas obtenidas.

A partir de la expresión de la isoterma de Langmuir linealizada (Ecuación 3), se observa como existe una relación lineal entre el soluto adsorbido en el material (S) y la concentración de soluto en el equilibrio (C_{eq}). Por ello, mediante la representación gráfica de $1/S$ vs. $1/C_{eq}$ (Figura 6), se obtiene una línea recta, de la cual, a partir de la ordenada en el origen ($1/S_{max}$) y la pendiente ($1/(S_{max} \cdot K_L)$), se puede establecer el valor de los parámetros K_L y S_{max} .

De la misma forma, aplicando la expresión de la isoterma de Freundlich linealizada (Ecuación 5), y a partir de la representación gráfica de $\log S$ vs. $\log C_{eq}$ (Figura 7), se obtiene una recta de cuya ordenada en el origen ($\log K_F$) y pendiente (b_F), se obtienen los valores de los parámetros K_F y b_F .

4.4. Sistema híbrido de humedales construidos a escala de laboratorio

Paralelamente a los ensayos en batch, se implementó un sistema híbrido de humedales construidos a escala de laboratorio.

4.4.1. Agua residual

El sistema es alimentado con Agua Residual Urbana proveniente de la salida del tratamiento primario de una planta depuradora de Aguas Residuales Urbanas, donde han sido eliminados la mayoría de los sólidos. Su composición en contaminantes viene expresada en la Tabla 9.

Tabla 9. Características medias del Agua Residual Urbana de alimentación

DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	PT (mg/L)	pH
629 ± 264	276 ± 51	733 ± 52	340 ± 325	15,77 ± 3,59	7,3 ± 0,2

4.4.2. Macrófitas

Cada uno de los cuatro humedales, cuenta con dos conjuntos de plantas *scirpus californicus*., uno de ellos colocado próximo a la entrada de agua residual, y un segundo grupo colocado a la salida del sistema, y enterrados a una altura de 5 cm por encima de la superficie del fondo.

Los juncos (*scirpus*) pertenecen a la familia de las *ciperáceas*, son perennes y crecen en grupos. Son capaces de desarrollarse alcanzando eficiencias de depuración elevadas bajo un amplio rango de temperaturas (4-24 °C), así mismo, los juncos son capaces de crecer bien en agua desde 5 cm a 3 m. de profundidad. Son plantas que se propagan y crecen rápido, pudiendo alcanzar en tres meses alturas de hasta 2 metros.

4.4.3. Medios de soporte

El sistema de humedales construido a escala de laboratorio, se divide en dos líneas, cada una de las cuales emplea un medio de soporte. Una de las líneas de tratamiento, utiliza grava con un tamaño medio de partícula de 3/4” a 1”, mientras la otra línea, emplea zeolita natural con tamaños máximos de hasta 1/2”, con las características descritas anteriormente (Apartado 4.1).

4.4.4. Implementación y puesta en marcha

El sistema de humedales cuenta con las dos líneas alimentadas por la misma agua afluente. Cada una de las líneas, presenta un sistema híbrido de humedales artificiales de tipo subsuperficial, dividido en dos etapas de tratamiento. La primera etapa corresponde a un sistema con oxigenación que intenta simular las condiciones de un humedal de flujo vertical (HFSSV), mientras la segunda etapa, simula las condiciones

de un humedal artificial de flujo subsuperficial horizontal (HFSSH), sin ningún suplemento externo de aire.

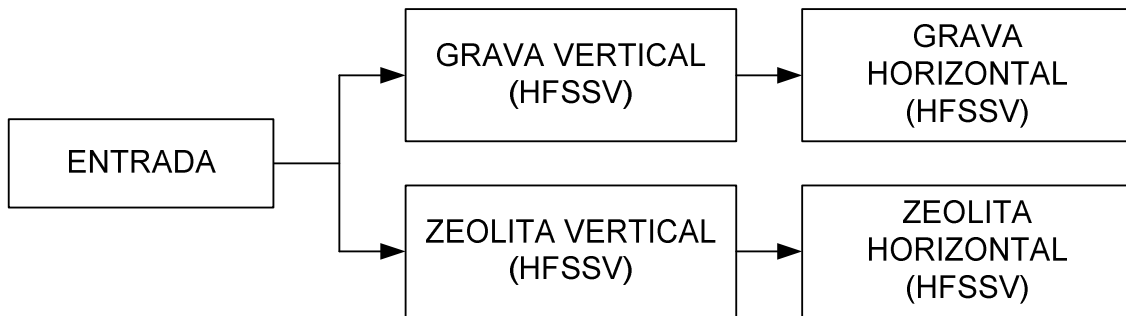


Figura 10. Esquema planta piloto de humedales construidos.

4.4.4.1. Características físicas del sistema

La Figura 11 muestra las dimensiones de las celdas utilizadas para los 4 humedales construidos. El volumen total es de 12 L, de los cuales 10 L son ocupados con el material de soporte (Grava o Zeolita), lo que corresponde a una altura de 18 cm. El área superficial de cada celda es de $0,063 \text{ m}^2$.

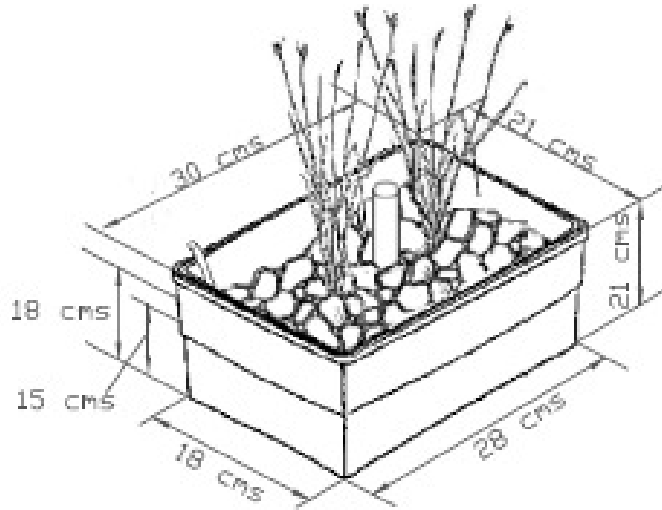


Figura 11. Dimensiones de los humedales.

El nivel de agua residual para cada uno de los sistemas, alcanza una altura de 15 cm, de forma que, la superficie del material de soporte esté 3 cm por encima del nivel del fluido, y operen con un régimen de flujo subsuperficial.

4.4.4.2. Condiciones operacionales

El tipo de alimentación general es del modo batch. Inicialmente, son alimentadas las primeras celdas de cada línea (HFSSV), como se muestra en la Figura 10, con el Agua Residual Urbana descrita en el Apartado 4.4.1. El Tiempo de Retención Hidráulica (TRH) de esta primera etapa es de 3 días, una vez pasado ese periodo, el agua residual de estas celdas, es descargado sobre las siguientes (HFSSH), donde permanece durante 4 días, que es el TRH asociado a esa segunda etapa. Hay que tener en cuenta, que el volumen del agua residual tratado en cada una de las líneas difiere, debido a que la distribución de tamaños de la grava es mayor (3/4” – 1”) que el de la zeolita (1/2”), y por tanto el volumen intersticial en el primer caso es superior

Tabla 10. Parámetros de operación del sistema de humedales construido a escala de laboratorio

	GRAVA		ZEOLITA	
	VERTICAL	HORIZONTAL	VERTICAL	HORIZONTAL
TRH (d)	3	4	3	4
Vol. Fluido (dm3)	3,09	2,84	2,345	2,355
Velocidad de carga media P (g/m²·d)	0,228 ± 0,069	0,074 ± 0,042	0,041 ± 0,040	0,015 ± 0,008
Velocidad de carga media DQO (g/m²·d)	1,214 ± 0,733	0,743 ± 0,320	0,527 ± 0,357	0,523 ± 0,240
Fecha instalación	9/Feb/10	9/Feb/10	24/Feb/10	24/Feb/10

Una vez instalada la planta, la primera toma de muestras para determinar DQO y fósforo se realizó dos meses después. Estos dos meses que no fueron monitoreados, han sido considerados como un período de aclimatamiento de las plantas y la microfauna en las nuevas condiciones. La planta se monitoreo durante 31 días, considerando esta como una etapa inicial de operación, puesto que al tratarse de sistemas biológicos que involucran macrófitas, es probable no haber alcanzado aún un estado estacionario de operación, hecho que deberá ser analizado en estudios posteriores.

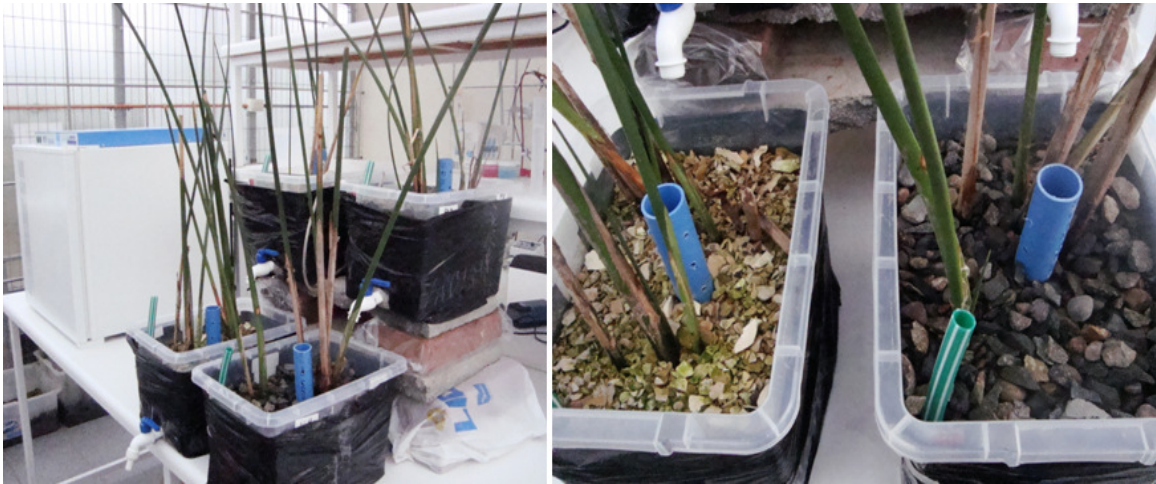


Figura 12. Planta piloto. Sistemas de humedales contruidos de grava y zeolita.

4.5. Métodos analíticos

4.5.1. Determinación de la concentración de fósforo en la muestra

De cada una de las muestras tomadas a lo largo del ensayo en batch, y de los humedales contruidos a escala de laboratorio, se lleva a cabo el análisis del fósforo que existe en la disolución. La técnica empleada para ello es el *método colorimétrico del ácido ascórbico*. Esta detección colorimétrica, se basa en que el fosfato presente en la muestra reacciona con el molibdato de amonio y el tartrato antimonílico, presentes en el reactivo combinado, que se mezcla con la muestra bajo condiciones ácidas para formar el ácido heteropoliácido fosmolíb dico, que en presencia de ácido ascórbico, se reduce a azul de molibdeno, dando lugar a un tono ligeramente azulado en la disolución, que se medirá en un espectrofotómetro y se introducirá en una curva de calibración previamente realizada para determinar la concentración de fosfato de la muestra.

Preparación del reactivo combinado

Para 100 ml de reactivo combinado se mezclan:

- 50 ml de ácido sulfúrico 5 N.
- 5 ml de solución de potasio antimonil tartrato.
- 15 ml de solución de molibdato de amonio.
- 30 ml de solución de ácido ascórbico 0,01M.

Se debe agitar tras la adición de cada reactivo. Es importante tener en cuenta que este reactivo es estable durante 4 horas.

Elaboración de la curva de calibración

Se elaboran cinco muestras estándares de disolución de fosfato, con concentraciones de fósforo de 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 y 1 ppm de este elemento, y tomando 50 ml de cada una de ellas se le añaden 8 ml del reactivo combinado y se mezcla. A continuación, después de 10 min y no más de 30 min, cuando el color se haya desarrollado, se mide la absorbancia de la muestra a 890 nm usando un blanco de agua milli-Q como solución de referencia. Se obtienen de esa forma, diferentes adsorbancias correspondientes a cada una de las concentraciones de fósforo presentes en los estándares elaborados.

Procedimiento para el desarrollo de color en la muestra

De la misma forma que para elaborar la curva de calibración, a 50 ml de la muestra se le añaden 8 ml del reactivo combinado. Sin embargo, dadas las características del experimento que se va a llevar a cabo, es importante tener en cuenta:

1. En ocasiones las muestras tomadas tendrán una concentración muy superior a las concentraciones empleadas en el desarrollo de la curva de calibración. En ese caso será necesario diluir la muestra para que entre en el rango de 0,05-1 ppm de fósforo.
2. Cada ensayo contiene 200 ml de disolución, por lo que es imposible tomar 50 ml en cada muestra a lo largo del ensayo porque no existe muestra suficiente, por tanto se tomará una menor cantidad que se puede llevar a dilución, o emplear cantidades de reactivo combinado proporcionales al volumen de muestra que se desea analizar (por cada 50 ml de muestra se añaden 8 ml de reactivo combinado).

Con cada muestra se procede de la misma forma que con las muestras estándares empleados para la elaboración de la curva de calibración.

4.5.2. Determinación de la DQO en la muestra

De cada una de las muestras tomadas del sistema de humedales construidos, se analiza la DQO de las entradas y salidas de la planta. La técnica se basa en que la Demanda

Química de Oxígeno DQO, corresponde al oxígeno equivalente de la materia orgánica de una muestra, que es susceptible a la oxidación por un fuerte oxidante químico.

Reactivos empleados

1. Solución digestora.

Se disuelven 10,216 g de $K_2Cr_2O_7$ y 33 g de $HgSO_4$ en 500 ml de agua destilada, a continuación se añaden 167 ml de ácido sulfúrico concentrado y se completa hasta 1000 ml.

2. Solución catalítica.

Se disuelven 10,7 g de Ag_2SO_4 en un litro de ácido sulfúrico concentrado. Será necesario dejar la mezcla en reposo durante dos días hasta su completa disolución.

