

AR

J. Llorca Pórcel,
R. Tortaja, I. Valor
Labaqua, S.A.

A. Lahora
ESAMUR

TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES



Control de la contaminación en distintas etapas de una EDAR Mediante un dispositivo de muestreo en continuo

Los procesos de tratamiento que tienen lugar en una EDAR están muy condicionados por las fluctuaciones que se producen en las concentraciones de los productos que contaminan las aguas tratadas. Por ello, es muy importante conocer con el mayor detalle posible la evolución de dichas concentraciones, lo que implica realizar muestreos más frecuentes que los que se efectúan en la práctica. En el presente artículo se recogen los resultados de un estudio llevado a cabo en una EDAR real con un dispositivo de muestreo en continuo, dispositivo sobre el que esta revista ya informó en un artículo anterior publicado en el número de marzo del año pasado. Este dispositivo fue colocado en distintas etapas de la EDAR para cubrir todo el funcionamiento de la misma.

SON POCAS LAS ESPECIES QUÍMICAS presentes en el agua que pueden causar problemas en el medio ambiente o en la salud humana a corto plazo, salvo por una contaminación accidental masiva de un recurso o abastecimiento. Los problemas relacionados con las sustancias químicas se deben, sobre todo, a que éstas pueden afectar negativamente tras periodos de exposición prolongados. Por ello, son motivo de especial inquietud los contaminantes con propiedades tóxicas acumulativas, como los metales pesados o los microcontaminantes orgánicos.

La problemática en torno a los microcontaminantes orgánicos radica principalmente en dos factores: su acumulación en la cadena trófica por su carácter liposoluble y las nocivas consecuencias para la salud por su alta actividad carcinogénica. Estas son las razones por las que la Organización Mundial de la Salud define los Valores Guía como la concentración de un componente que no supone un riesgo significativo para la salud del consumidor si éste bebe el agua durante toda su vida. Sin embargo, la combinación de efectos naturales (lluvias de carácter torrencial, grandes variaciones estacionales de

temperatura, inundaciones...) y de origen humano (vertidos, por infracción o accidentales, principalmente derivados de actividades industriales, agrícolas y ganaderas) sobre los recursos hídricos provoca la aparición de fluctuaciones muy marcadas en la concentración de contaminantes.

Sobre todo en este punto, los sistemas de depuración de aguas residuales (EDARs) están muy condicionados por las fluctuaciones de estos contaminantes en lo que se refiere a sus procesos de depuración y tratamiento. Es evidente que un buen seguimiento de la eficiencia de las mismas conllevará el registro de estas variaciones de concentración. Paradójicamente, los controles analíticos que actualmente se realizan para el control de la eficiencia de las EDARs y de la calidad de las aguas, tanto de entrada como tratadas, se basan en muestreos puntuales. Estos muestreos se realizan con una periodicidad determinada y, por tanto, no ofrecen una información real en el tiempo.

Si, como hemos comentado, los efectos nocivos se producen por acumulaciones tras largos periodos de exposición o los problemas de eficiencia de las EDARs están condicionados por las variaciones en las concentraciones de contaminantes, es necesaria una información de mayor resolución temporal. Sólo es posible esto realizando un aumento de la frecuencia de análisis o mediante el emplazamiento de sistemas de muestreo integrado, lo que provoca un aumento de los costes económicos además de necesitar de emplazamientos seguros y una preservación adecuada de las muestras.

En este trabajo se han combinado los nuevos sistemas de muestreo integrado que aporta Labaqua con el amplio conocimiento que aporta ESAMUR en lo que son sistemas completos de depuración de aguas residuales. Mediante un muestreador integrativo se ha evaluado de forma continua las concentraciones de algunos contaminantes en las distintas etapas de una EDAR que posee los más completos sistemas de tratamiento de aguas residuales.

1 MUESTREOS PASIVOS

Una alternativa prometedora para la monitorización de contaminantes en periodos de tiempo prolongados son los muestreadores pasivos o muestreadores integrativos. Estos dispositivos simulan a organismos bioacumuladores, acumulando los contaminantes del medio proporcionalmente a la concentración y al tiempo de exposición, presentando las ventajas de obtener información temporal de la contaminación en aguas y permitir la detección de niveles de contaminación notablemente inferiores a los obtenidos por medio del análisis de muestras puntuales.

