

Comportamiento de un humedal subsuperficial en la depuración de aguas oleosas. Cinética de remoción de DQO

Subsurface wetland performance in the purification of oily waters. Kinetics of DQO removal

MSc. Yaribey Mayusca González Roche, Dra.C. Maira María Pérez Villar, DraC. Pastora de la C. Martínez Nodal, Lic. Julio César Pedrozo Alfonso

mariapv@uclv.edu.cu

Centro de Estudio de Química Aplicada. Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Villa Clara, Cuba

Recibido: 17 de febrero de 2019

Aprobado: 13 de mayo de 2019

Resumen

En el presente trabajo se evaluó la remoción de materia orgánica y grasas, aceites e hidrocarburos en las aguas residuales oleosas de la Central Eléctrica fuel oil Santa Clara Industrial "Los Alevines", mediante un humedal subsuperficial experimental. Primeramente se realizó la caracterización de las aguas residuales efluentes del tratamiento primario, instalado actualmente en la entidad, comprobándose que no cumplen con la Norma Cubana de Vertimiento NC:27/2012. Se realizó el montaje del sistema experimental que consistió en una columna rellena con bagazo de caña, evaluada anteriormente, como tratamiento secundario y el humedal subsuperficial como tratamiento terciario, obteniéndose una eficiencia de remoción en el humedal de 68% para la DQO y superior a 35 % para las grasas, aceites e hidrocarburos. Se realizó además el estudio cinético de la remoción de la DQO en el humedal experimental, obteniéndose un mejor ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de primer orden con una constante cinética de 2,002 d⁻¹.

Palabras clave: humedales subsuperficiales, aguas oleosas, *Cyperus Alternifolius*.

Abstract

In the present research, the removal of organic matter and fats, oils and hydrocarbons in the oil wastewater effluent of plant for generating electric power "Santa Clara Industrial Los Alevines" was evaluated by means of an experimental subsurface wetland. The first step was to characterize the effluent wastewater from the primary treatment, currently installed in the entity, proving that they do not conform with the Cuban Dumping Standard NC:27/2012. The experimental system was assembled consisting of a column filled with sugarcane bagasse, previously evaluated, as secondary treatment and the subsurface wetland as tertiary treatment, obtaining a removal efficiency in the wetland of 68 % for COD and over 35 % for fats, oils and hydrocarbons. A kinetic study of the removal of COD in the experimental wetland was also carried out, obtaining a better adjustment of the experimental data to the first-order kinetic model with a kinetic constant of 2,002 d⁻¹.

Keywords: subsurface wetlands, oily waters, *Cyperus Alternifolius*

Introducción

La disposición a los cuerpos de aguas naturales de residuales líquidos con alto contenido de hidrocarburos es una fuente de contaminación que ocasiona efectos adversos al ambiente. La mayor parte de la contaminación por estos residuos líquidos proviene de fuentes terrestres como aguas residuales industriales, derrames de petróleo, así como por el arrastre de hidrocarburos, motivado por las lluvias a través de los sistemas de alcantarillado y drenaje fluvial de las ciudades. Con el crecimiento de la población mundial y el desarrollo humano ha aumentado considerablemente el consumo de combustible fósil, en específico el petróleo. Uno de los elementos contaminantes que genera dicho consumo es la generación y vertido de aguas oleosas, contribuyendo a la contaminación de los cuerpos de agua con efectos adversos al ambiente.

Para Cuba es fundamental que todo el proceso vinculado con la generación y el consumo de energía eléctrica se realice de forma eficiente, al no poseer grandes recursos económicos y naturales. Las Centrales Eléctricas que funcionan con Fuel o Diesel, tienen como función suministrar energía al sistema electroenergético en caso de emergencia o en horario de pico eléctrico. En estas unidades se generan aguas oleosas con gran contenido de grasas, aceites e hidrocarburos producto del proceso de centrifugación o lavado del combustible, estos son considerados residuos tóxicos, los cuales deben ser tratados de forma adecuada y segura para evitar posibles daños al suelo, las aguas superficiales, subsuperficiales y a la población en general. En dichas centrales eléctricas por lo general, se encuentra implementado un tratamiento primario basado en sistemas de sedimentación y trampas de grasas que no logra el cumplimiento con la legislación ambiental para el vertido a los cuerpos de agua.