3. Disolución patrón de ftalato ácido de potasio.

Se disuelven 0,4250 g de $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot COOK$, previamente secado a $105^\circ C$, hasta peso constante, en agua destilada y a continuación se completa hasta 500 ml. Esta solución tiene DQO teórico de $1000 \mu g O_2/ml$. Es necesario mantenerla refrigerada y renovarla al menos cada tres meses.

Preparación de la curva de calibración

A partir de la solución de ftalato ácido de potasio preparada anteriormente, se hacen al menos cinco patrones con DQO equivalente que oscilen entre 20 y 900 $mg O_2/L$.

Procedimiento de medición de la DQO en la muestra

Colocar 2,5 ml de muestra (con valor de DQO menor de 900 mg/l , para lo cual se diluirá si fuese necesario) en un tubo de digestión. Paralelamente se preparará un blanco con 2,5 ml de agua destilada. Todas las operaciones se repetirán para la muestra y blanco.

Añadir a cada tubo 1,5 ml de solución digestora y 3,5 ml de solución catalítica. Esta última adición debe realizarse cuidadosamente dejándola escurrir lentamente por la

pared del tubo, que se mantendrá inclinado, de forma que se separen dos capas. Cerrar los tubos con el tapón roscado (si es necesario colocar la cinta de teflón), homogeneizar su contenido por agitación vigorosa y mantenerlos a 150°C por espacio de dos horas. Finalmente retirar los tubos y dejar enfriar hasta temperatura ambiente. Por último, se procede a la lectura de las muestras en el espectrofotómetro a 600 nm,

A partir de la lectura obtenida de las muestras que componen la curva de calibrado, se puede establecer la relación entre la concentración de DQO y la absorbancia medida, y con esa relación a partir de la lectura del resto de muestras se puede determinar la concentración de DQO presente en la misma.

5. RESULTADOS

5.1. Capacidad máxima de adsorción de la zeolita

A partir de las pautas descritas por Quintero *et al.* (1996 y 1999), en el análisis llevado a cabo para la zeolita, el valor obtenido para el **PR60** es de **27,47 mg/L**, a partir de este se determina el **IRP** para el cual se obtiene un valor de **347,51 L/kg**.

5.2. Operación de reactores batch

5.2.1. Cinéticas de adsorción

Las cinéticas de adsorción, describen como transcurre el proceso de adsorción a lo largo del tiempo, hasta que se alcanza un estado estacionario final o estado de equilibrio, que se mantiene constante si no varían las condiciones externas.

Para el caso de la adsorción de fósforo sobre la superficie de la zeolita, la cinética se puede establecer a partir de la representación de la variación de la concentración de fósforo en la disolución a lo largo del tiempo (Figura 13).

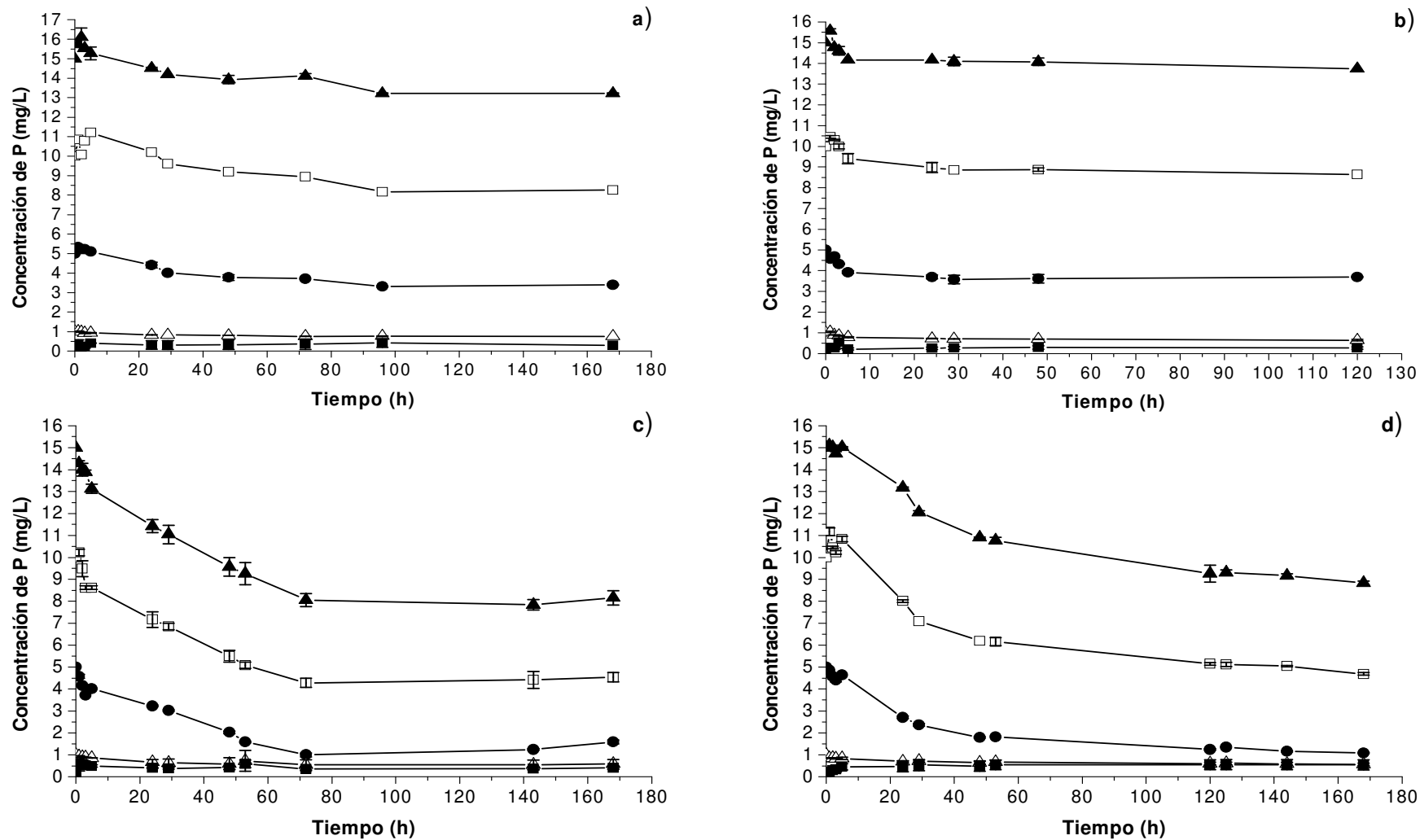


Figura 13. Cinéticas de adsorción de fósforo sobre zeolita a 20°C. a) Tamaño de partícula 4,69-6,69 mm, cantidad de adsorbente 20 g; b) Tamaño de partícula 1-2 mm, cantidad de adsorbente 20 g; c) Tamaño de partícula 1-2 mm, cantidad de adsorbente 50 g y d) Tamaño de partícula 4,69-6,69 mm, cantidad de adsorbente 50 g. Concentración inicial de fósforo: 15 ppm (▲), 10 ppm (□), 5 ppm (●), 1 ppm (△) y 0,1 ppm (■).

Se puede apreciar en la Figura 13.b y 13.c, como cuando se trabaja con un tamaño de partícula pequeño, se alcanza antes el estado estacionario, dentro de las 10 primeras horas cuando se emplean 20 g de zeolita en la muestra, y dentro de las 80 horas cuando se emplean 50 g; sin embargo, para el caso en que se opere con el tamaño de partícula mayor (Figura 13.a y 13.d), el estado estacionario tarda más en alcanzarse, dentro de las 100 primeras horas cuando se emplean 20 g de zeolita, y aun no se alcanza al finalizar el ensayo, tras 168 horas, cuando se emplean 50 g de material adsorbente. Así mismo, cuando se emplea una mayor cantidad de zeolita en el ensayo, la concentración final de fósforo alcanzada en el estado estacionario, es más baja que cuando esta cantidad de material es menor.

En la Tabla 11 se muestran las eficiencias de eliminación de fósforo alcanzadas al final de los ensayos.

Tabla 11. Eficiencias de eliminación de fósforo (%) finales de los ensayos en batch

Tamaño de partícula (mm)	4,69 - 6,69		1 - 2		
	20	20	50	50	
Concentración inicial (mg/L)	15	11,91 ± 0,20	8,40 ± 0,00	45,61 ± 2,18	41,12 ± 0,60
	10	17,36 ± 0,00	13,57 ± 0,00	54,64 ± 2,09	53,17 ± 0,60
	5	32,04 ± 0,60	26,14 ± 0,60	68,27 ± 1,79	78,38 ± 0,60
	1	24,35 ± 0,00	35,62 ± 3,43	41,83 ± 21,15	44,04 ± 5,51
	0,1	-203,66 ± 0,00	-164,69 ± 55,11	-306,87 ± 65,53	-446,94 ± 233,83

Se puede apreciar como los valores de eficiencia más elevados son obtenidos para los ensayos llevados a cabo con la mayor cantidad de zeolita por muestra (50 g). Sin embargo, aunque también se aprecia una variación en estos valores al emplear diferentes tamaños de partícula, esta variación no es tan notable como la primera. Así mismo cabe destacar como cuando la concentración inicial de fósforo es la más pequeña, de 0,1 mg/L, las eficiencias son negativas.

Por otro lado, a partir de un balance de materia llevado a cabo sobre las muestras, se puede determinar como varía a lo largo del tiempo la cantidad de fosfato adsorbido sobre la superficie de la zeolita.

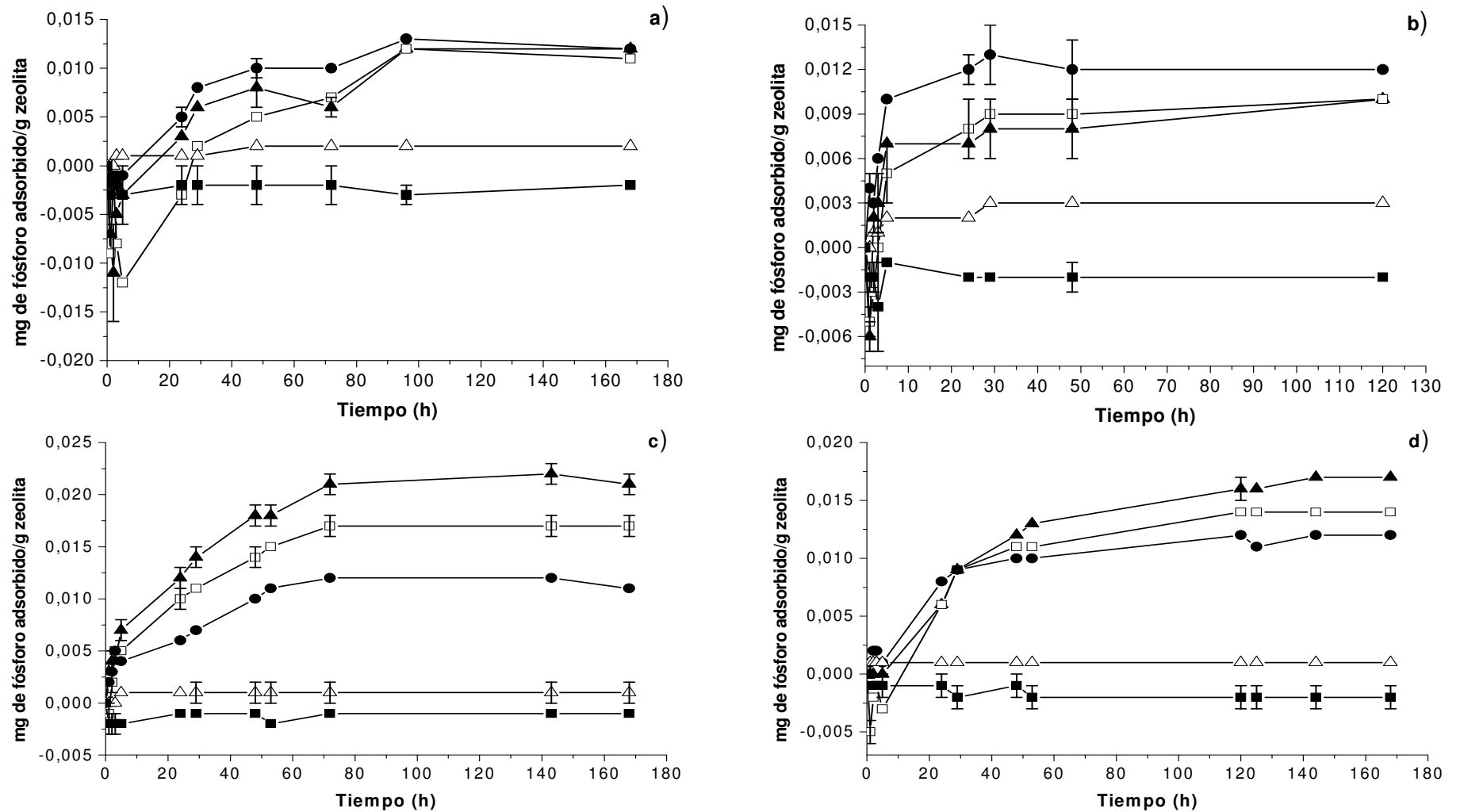


Figura 14. Cantidad de fósforo adsorbido (mg) / g de zeolita en los ensayos batch. a) Tamaño de partícula 4,69-6,69 mm, cantidad de adsorbente 20 g; b) Tamaño de partícula 1-2 mm, cantidad de adsorbente 20 g; c) Tamaño de partícula 1-2 mm, cantidad de adsorbente 50 g y d) Tamaño de partícula 4,69-6,69 mm, cantidad de adsorbente 50 g. Concentración inicial de fósforo: 15 ppm (▲), 10 ppm (□), 5 ppm (●), 1 ppm (Δ) y 0,1 ppm (■).

Como se puede apreciar en todas las gráficas de la Figura 14, al inicio del ensayo hubo una inestabilidad en el sistema, en la que la cantidad de fósforo adsorbida sobre la superficie de la zeolita osciló durante las 10 primeras horas, observándose valores negativos para la muestra con concentraciones iniciales de fósforo de 0,1 mg/L.