Sin embargo, como se ha descrito en múltiples artículos anteriormente, los muestreadores pasivos conocidos hasta la fecha presentan numerosos inconvenientes que aún deben ser mejorados. Por ejemplo, la velocidad de absorción depende de factores ambientales como las condiciones hidrodinámicas (turbulencia) del medio al cual se expone el muestreador, la formación de biofilm, excesivo tiempo de respuesta, lo que provoca que no puedan detectarse vertidos muy puntuales.

EL CFIS ES UN DISPOSITIVO TOTALMENTE SUMERGIBLE QUE CONSTA DE UNA PEQUEÑA BOMBA PERISTÁLTICA

2 DISPOSITIVO DE MUESTREO EN CONTINUO

Tras varios años de experiencia con distintos dispositivos de muestreo pasivo, Labaqua decidió iniciar un proyecto con el objetivo de desarrollar un dispositivo para solucionar las limitaciones de los muestreadores pasivos convencionales. Este ambicioso proyecto de 5 años de duración ha participado en diferentes programas de I+D nacionales e internacionales. Fruto de este proyecto, en el 2008 fue patentado por Labaqua el dispositivo CFIS (Continuous Flow Integrative Sampler), mostrado en la Figura 1.

El CFIS es un dispositivo totalmente sumergible que consta de una pequeña bomba peristáltica que hace fluir la muestra alternativamente por una celda que contiene el material sorbente, que retiene los contaminantes disueltos, y por un filtro de partículas, que retiene las partículas en suspensión y permite el análisis de los contaminantes en la fracción particulada, permitiendo dar cumplimiento a las exigencias de la Directiva Marco del agua que especifica que los resultados deben ser dados sobre la concentración total de contaminantes y no sólo sobre la fracción disuelta. Todo ello está gobernado por una placa electrónica que almacena en una micro-tarjeta el voltaje al que trabaja la bomba así como la temperatura (que posibilita calcular de forma más precisa los valores de concentración promedio de los contaminantes en el periodo de muestreo) durante todo el muestreo. Todo el sistema es alimentado mediante unas baterías de litio de alta capacidad, capaces

Figura 1 Muestreador integrativo CFIS diseñado por Labaqua

(A = Prototipo y B = Formato industrializado)

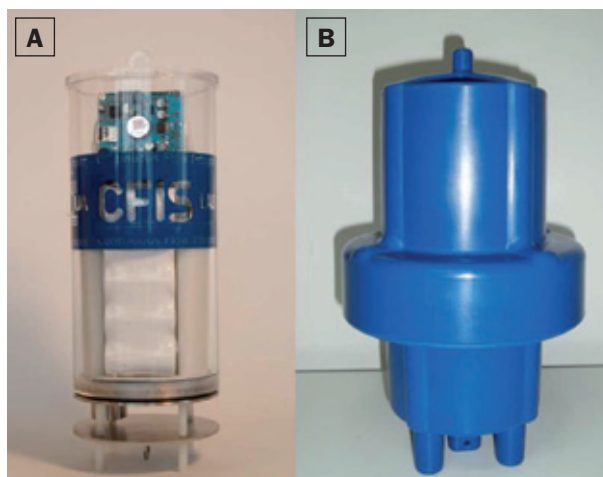
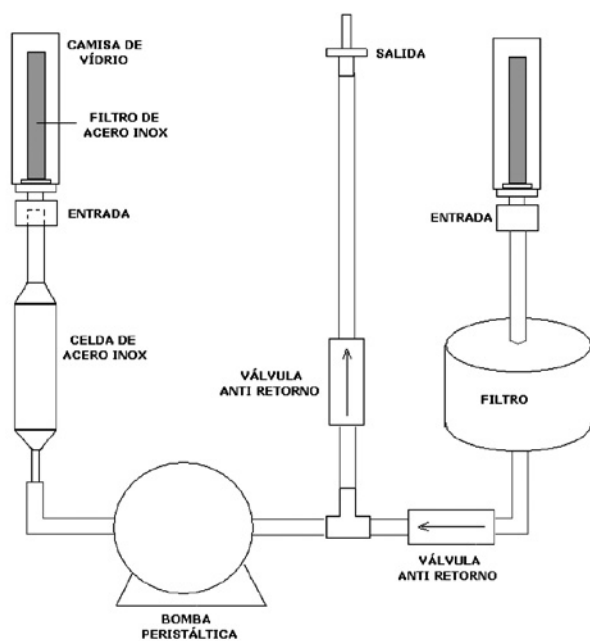