Los métodos tradicionales desarrollados para el tratamiento secundario o terciario de estos efluentes han sido ampliamente estudiados, encontrándose como principal desventajas la baja eficiencia, el alto costo de operación, insumos y requerimientos, obligando al hombre a encontrar nuevas soluciones [1]. Entre las soluciones más atractivas se encuentran tratamientos que simulan condiciones y fenómenos que ocurren espontáneamente en la naturaleza. Los humedales subsuperficiales actúan como filtros, proporcionando mecanismos de retención a sustancias tóxicas para el medio ambiente, dichos sistemas poseen gran capacidad para la remoción de hidrocarburos a pesar de que estos compuestos son de difícil remoción en fuentes hídricas y presentan un alto grado de complejidad [2]. Los sistemas naturales de tratamiento producen efluentes con

reducción efectiva de materia orgánica, retienen y eliminan sustancias tóxicas para el medio ambiente; además de su bajo costo de operación, mantenimiento y bajo requerimiento de personal altamente capacitado [3,4].

En estudios realizados por González y colaboradores [5], fue comprobada la efectividad de los humedales subsuperficiales como tratamiento secundario para la depuración de la materia orgánica presente en los efluentes vertidos de las centrales eléctricas. Por lo que la implementación de estos sistemas de depuración puede constituir una alternativa para la obtención de efluentes menos contaminados. Teniendo en cuenta que las condiciones cubanas son propicias para el buen funcionamiento de los humedales subsuperficiales, por la elevada actividad bacteriana y productividad biológica, el presente trabajo tiene como objetivo, evaluar el comportamiento de un humedal subsuperficial horizontal como tratamiento terciario de aguas oleosas y determinar la cinética de remoción de DQO.

Materiales y métodos

El sistema experimental está constituido por un tanque estabilizado como tratamiento primario, una columna de lecho fijo rellena con bagazo de caña natural (BN), como tratamiento secundario, evaluada y diseñada por Martínez y colaboradores [6], con un diámetro interior de (D) 0,05 m y una altura (H) 0,6 m. La longitud de la cama de bagazo de caña natural como biosorbente (L0) es de 0,59 m y el diámetro de partículas (dP) 1-2 mm. Finalmente como tratamiento terciario un humedal subsuperficial horizontal de 0,45 m de largo, 0,2 m de profundidad, logrando así una mejor oxigenación de los sistemas menos profundos [7,8] (figura 1), siendo el humedal el órgano de tratamiento a evaluar en la presente investigación.

Al sistema experimental se le aplicó un flujo continuo de 400 mL/h, el cual fue determinado mediante la ecuación cinética de primer orden para la remoción de DQO, bajo un régimen de flujo de pistón (ecuación 1) [8,9].

$$Q = (A_s * k * y * \eta) / \ln(C_o / C_e) \quad (1)$$

donde:

Área Superficial (A_s): 0,15 m², calculada por las dimensiones del humedal experimental.

Porosidad (η): 0,35 Según García y Corzo [10].

Profundidad (y): 0,2 m

Concentración de DQO afluente (C_0): 165 mg/L

Concentración de DQO efluente (C_e): 70 mg/L, de acuerdo con el (Límite Máximo Permissible Promedio) LMPP de (NC 27: 2012) [11].

Constante cinética (k): Se asume el valor reportado por Reed, [9] para humedales subsuperficiales que es $0,85 \text{ d}^{-1}$.

Se utilizó grava de 10-15 mm como medio poroso y la planta emergente *Cyperus Alternifolius*, a partir de las altas eficiencias de remoción de los principales contaminantes, reportados por González y colaboradores; Martínez y colaboradores [5-6], en el tratamiento de aguas oleosas en humedales de flujo subsuperficial bajo estas condiciones.