Por otro lado, para las muestras cuyas concentraciones iniciales de fósforo fueron de 1 y 0,1 mg/L, se observa que alcanzan rápidamente su capacidad máxima de adsorción: en las 10 primeras horas cuando la cantidad de adsorbente empleada es mayor, y cerca de las 40 horas cuando se utiliza una cantidad menor de zeolita, que es cercana a 0,002 mg P/g y por debajo de 0 mg P/g zeolita respectivamente. Para el caso del ensayo cuya concentración inicial de fósforo es de 0,1 mg/L, que el valor de la capacidad de adsorción esté por debajo de 0 mg P/g zeolita, indica que, bajo esas condiciones, el material zeolítico no adsorbe el fósforo presente en la disolución, lo que se puede corroborar en la Tabla 11 y la Figura 13, donde se aprecia como las eficiencias de remoción son negativas y la cinética de esta muestra es creciente, al contrario que el resto de cinéticas, a lo largo del tiempo.

Para el resto de ensayos, la capacidad de adsorción de fósforo sobre la zeolita, aumenta a lo largo del tiempo hasta alcanzar un estado estacionario, que es la capacidad máxima de adsorción del material para esas condiciones.

Se puede observar en la Figura 14 o resumido en las Tablas 12 y 13, que para los dos tamaños de partícula diferentes, cuando la cantidad de adsorbente empleada es mayor, las cantidades finales de fósforo adsorbidas por el material son mayores y proporcionales a las concentraciones iniciales de fósforo de la disolución, de forma que, cuando la concentración inicial de fósforo en la muestra es la más alta (15 mg/L), la cantidad de fósforo adsorbida sobre la zeolita, es mayor que para el caso en que las concentraciones iniciales de fósforo de la disolución sean menores, en cuyo caso la cantidad de fósforo adsorbido será menor en el equilibrio. Eso no se aprecia bien cuando la cantidad de zeolita empleada es menor (20 g). Para ese caso, cuando se emplea el tamaño de partícula mayor, la cantidad de fósforo adsorbida por gramo de zeolita tiende al mismo valor para las muestras cuya concentración inicial sean las más elevadas, de 5, 10 y 15 mg/L, no siendo así para el caso en que el tamaño de partícula sea el menor, en el que la muestra de mayor concentración inicial (15 mg/L), alcanza una capacidad de adsorción mayor que las muestras de concentración inicial 5 y 10 mg/L que tienden al mismo valor.

Tabla 12. Estado estacionario final para tamaño de partícula pequeño (1-2 mm)

Concentración inicial (mg/L)	Cantidad de adsorbente (g)			
	50		20	
	Concentración final (mg/L)	mg P/g zeolita	Concentración final (mg/L)	mg P/g zeolita
15	8,158 ± 0,328	0,021 ± 0,001	13,740 ± 0,000	0,010 ± 0,000
10	4,536 ± 0,209	0,017 ± 0,001	8,643 ± 0,000	0,010 ± 0,000
5	1,587 ± 0,089	0,011 ± 0,000	3,693 ± 0,030	0,012 ± 0,000
1	0,582 ± 0,211	0,001 ± 0,001	0,644 ± 0,034	0,003 ± 0,000
0,1	0,407 ± 0,066	-0,001 ± 0,000	0,265 ± 0,055	-0,002 ± 0,000

Tabla 13. Estado estacionario final para tamaño de partícula grande (4,69-6,69 mm)

Concentración inicial (mg/L)	Cantidad de adsorbente (g)			
	50		20	
	Concentración final (mg/L)	mg P/g zeolita	Concentración final (mg/L)	mg P/g zeolita
15	8,832 ± 0,089	0,017 ± 0,000	13,214 ± 0,030	0,012 ± 0,000
10	4,683 ± 0,060	0,014 ± 0,000	8,264 ± 0,000	0,011 ± 0,000
5	1,081 ± 0,030	0,012 ± 0,000	3,398 ± 0,030	0,012 ± 0,000
1	0,560 ± 0,055	0,001 ± 0,000	0,757 ± 0,000	0,002 ± 0,000
0,1	0,547 ± 0,234	-0,002 ± 0,001	0,304 ± 0,000	-0,002 ± 0,000

A partir de un análisis mediante espectroscopía electrónica de barrido se han obtenido las siguientes imágenes que muestran la superficie de la zeolita empleada en los ensayos, antes y al final de la experiencia. Se aprecia como la cantidad de poros libres sobre la superficie de la zeolita disminuye antes y después de la operación, al aparecer un recubrimiento sobre la superficie del material que deduciblemente es fósforo, ya que es el único elemento que se aplico en la disolución durante la operación en batch.

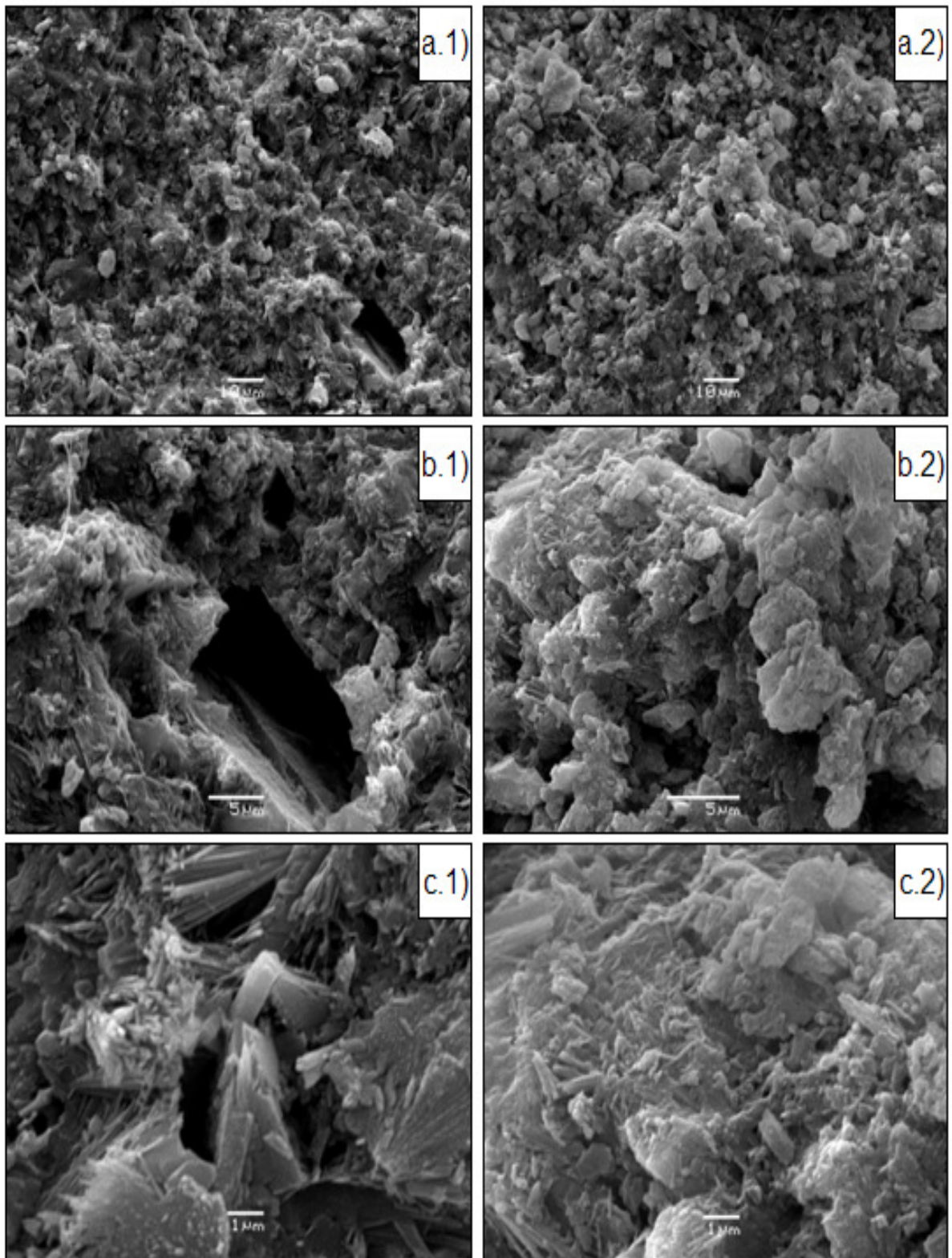


Figura 15. Microscopía electrónica de barrido de la superficie de la zeolita en los ensayos batch, antes y después de la operación. (a.1) Aumento de 10 µm antes de la operación, (a.2) Aumento de 10 µm después de la operación, (b.1) Aumento de 5 µm antes de la operación, (b.2) Aumento de 5 µm después de la operación, (c.1) Aumento de 1 µm antes de la operación, (c.2) Aumento de 1 µm después de la operación.

5.2.2. Coeficiente de distribución K_D

Los coeficientes de distribución obtenidos para las diferentes condiciones de operación en cada uno de los ensayos, vienen resumidos en la Tabla 14.

Tabla 14. Coeficientes de distribución (K_D) en los ensayos batch (L/g)

Tamaño de partícula (mm)	4,69 - 6,69	1 - 2	1 - 2	4,69 - 6,69	
Cantidad de adsorbente (g)	20	20	50	50	
Concentración inicial (mg/L)	15	0,0009	0,0007	0,0026	0,0019
	10	0,0013	0,0012	0,0037	0,0030
	5	0,0035	0,0032	0,0069	0,0111
	1	0,0026	0,0046	0,0017	0,00178
	0,1	-0,0066	-0,0075	-0,0025	-0,0036

Se observa como el valor de este coeficiente aumenta con la cantidad de adsorbente empleada, sin embargo para una misma cantidad, no se aprecia una relación determinada para los diferentes tamaños de partículas.

5.2.3. Isotermas modeladas

A partir de las cinéticas representadas en la Figura 13, se puede determinar que se ha alcanzado el estado estacionario en los ensayos, cuando se alcanza una concentración final de fósforo en la disolución que permanece constante en el tiempo. Con los valores obtenidos de concentración, y la cantidad de fósforo adsorbido por gramo de material en el equilibrio, se representaron las isotermas de adsorción y se estudiaron empleando los modelos de Langmuir y Freundlich.

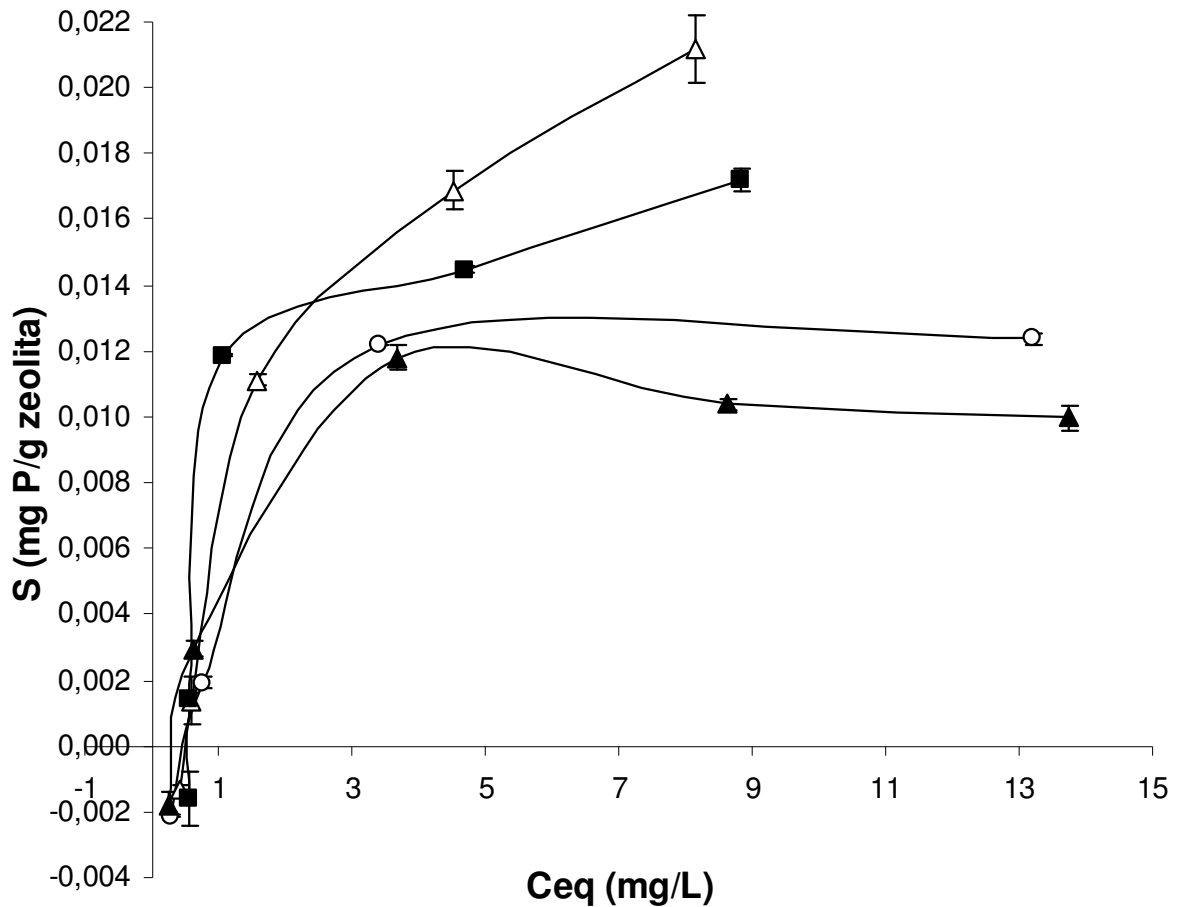


Figura 16. Isotermas obtenidas para los ensayos batch. (○) Tamaño de partícula 4,69-6,69 mm, cantidad de adsorbente 20 g; (▲) Tamaño de partícula 1-2 mm, cantidad de adsorbente 20 g; (Δ) Tamaño de partícula 1-2 mm, cantidad de adsorbente 50 g y (■) Tamaño de partícula 4,69-6,69 mm, cantidad de adsorbente 50 g.