Figura 2
Esquema del dispositivo CFIS



de dar una autonomía de 8 días para la configuración de muestreo en continuo y más de 20 días para la configuración en discontinuo de larga duración. El dispositivo está dotado de un prefiltro cilíndrico de malla de acero inoxidable, que permite su aplicación para largos períodos de muestreo, incluso en las aguas brutas de plantas de tratamiento de aguas residuales. Un esquema general del dispositivo se muestra en la Figura 2.

Este dispositivo, al controlar el caudal que pasa por el absorbente, es totalmente independiente de las condiciones del medio, por lo que es capaz de dar valores de concentración de contaminantes en aguas en el tiempo o “*time weighed average concentrations*” y ofrece un tiempo de retardo nulo al no presentar barrera limitante.

3 PLANTA DE DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES

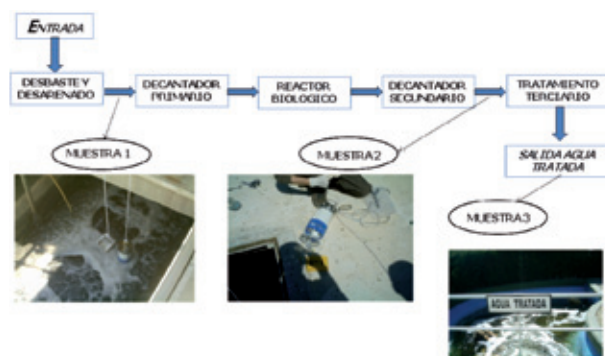
El control para la evaluación de la eficiencia de las EDARs mediante el dispositivo CFIS se realizó en la EDAR de Molina de Segura, gestionada por la Entidad de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales de la Región de Murcia (ESAMUR). Los tratamientos de aguas residuales y su posterior reutilización es crucial no sólo de cara a preservar el medioambiente de la contaminación, sino porque en muchos casos permite la reutilización de estas aguas para distintos usos. De esta forma se pueden minimizar muchos de los problemas derivados de la escasez de recursos hídricos, especialmente en determinadas zonas del Levante Español. Esta planta (Figura 3) consta de tratamientos primarios, secundarios y terciarios, y recibe influentes de aguas tanto industriales como urbanas.

La planta posee los sistemas más completos de depuración de aguas residuales. Consta de los siguientes tratamientos:

Figura 3
Planta depuradora



Figura 4
Esquema general de la planta y puntos de muestreo



- Tratamiento primario. Compuesto principalmente por un desbaste y desarenado inicial y una decantación primaria.

- Tratamiento secundario. Durante este tratamiento se realiza un tratamiento biológico mediante un reactor biológico y una decantación secundaria.

- Tratamiento terciario. Este tratamiento consta de una decantación laminar, un filtro de arena, tratamiento por ultravioleta y dosificación de hipoclorito.

4 REALIZACIÓN DE CAMPAÑAS Y EXPERIMENTAL

Se situaron 3 captadores integrativos CFIS en tres partes distintas de la planta: entrada tras desbaste, depósito tras tratamiento secundario y salida de planta, tal y como se esquematiza en la Figura 4, esquema general de la EDAR.

Se realizaron 3 muestreos consecutivos de 5 días de duración, excepto para el último periodo de muestreo del punto 3 que se realizó en un periodo de 7 días, situándose los 3 captadores integrativos CFIS en las tres partes de la planta indicadas. El cronograma está recogido en la Tabla 1.