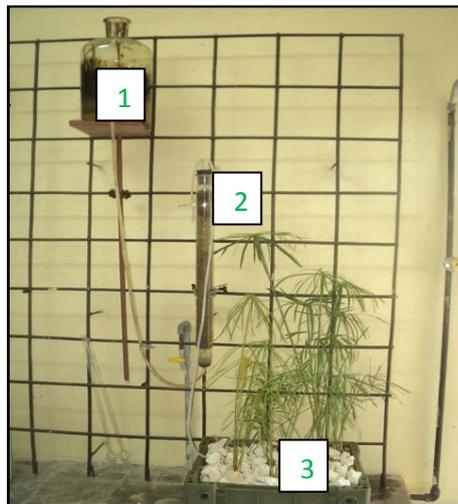


Fig. 1 Sistema experimental utilizado, compuesto por tanque estabilizador (1), columna de absorción (2) y humedal construido (3)

Método analítico

El agua residual afluente al sistema de tratamiento estuvo compuesta por el agua oleosa drenada del tanque de lodo de la Central Eléctrica fuel oil Santa Clara Industrial “Los Alevines”. A dicha agua residual afluente y efluente del humedal se le determinaron los parámetros: pH, color verdadero (CV), grasa, aceites (G,A) e hidrocarburo (HC), demanda química de oxígeno (DQO) y sólidos totales (ST). Estos parámetros se determinaron de acuerdo al Standard Methods [12] (tabla 1). El muestreo se realizó

sobre la base del criterio de toma de muestras puntuales, según Instituto Nacional de Recursos Hidráulicos [13].

Tabla 1. Parámetros y métodos analíticos empleados

Parámetros	Unidades	Métodos Empleados
Potencial hidrógeno	U de pH	Método electrométrico
Color verdadero	mg/L. Pt	Método escala Platino-Cobalto
Sólidos totales	mg/L	Método gravimétrico
Demanda química de oxígeno	mg O ₂ /L	Método del dicromato. Reflujo abierto
Grasas, aceites e hidrocarburos	mg/L	Partición gravimétrica con n-hexano

Se utilizó el software statgraphics centurión XV.II para el análisis estadístico de los resultados.

Experimento cinético

El estudio cinético de remoción de materia orgánica se realizó evaluando la disminución de la concentración de DQO a diferentes tiempos de retención del agua residual en el humedal. El experimento se llevó a cabo con un flujo discontinuo, pasando el agua residual desde un tanque estabilizador colocado a un nivel superior hacia la columna de adsorción de bagazo de caña a un nivel inferior al tanque y después hacia el humedal subsuperficial, tomando muestras del agua residual afluente (C_0) y efluente (C_e) cada 0,1; 1; 3; 6; 8; 10 y 12 horas respectivamente, fueron realizadas 3 réplicas de estos experimentos.

El porcentaje de degradación de los principales contaminantes se calculó según la ecuación 2.

$$\% \text{ remoción} = (C_0 - C_e) * 100 / C_0 \quad (2)$$

Se realizó el ajuste de los datos determinados experimentalmente a los siguientes modelos cinéticos:

Modelo de primer orden: es el modelo más utilizado para estimar la remoción de los contaminantes en estos sistemas [8,9].

$$\ln \frac{C_0}{C_e} = -k * t \quad (3)$$

Modelo de orden cero: se reporta principalmente para altas concentraciones de los contaminantes en el agua residual.

$$C_0 - C_e = k * t \quad (4)$$

Modelo de saturación o Monod: según diferentes autores [16,18] puede explicar el comportamiento cinético de primer orden para bajas concentraciones y de cero orden para altas concentraciones.

$$\frac{1}{t} \ln C_0 / C_e = \frac{k}{K} - \frac{1}{K} \left(\frac{C_0 - C_e}{t} \right) \quad (5)$$

Modelo de segundo orden, [18]

$$\frac{1}{C_e} - \frac{1}{C_0} = k * t \quad (6)$$

Resultados y discusión

Evaluación del comportamiento del sistema

Los valores de los parámetros determinados al agua residual oleosa afluyente se observan en la tabla 2, tanto la Demanda Química de Oxígeno, como las grasas, aceites e hidrocarburos se encuentran por encima del Límite Máximo Permissible Promedio para el cuerpo receptor B (Ríos y embalses) según (NC 27: 2012) [11].