Como se puede observar en la representación de las isotermas, para el caso de los ensayos que emplearon una mayor cantidad de zeolita (50 g) por muestra, el estado estacionario se alcanza para una concentración final de equilibrio menor y una cantidad de fósforo adsorbida por gramo de material mayor, que para el caso de los ensayos que emplearon menor cantidad de zeolita, cuya concentración final de equilibrio en la disolución es mayor y la cantidad de fósforo adsorbida por gramo de zeolita es menor.

5.2.3.1. Parámetros del modelo de Langmuir

El valor de los parámetros obtenidos en el ajuste de los resultados de equilibrio alcanzados en los ensayos, se resumen en la Tabla 15.

Tabla 15. Parámetros de adsorción de Langmuir

Tamaño partícula (mm)	Cantidad de adsorbente (g)	R ²	S _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)
4,69 - 6,69	20	0,99 ± 0,00	0,016 ± 0,010	0,537 ± 0,117
1 - 2	20	0,98 ± 0,01	0,012 ± 0,001	0,644 ± 0,044
1 - 2	50	0,99 ± 0,00	0,026 ± 0,001	0,480 ± 0,006
4,69 - 6,69	50	0,90 ± 0,00	0,023 ± 0,000	0,123 ± 0,024

Los datos tabulados confirman lo que se representó anteriormente en las isotermas (Figura 16). Se puede observar como, los valores más pequeños de la constante de Langmuir (K_L) y las capacidades de adsorción (S_{max}) más elevadas, se obtienen para los ensayos llevados a cabo con 50 g de zeolita por muestra.

5.2.3.2. Parámetros del modelo de Freundlich

El valor de los parámetros obtenidos en el ajuste al modelo de Freundlich de los resultados de equilibrio alcanzados en los ensayos, se resumen en la Tabla 16.

Tabla 16. Parámetros de adsorción de Freundlich

Tamaño partícula (mm)	Cantidad de adsorbente (g)	R ²	b _F	K _F (L/mg)
4,69 - 6,69	20	0,75 ± 0,01	0,659 ± 0,042	0,003 ± 0,000
1 - 2	20	0,79 ± 0,00	0,416 ± 0,031	0,004 ± 0,000
1 - 2	50	0,84 ± 0,11	0,967 ± 0,364	0,004 ± 0,000
4,69 - 6,69	50	0,98 ± 0,00	0,961 ± 0,109	0,002 ± 0,000

Si se comparan los coeficientes de correlación (R²) representados en las Tablas 15 y 16, se puede ver, que el modelo de Langmuir, presenta un mejor ajuste de los resultados obtenidos experimentalmente.

Se puede observar, como el valor de la constante de Freundlich K_F es muy parecido en todos los ensayos, sin embargo, se aprecia que es un poco superior cuando el tamaño de partícula empleado en las muestras es el menor (1-2 mm). Por otro lado, el valor de la constante de heterogeneidad (b_F) más grande se presenta cuando la cantidad de zeolita por muestra es mayor, 0,967 y 0,961 para tamaños de partícula de 1-2 mm y 4,69-6,69 mm respectivamente.

5.2.4. Comparación de cinéticas de adsorción de grava y zeolita

Las cinéticas de adsorción recogidas para el blanco de grava y la muestra de zeolita que operaron bajo las mismas condiciones en cada uno de los ensayos llevados a cabo, se representan a continuación en la Figura 17.

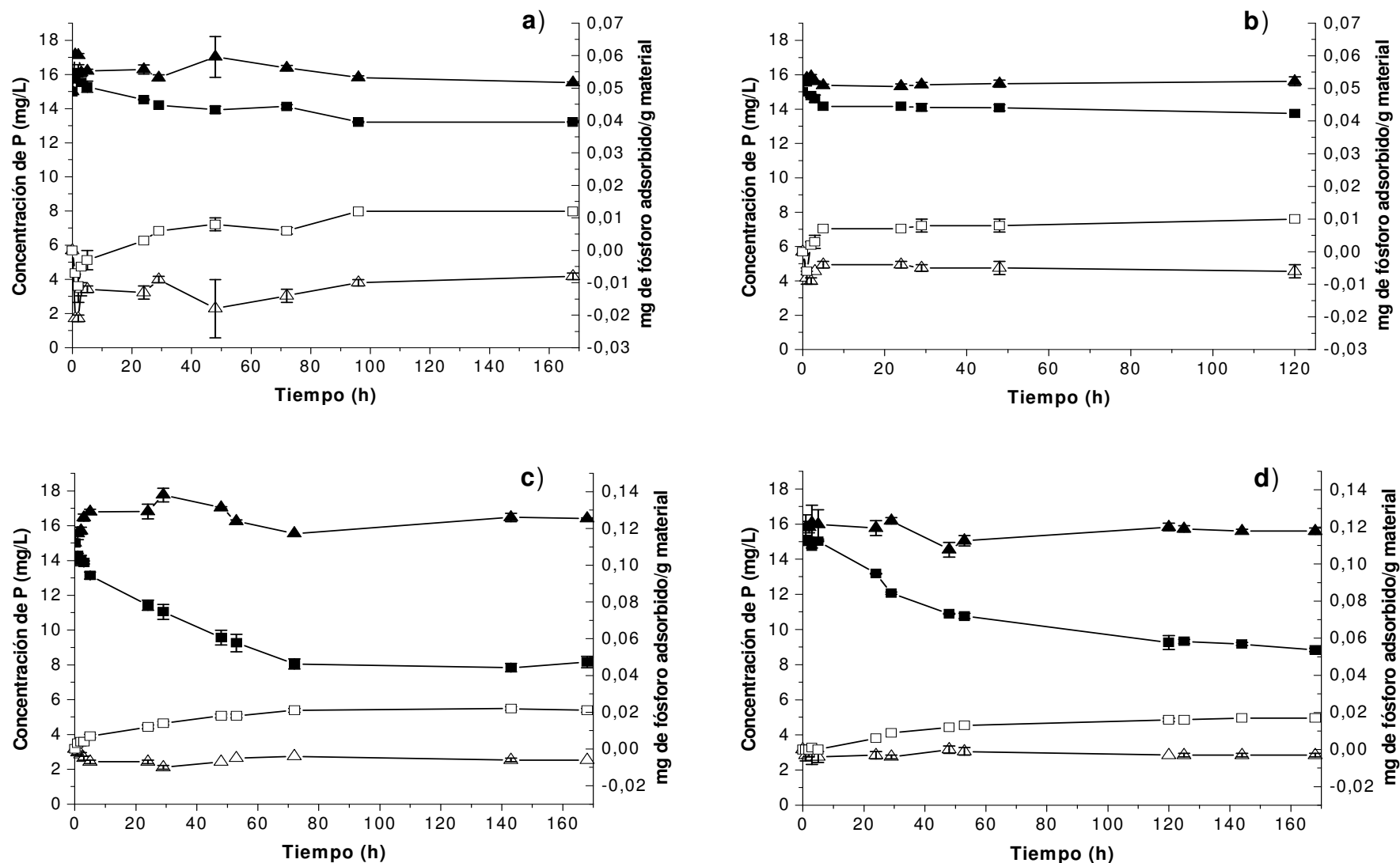


Figura 17. Cinéticas de adsorción de fósforo sobre zeolita (■) y grava (▲). Cantidad de fósforo adsorbido (mg) / g de zeolita (□) y grava (Δ). a) Tamaño de partícula 4,69-6,69 mm, cantidad de adsorbente 20 g; b) Tamaño de partícula 1-2 mm, cantidad de adsorbente 20 g; c) Tamaño de partícula 1-2 mm, cantidad de adsorbente 50 g y d) Tamaño de partícula 4,69-6,69 mm, cantidad de adsorbente 50 g.

Como se puede observar, la zeolita presenta en todos los ensayos una capacidad de adsorción superior a la de la grava. Una vez alcanzado el estado estacionario, la concentración de fósforo presente en la disolución de la muestra de zeolita, siempre es menor que la concentración de equilibrio en la muestra que lleva grava como material adsorbente. Así mismo, la cantidad de fósforo adsorbido por gramo de zeolita, es superior a la cantidad adsorbida por gramo de grava en todos los ensayos.

Se puede apreciar como cuando la cantidad de material empleando en la muestra es la mayor (50 g), los valores de equilibrio finales alcanzados por los diferentes materiales difieren mucho entre si, observándose que estos valores son mas cercanos para los dos materiales cuando se opera con una cantidad de material menor (20 g).

Tabla 17. Estado estacionario alcanzado por la grava y la zeolita en los ensayos batch

Tamaño de partícula (mm)	Cantidad de adsorbente (g)	ZEOLITA		GRAVA	
		C _{eq} (mg/L)	S (mg P/g zeolita)	C _{eq} (mg/L)	S (mg P/g grava)
4,69 - 6,69	20	13,214 ± 0,030	0,012 ± 0,000	15,509 ± 0,060	-0,010 ± 0,001
1 - 2	20	13,740 ± 0,000	0,010 ± 0,000	15,615 ± 0,268	-0,006 ± 0,002
1 - 2	50	8,158 ± 0,328	0,021 ± 0,001	16,415 ± 0,030	-0,006 ± 0,000
4,69 - 6,69	50	8,832 ± 0,089	0,017 ± 0,000	15,594 ± 0,179	-0,003 ± 0,001

En la Tabla 17, se resumen los valores de concentración de fósforo en la disolución y cantidad de fósforo por gramo de material alcanzados en el estado estacionario, para la grava y la zeolita. Se observa, que la grava no ha adsorbido prácticamente nada del fósforo presente en la disolución inicial de la muestra, al contrario, los resultados indican que la concentración de fósforo aumentó en la disolución cuando se emplea este material como adsorbente.

Los resultados obtenidos para la zeolita, indican que ésta adsorbió parte del fósforo presente en la disolución inicial, alcanzándose la menor concentración del mismo (8,158 mg/L) y la mayor cantidad de fósforo adsorbida por gramo de zeolita (0,021mgP/g), al final del ensayo que operó con el menor tamaño de partícula (1-2 mm), y la mayor cantidad de material (50 g).

5.3. Sistema híbrido de humedales construidos a escala de laboratorio

Se tomaron muestras de la entrada y salidas de los humedales, en cada proceso de carga y descarga del sistema, durante 31 días de operación. Y de cada una de las muestras, se analizó la concentración en fósforo y en materia orgánica (como DQO), para estudiar las eliminaciones de estos componentes llevadas a cabo por los diferentes materiales y el sistema global.

5.3.1. Eficiencia en la eliminación de fósforo en humedales construidos con diferentes substratos

En la Figura 18, se presentan las eficiencias de eliminación de fósforo obtenidas para la línea de grava y de zeolita, en la parte superior. En la parte inferior, se muestra la evolución de la concentración de fósforo, en el recorrido que hace el agua residual a lo largo del sistema de humedales; siendo el primer punto de cada una de las curvas, la concentración de la alimentación, que es la misma para ambas líneas (grava y zeolita); el punto a continuación representa la concentración de fósforo obtenida a la salida del primer humedal de cada línea, y el último punto, indica la concentración de fósforo a la salida final del sistema.

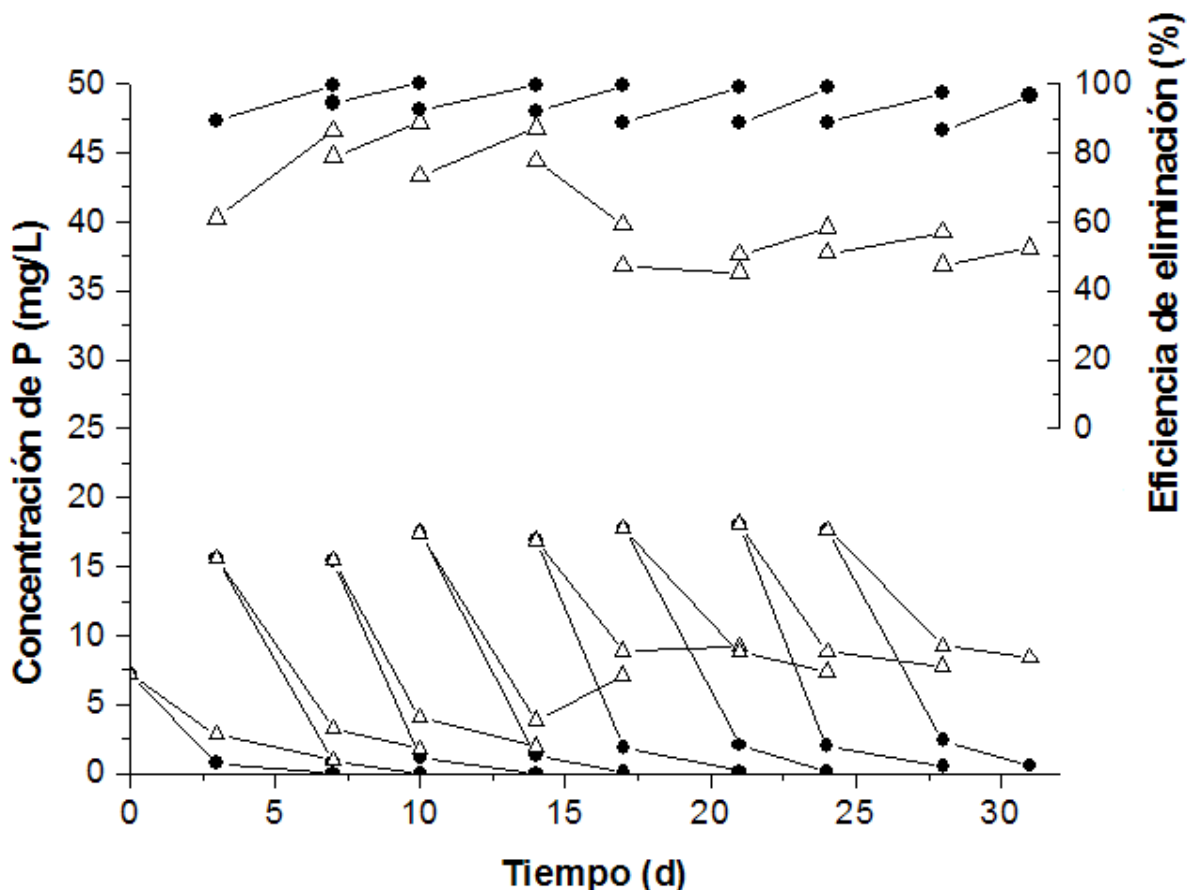


Figura 18. Evolución de la eficiencia de eliminación de fósforo y concentración del mismo a lo largo de la planta de humedales construidos a escala de laboratorio con el tiempo. (Δ) Línea de grava, (\bullet) línea de zeolita.