Paralelamente a los periodos de muestreo con el dispositivo CFIS, se realizaron tomas de muestras de agua en cada uno de los puntos de muestreo, tanto el día de inicio, como el día final de cada campaña de

TABLA 1

CRONOGRAMA DE MUESTREO

Punto muestral	Campaña de muestreo	Periodo	Tiempo de muestreo
Influyente de entrada	Campaña 1	21/05/10 a 26/05/10	5 días
	Campaña 2	26/05/10 a 31/05/10	
	Campaña 3	31/05/10 a 04/06/10	
Depósito tras tratamiento secundario	Campaña 1	21/05/10 a 26/05/10	5 días
	Campaña 2	26/05/10 a 31/05/10	
	Campaña 3	31/05/10 a 04/06/10	
Efluente de salida planta	Campaña 1	21/05/10 a 26/05/10	5 días
	Campaña 2	26/05/10 a 31/05/10	7 días
	Campaña 3	31/05/10 a 06/05/10	

muestreo. De esta forma se obtienen valores de concentración puntual del agua.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de los muestreadores CFIS y de las aguas recogidas el primer día y el último de muestreo fueron analizadas mediante desorción térmica acoplada a cromatografía de gases y espectrometría de masas.

El dispositivo CFIS está calibrado para más de 40 compuestos orgánicos, de los que se encontraron, en al menos un punto de muestreo, los compuestos 4-nonilfenol, lindano, clorpirifos, antraceno y fluoranteno en la fracción disuelta y otros compuestos en la fracción particulada.

EL DISPOSITIVO CFIS ES EL ÚNICO CAPAZ DE DETERMINAR LA CONTAMINACIÓN EN LA FRACCIÓN PARTICULADA Y DISUELTA DE UNA FORMA CONTINUADA

5.1 Fracción disuelta

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los compuestos con el CFIS (valor promedio en el tiempo) y el valor obtenido en la muestra de agua recogida el primer día de muestreo y el último.

En todos los casos se observa, como era de esperar, una reducción de la concentración de los contaminantes debido a los tratamientos realizados en la planta. Además, en los valores obtenidos mediante muestreos puntuales se observa la misma evolución.

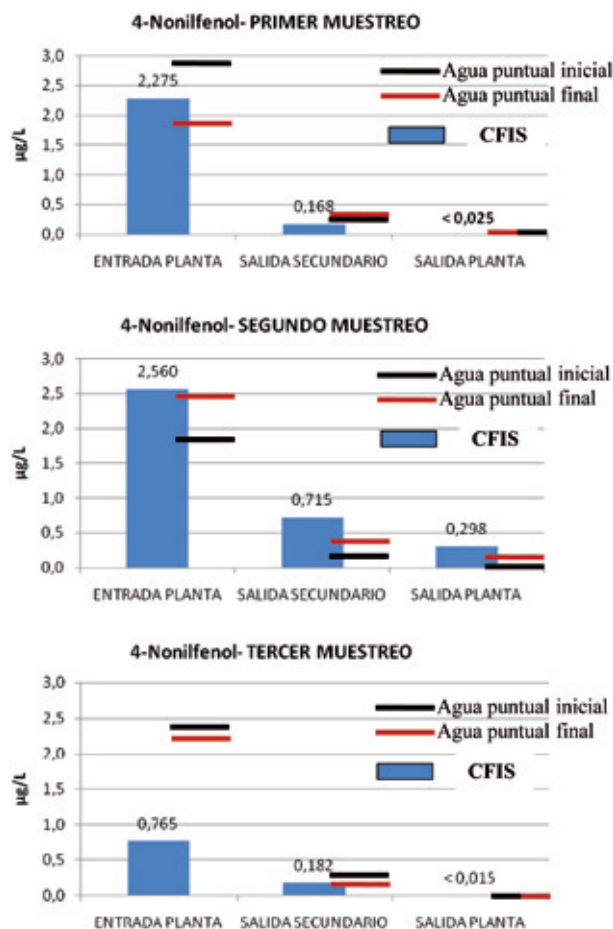
En el caso del 4-nonilfenol (Figura 5), las concentraciones encontradas a la entrada de la planta están en torno a 2 µg/L para todas las campañas de muestreo. Tanto en la primera campaña, como en la tercera, se observa una eficaz eliminación de este compuesto, reduciéndose en los dos procesos a valores por debajo de lo exigido en la Directiva Marco del Agua (0.3 µg/L). Por el contrario, durante la segunda campaña, se observa una peor eficacia en la eliminación de este compuesto por parte de la planta en sus distintas etapas.