Tabla 2. Valores medios analizados al afluyente y LMPP

Parámetros	Unidades	Valores medios	LMPP NC 27:2012
Potencial hidrógeno	U de pH	7,6 ± 0,2	6-9
Color verdadero	mg/L. Pt	100,0 ± 5,3	-
Sólidos totales	mg/L	102,0 ± 12,5	-
Demanda química de oxígeno	mg O ₂ /L	165,1 ± 9,8	90
Grasas, aceites e hidrocarburos	mg/L	77,0 ± 7,6	10

La figura 2 muestra el comportamiento del sistema en la remoción del parámetro DQO durante las primeras 4 semanas de funcionamiento, observándose la estabilización de los valores a partir de la segunda semana de funcionamiento con un 80 % de remoción de DQO. En cuanto a las grasas, aceites e hidrocarburos se obtuvo una disminución significativa de 77 mg/L a menos de 10 mg/L que es el límite de detección del método analítico empleado.

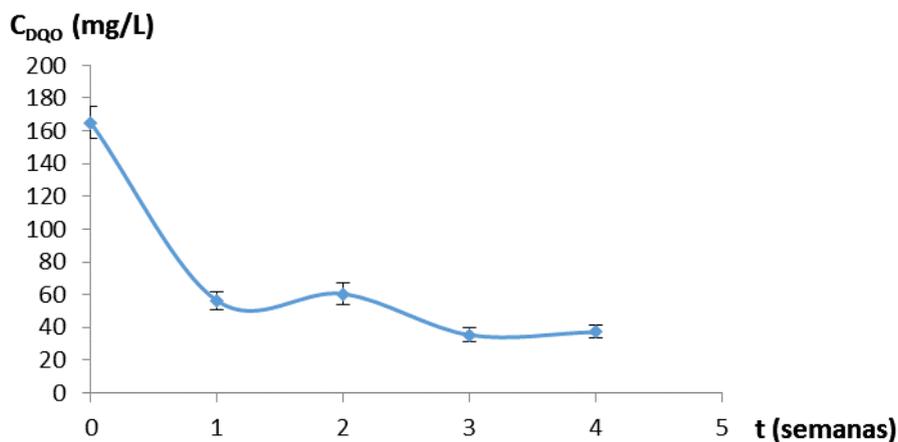


Fig. 2. Comportamiento de la remoción de la DQO

Los valores de los parámetros determinados del efluente del humedal subsuperficial horizontal a las 4 semanas de funcionamiento y los porcentajes de remoción obtenidos se observan en la tabla 3. Estos resultados son similares a los obtenidos por González y colaboradores; Martínez y colaboradores [5,6] evidenciando la eficiencia en la remoción de los contaminantes en el sistema de tratamiento evaluado.

Los resultados obtenidos en la depuración de los contaminantes se atribuyen a los procesos físicos, químicos y biológicos que se efectúan en el ambiente natural, entre estos procesos se encuentran la filtración, la sedimentación, la adsorción a las partículas del medio, la asimilación por las plantas y la transformación microbiana, que juegan un papel fundamental en estos sistemas de tratamiento.

Tabla 3. Valores medios analizados al afluente y efluente a las cuatro semanas de funcionamiento

Parámetros	Unidad	Afluente	Efluente	% R
Potencial de hidrógeno	u de pH	7,6 ± 0,2	7,3 ± 0,1	-
Color verdadero	mg/L. Pt	100,0 ± 5,3	20,0 ± 0,9	80
Sólidos totales	mg/L	102,0 ± 12,5	34,5 ± 3,2	67
Demanda química de oxígeno	mg O ₂ /L	165,1 ± 9,8	37,2 ± 3,9	77
Grasas y aceites	mg/L	77,0 ± 7,6	< 10	>87

Previo al estudio cinético se aplicó un flujo continuo de 400 mL/h al sistema de tratamiento, caracterizándose el agua residual efluente de la columna y del humedal. En la tabla 4 se muestran los valores promedios y la desviación estándar de la DQO y grasas aceites e hidrocarburos en el agua residual efluente del sistema de tratamiento

secundario y terciario. Con el sistema de tratamiento experimental se logra la reducción de la DQO (68 % de remoción) y las grasas aceites e hidrocarburos (>35 % de remoción), pudiendo lograrse una mayor reducción de la concentración de estos parámetros si se incrementa el tiempo de retención del agua residual en el humedal y se logra una mayor estabilización del mismo, ya que como reportan diferentes autores, [9, 14,15] el principal mecanismo de remoción de estos contaminantes en el humedal es biológico.