Esta representación, es de la etapa inicial de puesta en marcha de la planta, y el sistema todavía se encuentra en un periodo de aclimatamiento.

Como se observa en la parte superior de la representación, la eficiencia de remoción del fósforo obtenida para la línea de zeolita, es siempre mayor que para la línea de grava, obteniéndose eficiencias de remoción cercanas al 100%. Esas eficiencias irán disminuyendo a lo largo del tiempo, a medida que se produzca la saturación del medio, como está ocurriendo para el caso de la grava, cuya eficiencia de eliminación de fósforo al final de esta primera etapa de aclimatamiento del sistema, ha disminuido hasta alcanzar valores del 40-60%.

En la parte inferior de la Figura 18, se representa la concentración de fósforo correspondiente a las entradas y salidas de cada una de las etapas del sistema. Como puede verse, para cada una de las curvas, el punto inicial es el que mayor concentración de fósforo presenta, ya que es

el correspondiente a la alimentación de la etapa inicial del sistema con Agua Residual Urbana. Este punto es el mismo para ambas líneas (de grava y zeolita), ya que se alimentan ambas con el mismo agua residual.

El punto que le sigue a continuación y se dispersa en dos líneas, hace referencia a la salida de la primera etapa del sistema de humedales (humedal de flujo vertical), se aprecia como ha tenido lugar una disminución de la concentración de fósforo respecto a la concentración inicial de la alimentación. Para el caso de la zeolita, esta concentración se mantiene en unos valores próximos a cero durante todo el periodo de muestreo, sin embargo para el caso de la grava, este valor va aumentando a medida que transcurre el tiempo.

El último punto de cada una de las curvas, corresponde a la salida final del sistema tras la segunda etapa (humedal de flujo horizontal). El valor de la concentración de fósforo alcanzado en la línea que emplea zeolita como material de soporte, es muy cercano a cero, y se mantiene en ese nivel a lo largo de todo el periodo de muestreo. Por el contrario, el valor obtenido para la línea de grava es mayor, y al igual que el punto anterior, aumenta a lo largo del tiempo.

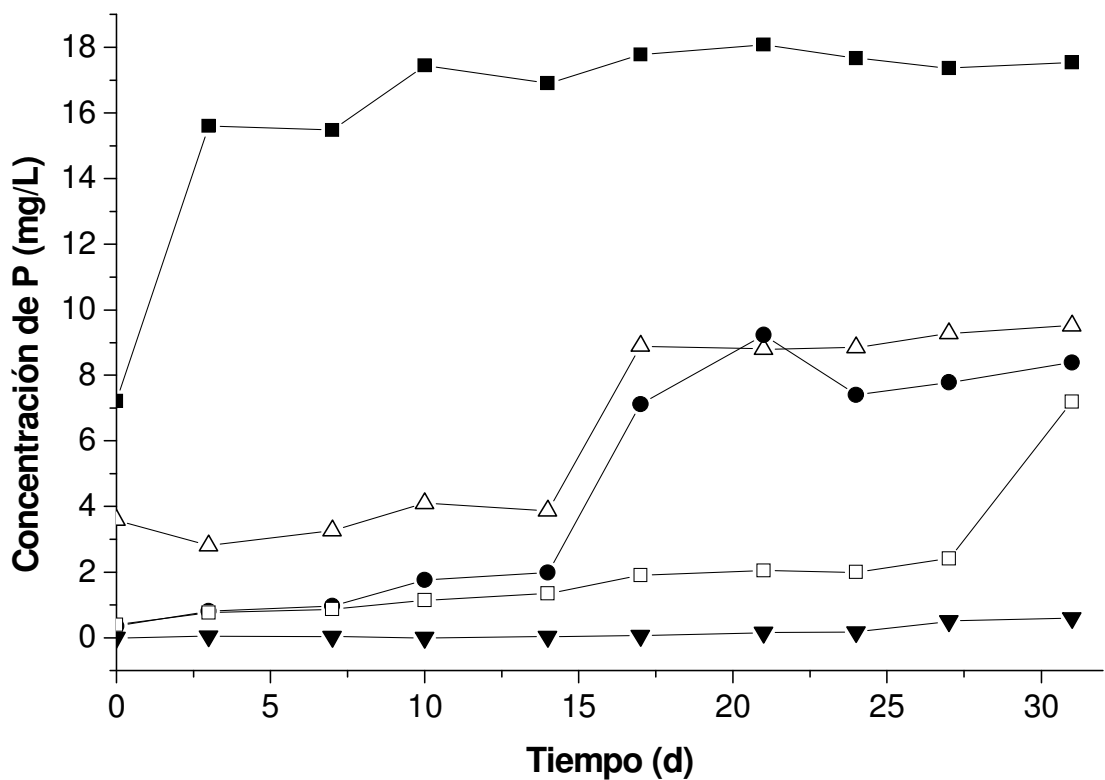


Figura 19. Evolución de la concentración de fósforo en la entrada del sistema y salida de los diferentes humedales a lo largo del tiempo. (■) Entrada inicial, alimentación del sistema, (Δ) HFSSV que emplea grava como material de soporte, (●) HFSSH que emplea grava como material de soporte, (□) HFSSV que emplea zeolita como material de soporte y (▼) HFSSH que emplea zeolita como material de soporte.

En la Figura 19, se representan los valores de la concentración de fósforo a la entrada de la planta, y la evolución de esta concentración a la salida de los diferentes humedales que componen el sistema.

Como puede verse, la alimentación a pesar de que inicialmente presentó una concentración de fósforo más pequeña, a lo largo del tiempo esta concentración se estabiliza y permanece dentro de unos límites de 16 – 18 mg/L. Se puede observar también, como a lo largo del tiempo, los sistemas que emplean grava como material de soporte se saturan más rápidamente, de forma que la concentración de fósforo a la salida de estos sistemas aumenta con el tiempo, especialmente a partir del día 15, alcanzando valores entre 6 – 10 mg/L de fósforo. Por el

contrario, los sistemas que emplearon zeolita como sustrato, presentan unas concentraciones de salida de fósforo menores que los que utilizaron grava, a lo largo de todo el proceso. Para el caso del HFSSH que emplea zeolita como soporte, la concentración final de salida se mantiene en valores cercanos a 0 durante todo el periodo de muestreo, sin embargo, para el HFSSV, este muestra un inicio de saturación del medio cerca de los 27 días de control del sistema.

5.3.2. Eficiencia en la eliminación de DQO en humedales construidos con diferentes sustratos

De la misma forma que antes, solo que en este caso en vez de para fósforo el análisis se hace sobre la concentración de materia orgánica, en la Figura 20 se presentan las eficiencias de eliminación de la misma, obtenidas para la línea de grava y de zeolita, en la parte superior, y en la parte inferior, se muestra la evolución de la concentración de DQO en el recorrido que hace el agua residual a lo largo del sistema de humedales, siendo el primer punto de cada una de las curvas la concentración de la alimentación, que es la misma para ambas líneas (grava y zeolita), el punto a continuación representa la concentración obtenida a la salida del primer humedal de cada línea, y el último punto indica la concentración de materia orgánica a la salida final del sistema.

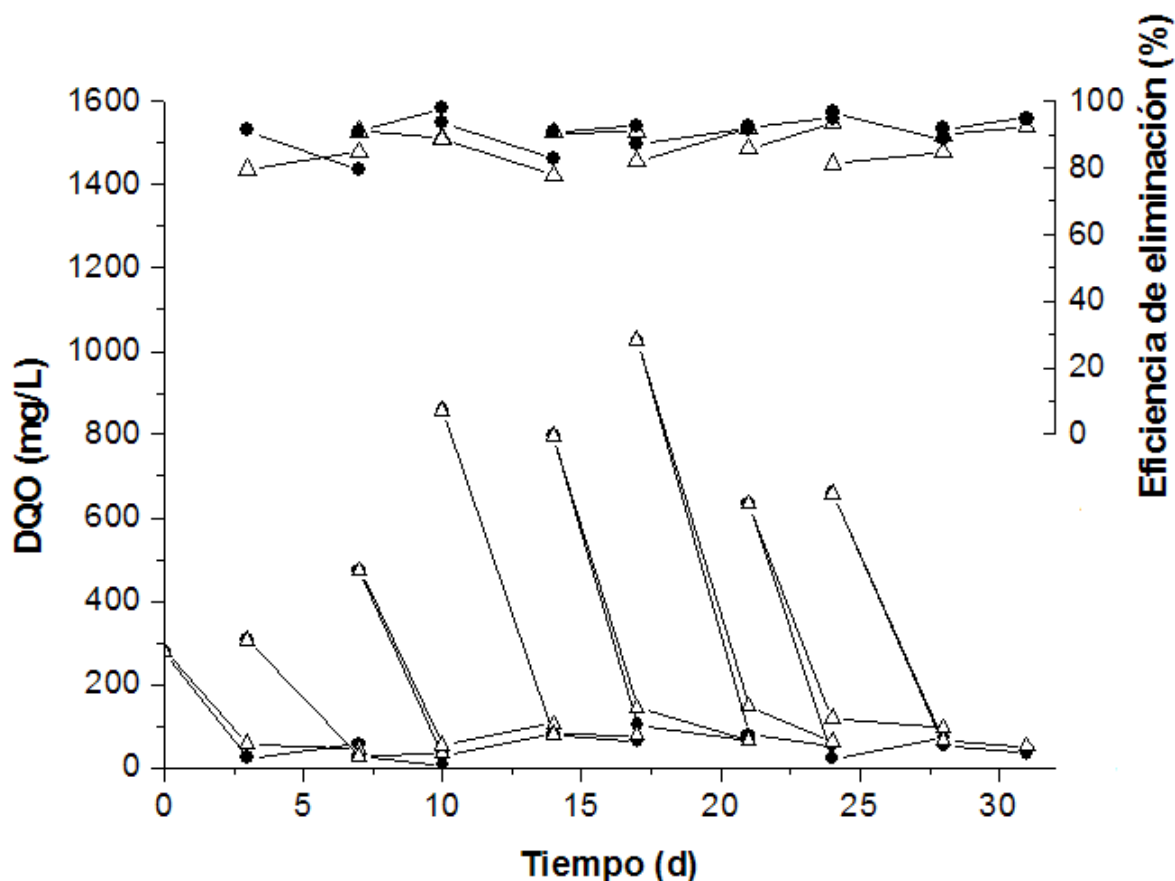


Figura 20. Evolución de la eficiencia de eliminación de materia orgánica (DQO) y concentración de la misma a lo largo de la planta de humedales construidos a escala de laboratorio con el tiempo. (Δ) Línea de grava, (\bullet) línea de zeolita.

Como puede verse en la parte superior de la representación, las eficiencias de remoción del materia orgánica obtenidas para las líneas de grava y zeolita son casi iguales, con valores entre el 80 – 100% que permanecen constantes en el tiempo; sin embargo, cabe destacar que para el caso de la zeolita, esta eficiencia es ligeramente superior a la que se obtiene si se emplea grava como material de soporte.

En la parte inferior de la Figura 20, se representa la concentración de materia orgánica correspondiente a las entradas y salidas de cada una de las etapas del sistema. De la misma forma que para el caso del fósforo, para cada una de las curvas, el punto inicial que es el que mayor concentración de materia orgánica presenta, corresponde a la alimentación de la etapa inicial del sistema. Este punto es el mismo para ambas líneas (de grava y zeolita) ya que se alimentan ambas con la misma agua residual. El punto que le sigue a continuación y se dispersa en dos líneas, hace referencia a la salida de la primera etapa del sistema de humedales

(HFSSV). Se aprecia como ha tenido lugar una disminución de la concentración de materia orgánica respecto a la concentración inicial de la alimentación. El último punto de cada una de las curvas, corresponde a la salida final del sistema tras la segunda etapa (HFSSH).

El valor de la concentración de materia orgánica alcanzado a la salida de la primera etapa (HFSSV) en ambas líneas (grava y zeolita) permanece prácticamente constante a lo largo del tiempo, y no se aprecia una disminución del mismo cuando se emplea una segunda etapa de tratamiento (HFSSH).

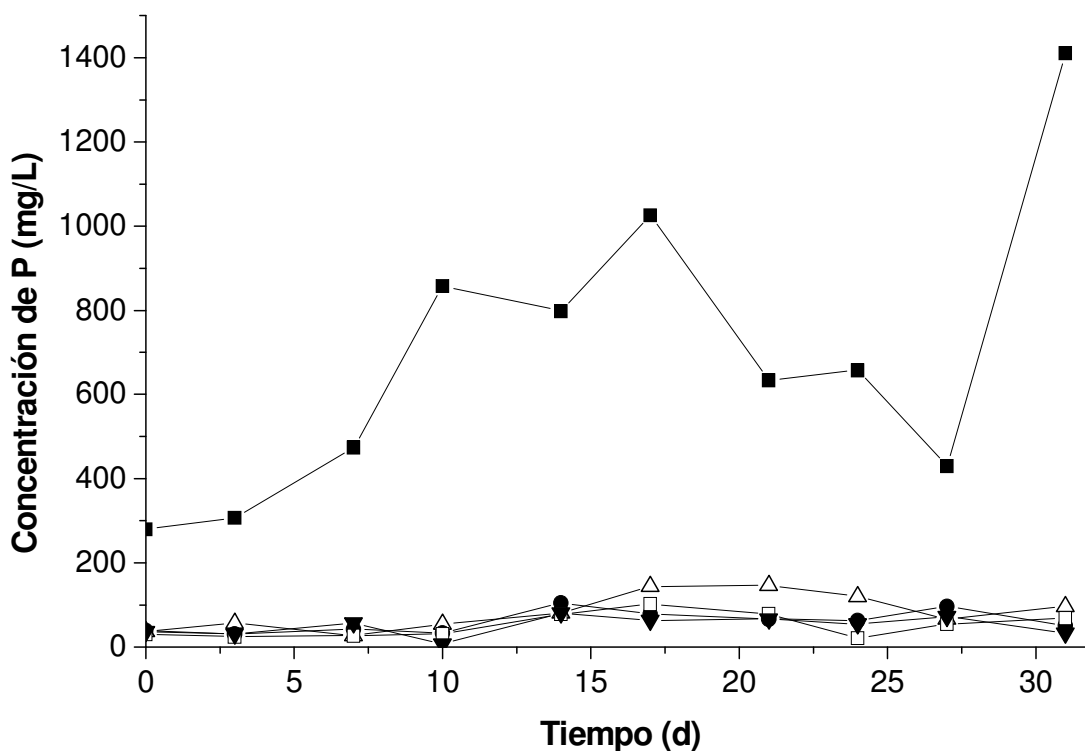


Figura 21. Evolución de la concentración de materia orgánica (DQO) en la entrada del sistema y salida de los diferentes humedales a lo largo del tiempo. (■) Entrada inicial, alimentación del sistema, (Δ) HFSSV que emplea grava como material de soporte, (●) HFSSH que emplea grava como material de soporte, (□) HFSSV que emplea zeolita como material de soporte y (▼) HFSSH que emplea zeolita como material de soporte.