Tabla 4. Caracterización del agua residual efluente de la columna y del humedal

Parámetros	Unidad	EfluenteCol umna	EfluenteHu medal	NC 27:2012 LMPP
Demandaquímica de oxígeno	mgO ₂ /L	115,5± 10,6	90,0± 1,4	90
Grasas, aceites e hidrocarburos	mg/L	15,5± 2,3	<10	10
Hidrocarburos totales	mg/L	< 10	<10	0

Cinética de remoción de la DQO en el humedal

Los valores medios y la desviación estándar de los datos experimentales obtenidos para el estudio cinético de la remoción de materia orgánica en el humedal se muestran en la tabla 5. Se observa una disminución de la concentración de DQO con el incremento del tiempo de retención del agua residual en el humedal. El análisis realizado al agua residual efluente instantáneamente (tiempo 0,1) mostró la importancia del tiempo de retención de la misma en el lecho del humedal para lograr la remoción de los contaminantes, ya que la disminución de la DQO obtenida en el agua residual efluente con un tiempo de retención de 0,1 h no es significativa comparada con la obtenida a partir de las 6 h de tiempo de retención.

Tabla 5. Valores medios y desviación estándar

Tiempo(h)	C(DQO)mg/L	Desviación Estándar
0	115,5	10,6
0,1	102,1	17,5
1	86,7	25,1
3	74,2	10,1
6	54,9	6,5
8	43,5	12,3
10	40,2	14,1
12	36,3	3,8

La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación para los modelos cinéticos evaluados se muestran en la tabla 6, observándose un mejor ajuste para el modelo de primer orden.

Tabla 6. Modelo cinético

Modelo cinético	DQO
<i>Cero orden</i>	$y = 5,704\ 4\ x + 4,746\ 9$ $R^2=0,883\ 3$
<i>Primer orden</i>	$y = 0,083\ 6\ x - 0,104\ 5$ $R^2=0,970\ 8$
<i>Segundo orden</i>	$y = 0,001\ 6\ x + 0,009\ 2$ $R^2=0,929\ 1$
<i>Saturación</i>	$y = 0,009x + 0,035\ 4$ $R^2=0,938\ 3$

La constante obtenida para la remoción de materia orgánica con el modelo cinético de primer orden fue de $2,002d^{-1}$. Esta constante se encuentra dentro de los valores de $0,3-6,11d^{-1}$ reportados por Kadlec and Knight [8], observándose un amplio rango en los valores reportados para estas constantes, determinado fundamentalmente por el tipo de humedal, las condiciones de operación y el clima imperante en cada zona. Pérez y colaboradores [18] obtuvieron valores de constantes de primer orden ligeramente superiores ($3,64\ d^{-1}$) para humedales subsuperficiales verticales y aguas residuales domésticas, en las condiciones climáticas cubanas.

Conclusiones

*El sistema de tratamiento de las aguas residuales oleosas de la Central Eléctrica fuel oil Santa Clara Industrial “Los Alevines”, implementado actualmente, no logra el cumplimiento de la norma cubana de vertimiento. La remoción de la materia orgánica mediante un humedal subsuperficial horizontal experimental plantado con *Cyperus Alternifolius* mostró elevada eficiencia de remoción de los contaminantes, ajustándose al modelo cinético de primer orden. Se logra la mayor disminución de DQO (36 mg/l) en el humedal como tratamiento terciario a partir de las 12 horas de tiempo de retención del agua residual.*

Referencia bibliográfica

1. SHON, H. K.; VIGNESWARAN, S.; NGO, H. H.; JOHNSTON, A.; KIM, S.; CHO, J. Performance of Flocculation and Adsorption Pretreatments to