En la Figura 21 se presentan los valores de la concentración de materia orgánica (DQO) de la alimentación del sistema, y la evolución de esta concentración a la salida de los diferentes humedales que componen el sistema.

Se aprecia como la concentración de materia orgánica varía a lo largo del tiempo, oscilando entre valores de 300 – 1400 mg/L. A pesar de esas fluctuaciones, la concentración de DQO a la salida de los humedales se mantiene constante y es mucho menor que la de la entrada, con valores que no superan los 200 mg/L a lo largo de todo el periodo de muestreo.

6. DISCUSIÓN

6.1. Capacidad máxima de adsorción de la zeolita

La zeolita natural es un recurso abundante y de bajo coste, y debido a su capacidad de intercambio iónico y su elevada porosidad, este material ha sido empleado como adsorbente en procesos de separación y purificación (Wang y Peng, 2009; Widiastuti *et al.*, 2008). En la actualidad, el empleo de este material se destina principalmente al tratamiento de aguas residuales, como substrato adsorbente de los nutrientes presentes en el medio (Sakadevan y Bavor, 1998; Karapinar, 2009; Wang y Peng, 2009). Por otro lado, el empleo de substratos para la eliminación de nutrientes de aguas residuales, esta abriendo una nueva línea de investigación para el empleo de estos substratos, una vez saturados, como enmienda de suelos agrícolas (Cucarella, 2007b). Para ello, el material empleado, además de tener una alta capacidad de retención de nutrientes sobre su superficie, también debe ser capaz de cederlos cuando la concentración de los mismos en el medio sea baja.

El Índice de Retención de Fósforo (IRF), es una medida representativa de la capacidad buffer de un suelo, que es la propiedad que posee para amortiguar los cambios en la concentración de fósforo disponible para las plantas, al extraer o agregar fósforo; de esa forma, un suelo de alta capacidad amortiguadora repondrá rápidamente el fósforo agotado en el tiempo y captará el exceso del mismo si se produce un aumento de éste en el medio. Cuanto mayor sea el valor del IRP, mayor es la capacidad buffer de un suelo. Para el caso de la zeolita empleada en los ensayos, un valor del IRP de 347,51 es un valor alto, teniendo en cuenta que, para la gran mayoría de los suelos analizados por Quintero (2002), Quintero *et al.* (1999) y Bolland *et al.*, (1996) en general no suele ser mayor de 200, exceptuando algunas muestras como la denominada “Hapludox” de la Mesopotamia Argentina que alcanzó un valor de 411,4 según Quintero *et al.* (1999) o muestras de suelos como el obtenido de Mt. Barker o El Norte de Bannister, que tuvieron valores de 280-320 y 440 respectivamente (Bolland *et al.*, 1996). Por tanto se puede afirmar que este material tiene una elevada capacidad buffer, de forma que, en una posterior aplicación como fertilizante sobre suelos agrícolas, va a ceder fácilmente

el fósforo adsorbido que necesiten las plantas a medida que estas lo vayan consumiendo.

Por otro lado, el valor del Fósforo Remanente (PR60) de 27,47 mg/L obtenido para la zeolita, a pesar de no ser un valor elevado, indica que cerca del 55% del fósforo presente en la disolución inicial ha quedado retenido sobre la superficie del sólido, Lo que corrobora los valores obtenidos por Sakadevan y Bavor (1998), que indican que a bajas concentraciones de fósforo (menores a 200 mg/L), más del 50% del mismo es adsorbido por la zeolita. Bajo las condiciones estándares a las que se realizó el ensayo (2,5 g de zeolita con 25 ml de solución de CaCl 0,01 M que contiene 60 mg/L de P, a 21°C), la zeolita presenta una capacidad de retención de 0,328 mg P/g de zeolita, que no es muy elevada comparado con otros suelos, que bajo las mismas condiciones, presentan capacidades de retención superiores a 0,5 mg P/g suelo (Quintero et al., 1999). Esto se debe a que la capacidad de retención de fósforo es una propiedad de cada suelo, que depende del porcentaje de óxidos libres de hierro y aluminio (Quintero et al., 1999; Wu et al., 2006). Según Sakadevan y Bavor (1998), la adsorción del fósforo esta mayormente relacionada con una combinación de los óxidos de ambos elementos, y no de la exclusividad de cada uno de ellos por separado. Para el caso de la zeolita empleada su composición tiene un porcentaje elevado en óxidos de aluminio (13,9%), pero demasiado bajo para el caso de los óxidos de hierro (0,2%). Así mismo, esta capacidad de retención de fósforo puede variar si se modifican las condiciones del ensayo, de forma que, según Chen et al. (2006), para concentraciones de fósforo iniciales de 1000 mg/L, la zeolita presenta una capacidad de adsorción de entre 11,79 – 47,17 mg P/g zeolita y de 2,15 mg P/g zeolita, para concentraciones iniciales de fósforo superiores a 1000 mg/L como indica Sakadevan y Bavor (1998).

Cabe destacar que la zeolita empleada en estos ensayos es zeolita natural, cuya estructura esta conformada por moléculas dispuestas en forma de tetraedro. El centro se encuentra ocupado por átomos de silicio (Si) o de aluminio (Al), que es el átomo más estable dentro de la estructura de la molécula, conservando y definiendo la misma, y en los vértices se encuentra colocado el oxígeno y los cationes. La sustitución de esos átomos (Si^{4+} y Al^{3+}) hacen variar la carga negativa de la molécula, que es compensada por cationes monovalentes o bivalentes (Na^{1+} , K^{1+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) que se encuentran

agrupados con moléculas de agua. Por ello se puede producir una semicarga negativa neta dentro de la estructura, y de esa forma, este material en ocasiones presenta poca o ninguna afinidad hacia la adsorción de aniones o elementos orgánicos en soluciones acuosas, de ahí la necesidad de emplear tratamientos previos sobre la zeolita para mejorar la afinidad del fósforo sobre la superficie de este material (Wang y Peng, 2009).

6.2. Operación de reactores batch

Es necesario destacar, como los parámetros obtenidos en los ensayos batch, son resultado de unas condiciones de operación determinadas. Existen grandes diferencias entre el valor de estos parámetros y los recogidos en bibliografía, debido a que las condiciones de los ensayos son diferentes entre si. Esas diferencias hacen imposible una comparación entre los valores de los parámetros obtenidos, pero sirven como referencia para establecer una tendencia del comportamiento de las cinéticas, y por tanto, del valor de estos parámetros cuando se modifican las condiciones del ensayo.

6.2.1. Cinéticas de adsorción

6.2.1.1. Comparación de la operación para diferentes tamaños

Atendiendo a las condiciones de operación, se puede observar en la Figura 13, como para cada una de las cantidades de zeolita empleadas por separado, para el tamaño de partícula menor (Figura 13.b y 13.c), se alcanza antes el estado estacionario que para el mayor (Figura 13.a y 13.d), sin embargo la concentración final alcanzada en el equilibrio es casi similar para los dos tamaños empleados (Tabla 11).

Cucarella y Renman (2009), indican que la eficiencia de remoción de fósforo por adsorción sobre un material, depende en gran medida del tamaño de partícula. La resistencia a la difusión dentro de los poros, aumenta con el tamaño de partícula, al haber una menor cantidad de poros disponibles para llevar a cabo la adsorción (Huang *et al.*, 2010; Seo *et al.*, 2005; Wen *et al.*, 2006), resultando valores de la cantidad de fósforo adsorbido por gramo de material para el estado estacionario menores, que cuando se emplean tamaños de partícula más pequeños (Wen *et al.*, 2006). Del mismo

modo, la eficiencia de eliminación de fósforo, aumenta cuando el tamaño de partícula disminuye. Sin embargo, atendiendo a los resultados presentados, la diferencia entre los tamaños de partícula empleados no es suficiente como para poder evaluar este parámetro en los ensayos, ya que las eficiencias de remoción (Tabla 11), solamente son acordes a este razonamiento cuando la cantidad de zeolita empleada por muestra es mayor (50 g), y cuando la concentración inicial de fósforo es mayor a 5 mg/L. Por tanto, cuando se utiliza una cantidad pequeña de material adsorbente y para concentraciones de fósforo iniciales bajas, el tamaño de partícula no se muestra como un factor relevante en el proceso de adsorción.

6.2.1.2. Comparación de la operación para diferentes concentraciones iniciales de fósforo

En la Figura 13, se observa como la concentración de fósforo en la disolución a lo largo del tiempo disminuye en todas las muestras, independientemente de las condiciones de operación, excepto para aquellas cuya concentración inicial de fósforo es de 1 mg/L, en la cual, esta concentración permanece prácticamente constante a lo largo del tiempo en todos los ensayos, y aquellas muestras cuya concentración inicial de fósforo es de 0,1 mg/L, para el cual las cinéticas de adsorción son crecientes, al contrario que para el resto de las muestras. Así mismo, para esta última muestra, la capacidad de adsorción (mgP/g zeolita) permanece con valores negativos a lo largo del tiempo en todos los ensayos (Figura 14), y de la misma forma la eficiencia de eliminación (Tabla 11). Esto puede explicarse teniendo en cuenta, que la zeolita empleada lleva fósforo en su composición, y el equilibrio de adsorción para una concentración inicial de fósforo tan pequeña se da, cuando parte del fósforo presente en el material se disuelve en la disolución.

Observando la Figura 14, se aprecia como la capacidad de adsorción de fósforo (mg P/g zeolita), oscila durante alrededor de las 10 primeras horas de muestreo para todos los ensayos, lo que indica que en ese periodo coexistieron procesos de adsorción-desorción, posiblemente, como consecuencia de la etapa inicial de puesta en contacto del material con la disolución. A lo largo del tiempo, este valor alcanza un estado estacionario para cada una de las muestras, esa es la capacidad máxima de adsorción del material (mg P/g zeolita) bajo esas condiciones de operación. A partir de ahí, si se prolongase el

experimento, esta capacidad de adsorción tendería a permanecer constante a lo largo del tiempo, debido al proceso de saturación que experimentaría la zeolita, por el que no sería capaz de retener más fósforo sobre su superficie (Namasivayam y Sangeetha, 2004).

Se ha encontrado, que la relación entre la concentración inicial de fósforo en la disolución y la cantidad de material presente en el sistema batch, puede ser correlacionada con la capacidad de adsorción de fósforo del material (Cucarella y Renman, 2009; Karapinar 2009). Aunque esto no se aprecia bien cuando se emplea la menor cantidad de material en el ensayo (20 g), si esta cantidad es más grande (50 g), se observa como para concentraciones iniciales de fósforo mayores, la capacidad de adsorción de fósforo aumenta (Tabla 12 y 13).

Cucarella y Renman (2009) explican que, distintos valores de la concentración inicial de fósforo, generan situaciones de equilibrio finales diferentes entre si. Atendiendo a la Tabla 11, se observa, como la eficiencia final de eliminación de fósforo en la zeolita, aumenta a medida que disminuye la concentración inicial del mismo en cada una de las muestras, al igual que para las cenizas y arenas o carbón activado (Agyei *et al.*, 2002; Namasivayam y Sangeetha, 2004; Karapinar 2009); lo cual no se refleja bien para el caso en que las concentraciones iniciales sean demasiado pequeñas, 1 mg/L y 0,1 mg/L.

6.2.1.3. Comparación de la operación para diferentes cantidades de material adsorbente

Observando los valores de la cantidad de fósforo adsorbido por gramo de zeolita, y las concentraciones finales de fósforo resumidos en las Tablas 12 y 13, se aprecia, como para cada uno de los tamaños por separado, cuando se emplea la mayor cantidad de zeolita, las capacidades de adsorción de fósforo son mayores, que cuando se emplea la menor cantidad, lo mismo se puede ver comparando las eficiencias de remoción recogidas en la Tabla 11. El mismo comportamiento se ha obtenido para diferentes materiales como arena (Søvic y Kløve, 2005) o Filtralita P (Adam *et al.*, 2007). Como indica Saltalı *et al.* (2007), esto se debe a que existe una mayor cantidad de área disponible donde se puede llevar a cabo el proceso de adsorción (Namasivayam y Sangeetha, 2004).

Así mismo, observando los valores del coeficiente de distribución (Tabla 14), se aprecia como aumentan con la cantidad de material empleado, lo que corrobora que cuanto mayor la cantidad de adsorbente, mayor será la eficiencia en el proceso de remoción de fósforo.

6.2.2. Isotermas de adsorción

Se puede observar en la Figura 16, como las isotermas obtenidas para los ensayos que emplean la mayor cantidad de zeolita, no alcanzan un estado estacionario como el definido por la isoterma de Langmuir, en la que se obtiene una curva ascendente que tiende a un valor constante de saturación (asíntota horizontal, $S=S_{max}$), aunque presentan una tendencia a alcanzar ese límite, que podría ser mejorada, si se incluyeran concentraciones de fósforo superiores a 15 mg/L en los ensayos. Sin embargo, estos valores solo tendrían sentido teórico, ya que los niveles de concentración de fósforo en las Agua Residuales Urbanas tienen un valor medio entre 5-10 mg/L (Balairón, 2000; Cucarella y Renman, 2009).

6.2.2.1. Parámetros de Langmuir

El valor de la constante de Langmuir (K_L), está relacionado con la energía de adsorción del sorbato sobre la superficie del material adsorbente, de forma que, cuanto más pequeño sea este valor, menor es la energía necesaria para que se dé este fenómeno de adsorción, lo que favorece el proceso. La capacidad máxima de adsorción del material (S_{max}), es el parámetro de Langmuir que indica, bajo las condiciones en las que se desarrolla el ensayo, la cantidad máxima de fósforo (mg) que es capaz de adsorber cada gramo de material adsorbente empleado. De forma que, un mayor valor de este parámetro, indica que cada unidad de masa de material es capaz de adsorber una mayor cantidad de fósforo en las condiciones de proceso.

Se observa en la Tabla 15 que, para los ensayos en los que se emplea la menor cantidad de zeolita, la constante de Langmuir (K_L) toma los valores más altos y la capacidad máxima de adsorción (S_{max}) los valores más bajos; lo que indica que pocas cantidades de adsorbente no favorecen el proceso, ya que hay un menor área disponible donde se pueda llevar a cabo. Por el contrario, el valor de la constante de Langmuir K_L alcanza

los valores más pequeños y la capacidad máxima de adsorción (S_{max}) los valores más grandes, cuando se emplea la mayor cantidad de zeolita, lo que corresponde a un mayor área superficial disponible.

Se observa en la Tabla 15, como el valor de K_L disminuye cuando aumenta el tamaño de partícula, cuando teóricamente debería ser al revés, ya que al emplear un tamaño de partícula menor, el área específica aumenta y por tanto se favorece el fenómeno de adsorción (Cucarella, 2007a). Sin embargo se puede apreciar, que para el caso en que se emplea la menor cantidad de zeolita, la desviación de este parámetro tiene un valor muy grande (0,117) cuando se trabaja con el tamaño de partícula mayor, así mismo, en los ensayos que emplean 50 g de material adsorbente y el mayor tamaño de partícula resultado obtenido es el que menos se ajusta al modelo de Langmuir con un R^2 de 0,90, lo que podría explicar esta desviación.

Por otro lado, al igual que para los ensayos llevados a cabo por Seo *et al.* (2005), se observa como para una misma cantidad de material adsorbente empleado por muestra, la capacidad máxima de adsorción de fósforo (S_{max}) aumenta cuando el tamaño de partícula disminuye, lo que se explica teniendo en cuenta que el área superficial donde se puede retener fósforo aumenta cuando el tamaño de partícula es menor. Sin embargo, esto no ocurre cuando se emplean la menor cantidad de zeolita, donde se aprecia como la capacidad máxima de adsorción del material aumenta con el tamaño de partícula. Esta desviación de lo teórico puede explicarse teniendo en cuenta, que el valor de este parámetro cuando el tamaño de partícula es el más grande y la cantidad de zeolita la menor presenta la desviación más alta. La capacidad máxima de adsorción de fósforo por la zeolita, 0,026 mg/g, se obtiene cuando se opera con el tamaño de partícula menor (1-2 mm) y la mayor cantidad de zeolita por muestra (50 g), lo que indica que dentro de los ensayos llevados a cabo bajo diferentes condiciones, estas últimas, son las que más favorecen el proceso de adsorción según el modelo de Langmuir.

6.2.2.2. Parámetros de Freundlich

El valor de la constante de Freundlich (K_F), esta relacionado con la capacidad de adsorción sobre la fase sólida, de forma que, cuanto más grande sea, mayor será la capacidad de adsorción del material. Se puede observar en la Tabla 16, como el valor de

este parámetro en las condiciones a las que se han llevado a cabo las experiencias, toma el valor más grande cuando se emplea el tamaño de partícula menor, y para los ensayos en los que se emplea el tamaño de partícula mayor, este parámetro aumenta con la cantidad de material adsorbente presente en la muestra; lo que corresponde a un mayor área superficial, y que favorece este fenómeno de adsorción.

Por otro lado, el valor de la constante de heterogeneidad (b_F) indica la afinidad sorbente-sorbato. Este parámetro toma valores comprendidos entre 0 y 1, de forma que cuanto más cercano sea este valor a 1, indica que el sorbente es más afín al sorbato propuesto. Atendiendo a este parámetro en los resultados obtenidos, se puede observar que la mayor afinidad entre el fósforo y la zeolita se presenta cuando en los ensayos la cantidad de zeolita empleada es la mayor (50 g), y para esos ensayos, el valor de este parámetro es ligeramente superior cuando se emplea el tamaño de partícula menor, que además, junto con el mayor valor de la constante de Freundlich, se podría establecer que este análisis propone las condiciones de el tamaño de partícula menor y la mayor cantidad de adsorbente como las que más favorecen el fenómeno de adsorción. Por otro lado, cuando se emplea la mayor cantidad de zeolita por muestra en los ensayos, el valor obtenido para este parámetro no varía con el tamaño de partícula, lo que indica, que hay una cantidad máxima de adsorbente por muestra a partir de la cual el tamaño de partícula resulta independiente del valor de la constante de heterogeneidad de la isoterma de Freundlich. Se puede observar también que, para una cantidad de zeolita de 20 g por muestra, el valor de la constante de afinidad (b_F) es mayor para un tamaño de partícula mayor, sin embargo, la bibliografía establece que la adsorción viene favorecida para tamaños de partícula pequeños (Cucarella, 2007a), lo que no respalda los valores obtenidos para este parámetro en ese caso. Esta desviación puede deberse a que, el coeficiente de correlación (R^2) obtenido para el ajuste de la isoterma al modelo de Freundlich, es el que presenta un menor valor, de 0,75, frente al resto de valores del mismo coeficiente.

6.2.3. Cinéticas de adsorción de grava y zeolita

Se puede observar, a partir de los valores en el estado estacionario obtenidos para los ensayos con grava y zeolita resumidos en la Tabla 17, que la zeolita presenta una mayor

capacidad de adsorción que la grava. Estos resultados, son respaldados por los datos expresados por Cucarella y Renmam (2009), en los que, a partir de una clasificación de diferentes materiales en función de su capacidad de adsorción de fósforo, sitúa a la grava en el nivel más bajo, con unas capacidades menores a 0,1 mg/g, mientras que la zeolita en un nivel intermedio, presenta una capacidad mayor entre 0,5 y 1 mg/g.

A partir de la representación de estas cinéticas, se observa como independientemente de las condiciones, a lo largo del tiempo en la muestra con grava se han sucedido fenómenos de adsorción-desorción, sin que en el estado estacionario final se haya retenido parte del fósforo presente al inicio de la experiencia. Lo que indica que este material no retiene el fósforo mediante este tipo de procesos. Al contrario que la zeolita, por la que se observa, como parte del fósforo presente en la disolución inicial es eliminado, quedando retenido en la superficie del material.

6.3. Sistema híbrido de humedales construidos a escala de laboratorio

Es importante destacar, que el empleo de disoluciones artificiales de fósforo, como las empleadas para los ensayos en batch, generan un sistema ideal en el que el fósforo se encuentra aislado, lo contrario que ocurre en las aguas residuales reales, en las que muchas otras especies compiten por la superficie adsorbente. De esa forma, los resultados de las capacidades máximas obtenidas para la zeolita en los ensayos en batch, no son comparables a las que se obtendrían para un sistema de humedales construidos que emplea agua residual real (Cucarella y Renman, 2009). Sin embargo, estos resultados presentan una tendencia que permite predecir el comportamiento de la zeolita bajo diferentes condiciones de operación y compararlo con otros materiales como la grava bajo unas condiciones reales de operación.

6.3.1. Eficiencia en la remoción de fósforo empleando diferentes sustratos

Existen numerosos estudios que empiezan a emplear zeolita como material filtrante en sistemas de tratamiento de aguas residuales, debido a que presenta mejoradas eficiencias de depuración del agua en comparación con otros sustratos como la grava. Attanandana *et al.* (2000), en un sistema de filtros multisuelo (MSL) estima valores de

eficiencias de eliminación de fósforo para una concentración en la alimentación de 3,9-15,1 mg/L empleando zeolita, del 95,6 %, siendo estas eficiencias en el caso de emplear grava no superiores al 90%. Por otro lado, Stefanakis *et al.* (2009), para una entrada con una concentración de fósforo de 8,1 mg/L, utilizando un sistema de filtros, obtiene valores de remoción de este nutriente para la zeolita del 56,8%, mientras que para la grava son cercanos al 20%.

Acorde a estos estudios, como se puede observar en la Figura 18, la eficiencia de eliminación de fósforo en los sistemas de humedales construidos a escala de laboratorio es mayor en la línea que emplea zeolita como material de soporte, alcanzando eficiencias de remoción cercanas al 100%, en comparación con la línea de grava, cuyas eficiencias no superan el 90% y van descendiendo a lo largo del tiempo hasta valores cercanos al 50% en este periodo de aclimatamiento. Más adelante, a lo largo del tiempo, estas eficiencias de eliminación alcanzan un estado estacionario, momento en el que el material alcanza la saturación y no es capaz de retener más fósforo en su superficie. Para el caso de la grava a partir del día 17 de operación la eficiencia ha disminuido alcanzándose el estado estacionario para este material que, según indica Vymazal (2005), permanecerá con valores del 60% de eficiencia para el caso del sistema HFSSV y de 41,1% para el HFSSH.

Atendiendo a la capacidad de la grava para retener fósforo por adsorción en los ensayos en batch, y en relación con el sistema de humedales, se puede identificar que en la línea cuyo medio es la grava, la mayor parte del fósforo presente en la alimentación es empleado por las plantas y microorganismos del medio, y debido a eso tiene lugar la eliminación de este elemento en el sistema. En el caso de la zeolita, parte del fósforo inicial será ocupado de la misma forma por las plantas y microorganismos del medio y otra parte (la diferencia con la línea de grava) será retenida en la zeolita mediante procesos de adsorción.

En la Figura 19, se muestra el comportamiento de los diferentes sistemas que componen la planta a escala de laboratorio. Se observa tanto para la zeolita como para la grava, como el primer humedal de cada línea (HFSSV) es el que se satura más rápido, pues es en el que entra la alimentación. Sin embargo, para el caso de la zeolita tarda más en saturarse, al igual que el segundo humedal de cada línea (HFSSH) que para el caso de la

grava alcanza el nivel máximo de eliminación a partir del día 17, y para el caso de la zeolita permanece constante en niveles de concentración del fósforo a la salida del sistema cercanos a 0 mg/L. Lo que hace esperar que la vida útil de la línea que emplea zeolita como material de soporte sea mucho mayor que la que emplea grava. Sakadevan y Bavor (1998) estiman un valor de 11 años para un humedal construido para el tratamiento de Aguas Residuales Urbanas, empleando zeolita como sustrato, con una capacidad de adsorción de la zeolita de 2,15 mg/g.

6.3.2. Eficiencia en la remoción de DQO empleando diferentes sustratos

En sistemas de humedales construidos, la materia orgánica del medio puede ser adsorbida en la superficie del material y a continuación degradada por los microorganismos existentes en el medio (Attanandana *et al.*, 2000).

Como puede observarse en la Figura 20, los niveles de eficiencia en la eliminación de la DQO permanecen prácticamente constantes a lo largo del tiempo, lo que hace suponer que la materia orgánica, al contrario que el fósforo, no se acumula en el medio y su eliminación se lleva a cabo mediante otros mecanismos que son independientes del medio que se emplee. La degradación de la materia orgánica, la llevan a cabo las bacterias que se encuentran adheridas sobre la superficie del sustrato o en algunos casos suspendidas en el medio. Se puede apreciar, como para el caso de la zeolita, la eficiencia de remoción de materia orgánica es ligeramente superior que para la grava; esto puede explicarse teniendo en cuenta que la zeolita es un material que presenta una porosidad mayor que la grava, por tanto, el área superficial disponible donde se pueden fijar las bacterias es mayor, por lo que habrá una mayor cantidad de comunidades biológicas presentes en el medio que demandan esta materia orgánica para su supervivencia.

7. CONCLUSIONES

7.1. Capacidad máxima de adsorción de la zeolita

- El valor del Índice de Retención de Fósforo (IRP) de la zeolita empleada es alto (>200), lo que indica la elevada capacidad buffer de este material para ser empleado como fertilizante tras ser saturado con fósforo.

7.2. Operación de reactores batch

7.2.1. Cinéticas de adsorción

- Al disminuir el tamaño de partícula, se alcanza antes el estado estacionario, aumenta la capacidad de adsorción del material (mg P/g zeolita), y mejora la eficiencia de remoción del fósforo presente en la disolución.
- Cuando la concentración inicial de fósforo aumenta, la capacidad de adsorción del mismo sobre la superficie de la zeolita lo hace también, sin embargo la eficiencia de remoción en el estado estacionario disminuye.
- La capacidad de adsorción de fósforo sobre la superficie de la zeolita, así como la eficiencia de eliminación del mismo, y el coeficiente de distribución K_D , aumentan con la cantidad de adsorbente presente en la muestra, debido a que hay una mayor área disponible donde puede quedar retenido el sorbato.

7.2.2. Isotermas de adsorción

- Valores obtenidos de los parámetros de Langmuir y Freundlich evidenciaron que, mejoras en el proceso de adsorción se obtienen, disminuyendo el tamaño de partícula y aumentando la cantidad de zeolita en las muestras, lo que se sintetiza en un aumento de la cantidad de área disponible donde se puede llevar a cabo el proceso de adsorción.