- Ultrafiltration of Biologically Treated Sewage Effluent: the Effect of Seasonal Variations. *Separation Science and Technology*, 2006, **41** (16) 3585-3596. ISSN: 1520-5754
2. FRERS C. “El Uso de Plantas Acuáticas para el Tratamiento de Aguas Residuales. La Gestión del Agua”. *Observatorio Medioambiental*.2008, **11**, 301–305.ISSN 1139-1987
 3. KHAZALEH, M.; GOPALAN, B. “Constructed Wetland for Wastewater Treatment”. *Journal of Modern Science and Technology*, 2018, **6**(1) 78-86. ISSN: 2201-6686.
 4. WU, S.; KUSCHK, P.; VYMAZAL, J.; DONG, R. “Development of constructed wetlands in performance intensifications for wastewater treatment: A nitrogen and organic matter targeted review”. *Water Research*. 2014, **57**, 40-55. ISSN 0043-1354
 5. GONZÁLEZ, Y. M.; PÉREZ, M; MARTÍNEZ, P.; DÍAZ, Y. “Humedales subsuperficiales horizontales en la depuración de aguas oleosas. Cinética de remoción de DQO”. *Afinidad*, 2016 **73** (573) 50-54. ISSN 0001-9704.
 6. MARTÍNEZ, P.; ROSA, E.; RODRÍGUEZ, I.; LEIVA, J.; PÉREZ, M. “Minimización del impacto ambiental de las aguas oleosas mediante columna rellena con bagazo de caña de azúcar”. *Centro Azúcar*, 2016**43** (1): 61-69. ISSN: 0253-5777.
 7. MOLLE, P., LIENARD, A., GRASMICK, A., IWEMA, A. “Effect of freeds and feeding operations on hydraulic behavior of vertical flow constructed wetlands under hydraulic overloads”. *Water Research*, 2006 **4** 606–612. ISBN 0043-1354.
 8. KADLEC, R. H.; KNIGHT, R., Treatment wetlands. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida. 1996. ISBN 978-3-540-03431.
 9. REED, S. C., “Natural Systems for waste management and treatment”, 2da edición Mcgraw Hill. New York, 1995. ISBN 0070609829.
 10. GARCÍA SERRANO, J. & CORZO HERNÁNDEZ, A. “Depuración con humedales construidos. Guía práctica de diseño, construcción y explotación de sistemas de humedales de flujo subsuperficial”. 2008. Disponible en. <http://hdl.handle.net/2117/2474> Consultado 21 de marzo de 2018

11. ONN. “Vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado”. Especificaciones. Norma Cubana, NC: 27/2012. Cuba. 2012.
12. APHA, AWWA & WEF. “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 21st edn, Washington, DC. 2000. ISBN 10: 0875530478
13. INRH Instituto Nacional de Recursos Hidráulicos. Procedimiento para la aplicación de la norma NC 27. 2004.
14. MITCHELL, C. & MCNEVIS, D. “Alternative analysis of BOD removal in subsurface flow constructed wetlands employing Monod kinetics”. *Water Research*, 2001**35**(5), 1295-1303. ISSN: 0043-1354
15. VYMAZAL, J. Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: A review. *Ecological Engineering*. 2014, **73**, 724-751. ISSN 0925-8574
16. SAEED, T.; SUN, G. Z., A. “Comparative study on the removal of nutrients and organic matter in wetland reactors employing organic media”. *Chemical Engineering Journal*, 2011 **171** (2) 439-47. ISSN: 1385-8947
17. SIKDAR, A. *Quantification of complex phosphorus removal reactions occurring within wetlands filtration treatment systems, Ontario, Canadá*: Doctor of philosophy thesis, Department of Civil Engineering, Queen's University, Kingston, 2007.
18. PÉREZ, M. M; BOSSENS, J; ROSA E AND TACK. F. M. G., *Phosphorus retention capacity in red ferralitic soil*. *Water Science & Technology*, 2014 **70** (9), 1561-1568. ISSN, 0273-1223.