7.3. Sistema híbrido de humedales construidos a escala de laboratorio

- La capacidad de la zeolita para retener fósforo mediante adsorción sobre su superficie, es mayor que la de la grava, alcanzando eficiencias de eliminación cercanas al 100%. Mientras que para el caso de la grava, esta se satura rápidamente, alcanzando el estado estacionario en la remoción de fósforo con eficiencias entre un 40-60%.
- Durante el periodo de muestreo de los sistemas de humedales construidos, se evidencia una eliminación de materia orgánica cercana al 100%, sin embargo no se aprecia una diferencia entre los sistemas que operan con grava y los que lo hacen con zeolita

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos en batch, y de los sistemas construidos a escala de laboratorio, se acepta la hipótesis planteada en el trabajo.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Adam, K.; Sövic, A.; Krogstad, T. y Heistad, A. (2007). Phosphorus removal by the filter materials light-weight aggregates and shell-sand – A review of processes and experimental set-ups for improved design of filter systems for wastewater treatment. *Vatten* **63**, 245-257.
- Afif Khouri, E. (2005). Dinámica del fósforo en suelos cálcicos de áreas mediterráneas: trabajo experimental. Universidad de Oviedo, Asturias, 91 pp.
- Agyei, N.M.; Strydom, C.A. y Potgieter, J.H. (2002). The removal of phosphate ions from aqueous solution by fly ash, slag, ordinary Portland cement and related blends. *Cement Concrete Res.* **32**, 1889-1897.
- Arias, C.A.; Del Bubba, M. y Brix, H. (2001). Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed bed reed. *Water Res.* **35** (5) 1159-1168.
- Arias, C.A. y Brix, H. (2003). Humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales. Revista Ciencia e Ingeniería Neogranadina Julio nº 13. Universidad Militar de Nueva Granada.
- Arias, C.A. y Brix, H. (2004). Phosphorus removal in constructed wetlands: Can suitable alternative media be identified?. Proceedings of the 9th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control, Avignon, France, 26-30th September 2004. Pp 655-661.
- Asano, T. (2007). Water reuse: issues, Technologies and applications. Ed. McGraw-Hill, New York, 1570 pp.

- Attanandana, T.; Luanmanee, S.; Saitthiti, B.; Panichajakul, C. y Wakatsuki, T. (2001). A comparative study of zeolite with other materials as the components of the multi-soil-layering system for wastewater treatment. Proceedings of the Symposium on Managing water and waste in the new millenium. Johannesburg, South Africa. 23-26 May, 2000.
- Báez, J. (2004). Ingeniería Ambiental. Sistema de recolección y evaluación de aguas residuales y pluviales. Ed. Universidad del Norte, Colombia, 268 pp.
- Barrow, N.J. (1978). The description of phosphate adsorption curves. *J. Soil Sci.* **29** (4) 447-462.
- Balairón, L. (2000). Gestión de recursos hídricos. Cataluña, Ed. UPC.
- Beacham, A.M.; Seviour, R.J.; Lindrea, K.C. y Livingston, I. (1990). Genospecies diversity of acinetobacter isolates obtained from a biological nutrient removal pilot plant of a modified uct configuration. *Water Res.* **24** (1) 23-29.
- Brix, H. (1997). Do macrophytes play a role in constructed treatment wetlands?. *Water Sci. Technol.* **35**, 11-17. IWA Publishing.
- Brix, H.; Arias, C.A. y Bubba, M. (2001). Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands. *Water Sci. Technol.* **44** (11-12) 47-54.
- Bolan, N.S.; Mowatt, C.; Adriano, D.C. y Blennerhasset, J.D. (2003). Removal of ammonium ions from fellmongery effluent by zeolite. *Comm. Soil Sci.Plant Anal.* **34**, 1861-1872.
- Boschetti, N.G.; Quintero, C.E. y Benavidez, R.A. (1998). Caracterização do fator capacidade de fósforo em solos de Entre Rios, Argentina. *R. Bras. Ci. Solo.* **22**, 95-99.

- Bolland, M.D.; Gilkes, R.J.; Brennan, R.F. y Allen, D.G. (1996). Comparison of seven phosphorus sorption indices. *Aus. J. Soil Res.* **34**, 81-89.
- CATC (Clean Air Technology Center) (1999). Zeolita, un adsorbente versátil de contaminantes del aire. EPA-456/F-99-003.
- Chen, J.; Kong, H.; Wu, D.; Hu, Z.; Wang, Z. Y Wang, Y. (2006) Removal of phosphate from aqueous solution by zeolite syntetized from fly ash. *J. Colloid Interf. Sci.* **300**, 491-497.
- Cheremisinoff, N.P. (1996). *Biotechnology for Waste and Wastewater Treatment*. Ed. Noyes Publications, New Jersey, 231 pp.
- Coulson, J.M. y Richardson, J.F. (2002). *Chemical Engineering*. **5**, Ed. B-H, Woburn, 1229 pp.
- Cucarella, V. (2007a). How to estimate the lifetime of a filter system using sorbents for phosphorus removal from wastewater?. Literature review course, KTH, Stockholm, March 2007.
- Cucarella, V. (2007b). Phosphorus recycling from wastewater to agriculture using reactive filter media. *KTH Architecture and the Built Enviroment*. Mayo 2007.
- Cucarella, V. (2009). Recycling filter substrates used for phosphorus removal from wastewater as soil amendments. *KTH Architecture and the Built Enviroment*. Marzo 2009.
- Cucarella, V. y Renman, G. (2009). Phosphorus sorption capacity of filter materials used for one-site wastewater treatment determined in batch experiments - A comparative study. *J. Environ. Qual.* **38**, 381-392.

- Deutsch, W.J. (1997). Groundwater geochemistry: fundamentals and applications to contamination. Ed. CRC Press, Boca Ratón, 221 pp.
- Drizo, A.; Frost, C.A.; Grace, J. y Smith, K.A. (1999). Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems. *Water Res.* **33** (17) 3595-3602.
- Ferguson, A. (1968). A Nonmyopic Approach to the Problem of Excess Algal Growths. *Environ. Sci. Technol.* **2** (3) 188-193 pp.
- Ganrot, Z.; Dave, G. y Nilson, E. (2007). Recovery of N and P from human urine by freezing, struvite precipitation and adsorption to zeolite and active carbon. *Bioresour. Technol.* **98**, 3112-3121.
- Glynn, J. y Heinke, G.W. (1999). Ingeniería Ambiental. Ed. Prentice Hall, México, 697 pp.
- Grubb, D.G.; Guimaraes, M.S. y Valencia, R. (2000). Phosphate immobilization using an acid type F fly ash. *J. Hazard. Mater.* **76** (1-2) 217-236.
- Henry, J.G. y Heinke, G.W. (1999). Ingeniería Ambiental. Ed. Prentice Hall, Mexico, 800 pp.
- Henze, M.; Harremoës, P.; La Cour Jansen, J. y Arvin, E. (2002). Wastewater Treatment, Biological and Chemical Processes. Ed. Springer, New York, 430 pp.
- Hernández, M.A.; Rojas, F.; Corona, L.; Lara, V.H.; Portillo, R.; Salgado, M.A. y Petranoskii, V. (2005). Evaluación de la porosidad de zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorción. *Rev. Int. Contam. Ambient.* **21** (2) 71-81.

- Hrenović, J., Orhan, Y., Buyukongor, H., Tibljaš, D. (2001): Phosphorus removal from wastewater in upgraded activated sludge system with natural zeolite addition. In A. Galerneau, F. Di Renzo, F. Fajula and J. Vadrine eds., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **135**, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 5232-5236.
- Huang, H.; Xiao, X.; Yan, B. y Yang, L. (2010). Ammonium removal from aqueous solutions by using natural chinese (Chende) zeolite as adsorbent. *J. Hazard. Mater.* **175**, 247-252.
- Kadlec, R.H. y Wallace, S.D. (2009). Treatment wetlands. 2, Ed. CRC Press, Boca Raton, 1016 pp.
- Kadlec, R.H. y Knight, R. (1996). Treatment wetlands. Ed. Lewis Publishers, Boca Raton, 893 pp.
- Karapinar, N. (2009). Application of natural zeolite for phosphorus and ammonium removal from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* **179** (2-3) 1186-1191.
- Langmuir, A. (1919). A new adsorption isotherm. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1360.
- Lei, L.; Li, X. Y Zhang, X. (2008). Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural chinese zeolite. *Sep. Purif. Technol.* **58**, 350-366.
- Liu, Y., Moy, B. and Tay, J. (2007). COD removal and nitrification of low strength domestic wastewater in aerobic granular sludge sequencing batch reactors. *Enzyme Microb. Technol.* **42** (1), 23-28.
- Masters, G. M. (1998). Introduction to Environmental Engineering and Science. Ed. Prentice Hall, New Jersey, 651 pp.

- McCarty, P.L.; Sawyer, C.N. y Parkin, G.F. (2001). Química para ingeniería ambiental. 3, Ed. McGraw-Hill, Bogotá, 713 pp.
- McKay, G. (1996). Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewater. CRC Press, Boca Ratón, 186 pp.
- Metcalf y Eddy (1995). Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización. 3, Ed. McGraw-Hill, Mexico, 751 pp.
- Morse, G.K.; Brett, S.W.; Guy, J.A. y Lester, J.N. (1998). Review: phosphorus removal and recovery Technologies. *Sci. Total Environ.* **212** (1) 69-81.
- Nair, P.S.; Logan, T.J.; Sharpley, A.N.; Sommers, L.E.; Tabatabai, M.A. y Yuan, T.L. (1984). Interlaboratory comparison of a standardized phosphorus adsorption procedure. *J. Environ. Qual.* **13**, 591-595.
- Namasivayam, C. y Sangeetha, D. (2004). Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. *J. Colloid Interface Sci.* **280**, 359-365.
- Oliveira, S.C.; Von Sperling, M. (2008). Reliability analysis of wastewater treatment plants. *Water Res.* **42** (4-5), 1182-1194.
- Orozco, C.; Perez, A.; Gonzalez, M.N.; Rodríguez, F.J. y Alfayate, J.M. (2003). Contaminación Ambiental. Una visión desde la química. Ed. Thomson, España, 682 pp.
- Patterson, R.A. (2001). Phosphorus Sorption for On-site Wastewater Assessments. Conference On-site '01. Advancing On-site Wastewater Systems 25-27th September 2001. University of New England, Armidale.
- Peñuela, G. y Morató, J. (2009). Manual de tecnologías sostenibles en tratamiento de aguas. Ed. TECSPAR, Medellín, 113 pp.

- Pickering, H.W.; Menzies, N.W. y Hunter, M.N. (2002). Zeolite/rock phosphate—a novel slow release. *Sci. Hort.* **94**, 333-343.
- Plaza de los Reyes, C. y Vidal, G. (2007). Humedales construidos: Una alternativa a considerar para el tratamiento de aguas residuales. Red ALFA TECSPAR. Manual de tecnologías sostenibles en tratamiento de aguas.
- Quintero, C.E.; Boschetti, N.G. y Benavides, R.A. (1996). Estimación de la capacidad máxima de adsorción de fosfatos en suelos de Entre Rios (Argentina). *Ciencia del suelo (AACS)* **14**, 79-82.
- Quintero, C.E.; Boschetti, N.G. y Benavidez, R.A. (1999). Phosphorus retention in some soils of the Argentinean Mesopotamia. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **30**, 1449-1461.
- Quintero, C.E. (2002). Dosificación del fósforo según tipos de suelo. *Informaciones Agronómicas del Cono Sur*, nº 16 (dic. 2002). XVIII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, Abril 2002.
- Ramalho, R.S. (1983). Tratamiento de aguas residuales. Ed. Reverté, Barcelona, 705 pp.
- Sakadevan, K. y Bavor, H. (1998). Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolites to be used as substrates in constructed wetland systems. *Water Res.* **32** (2) 393-399.
- Saltalı, K.; Sarı, A. y Aydın, M. (2007). Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality. *J. Hazard. Mater.* **141**, 258-263.

- Seo, D.C.; Cho, J.S.; Lee, H.J. y Heo, J.S. (2005). Phosphorus retention capacity of filter media for estimating the longevity of constructed wetlands. *Water Res.* **39**, 2445-2457.
- Søvik, A.K. y Kløve, B. (2005). Phosphorus retention processes in shell sand filter Systems treating municipal wastewater. *Ecol. Eng.* **25** (2) 168-182.
- Stefanakis, A.I.; Akratos, C.S.; Gikas, G.D. y Tsihrintzis, V.A. (2009). Effluent quality improvement of two pilot-scale, horizontal subsurface flow constructed wetlands using natural zeolite (clinoptilolite). *Microporous Mesoporous Mater.* **124**, 131-143.
- Stumm, W. y Morgan, J.J. (1996). *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural Waters.* **3**, Ed. Wiley-Interscience, New York, 1040 pp.
- Sundaravadivel, M. y Vigneswaran, S. (2001). Constructed wetlands for wastewater treatment. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* **31** (4), 351-409.
- Tunçsiper, B. (2009). Nitrogen removal in a combined vertical and horizontal subsurface-flow constructed wetland system. *Desalination.* **247**, 466-475.
- UNESCO (2009). *The 3rd United Nations World Water Development Report: Water in a Changing World (WWDR3).* Turkey.
- Valsami-Jones, E. (2004). *Phosphorus in Enviromental Technology: Principles and Applications.* IWA Publishing, London, 656 pp.
- Vymazal, J.; Brix, H.; Cooper, P.F.; Green, M.B. y Haberl, R. (1998). *Constructed wetlands for wastewater treatment in Europe.* Ed. Backhuys Publishers, Netherlands, 366 pp.
- Vymazal, J. (2005). Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetlands systems for wastewater treatment. *Ecol. Eng.* **25**, 478-490.

- Vymazal, J. (2007). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Sci. Total Environ.* **380**, 48-65.
- Wang, S. y Peng, Y. (2009). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* **156** (1) 11-24.
- Wen, D.; Ho, Y. y Tang, X. (2006). Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite. *J. Hazard. Mater.* **133**, 252-256.
- Widiastuti, N.; Wu, H.; Ang, M. y Zhang, D. (2008). The potential application of natural zeolite for greywater treatment. *Desalination.* **218** 271-280.
- Wu, D.; Zhang, B.; Li, C.; Zahng, Z. y Kong, H. (2006). Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from fly ash as influenced by salt treatment. *J. Colloid Interf. Sci.* **304**, 300-306.
- Zeolita natural. <http://www.zeolitanatural.com/>.