TABLA 2

RESULTADOS OBTENIDOS EN CADA PUNTO MUESTRAL Y EN CADA CAMPAÑA

Punto muestral	1ª Campaña			2ª Campaña			3ª Campaña		
	Puntual inicial	Puntual final	CFIS	Puntual inicial	Puntual final	CFIS	Puntual inicial	Puntual final	CFIS
4-NONILFENOL (µg/L)									
Entrada	2.91	1.71	2.27	1.71	2.40	2.56	2.4	2.3	0.765
Secundario	0,18	0,16	0.17	0,16	0,35	0.71	0,35	0,195	0.182
Salida	<0,05	<0,05	<0,025	<0,05	0,101	0.298	0,101	<0,05	<0,01
CLORPIRIFOS (µg/L)									
Entrada	0.401	0.110	0.329	0.110	0.067	0.153	0.067	0.168	0.057
Secundario	0.039	0.024	0.033	0.024	0.022	0.098	0.022	0.013	0.037
Salida	< 0.01	0.016	0.017	0.016	0.016	0.057	0.016	0.015	0.008
LINDANO (µg/L)									
Entrada	0,088	0,140	0.103	0,140	0,067	0.156	0,067	0,144	0.124
Secundario	0,110	0,072	0.137	0,072	0,057	0.199	0,057	0,120	0.144
Salida	0,039	0,045	0.057	0,045	0,038	0.123	0,038	0,053	0.021
FLUORANTENO (µg/L)									
Entrada	0,023	0,015	0.035	0,015	0,014	0.023	0,014	0,011	0.006
Secundario	<0,010	< 0,010	<0.002	< 0,010	<0,010	0.007	<0,010	<0,010	0.004
Salida	<0,010	<0,010	<0.002	<0,010	<0,010	0.005	<0,010	<0,010	<0.002
ANTRACENO (µg/L)									
Entrada	0,041	0,051	0.045	0,051	0,100	0.167	0,100	0,035	0.031
Secundario	0,021	0,011	0.021	0,011	0,045	0.077	0,045	0,011	0.010
Salida	0,011	0,021	0.006	0,021	<0,010	0.020	<0,010	<0,010	<0.002

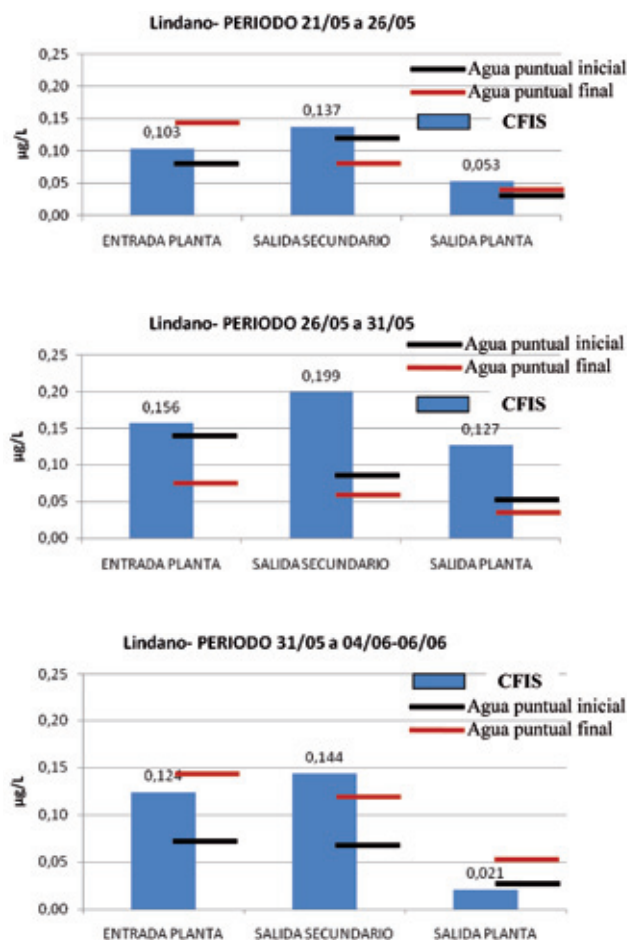
Figura 5
Resultados del 4-nonilfenol obtenidos en la fracción disuelta



En el caso del lindano (Figura 6), no se observa una eliminación efectiva por el tratamiento secundario de este compuesto. Los valores de entrada son cercanos a 0.1 µg/L, mientras que en la salida del secundario son ligeramente superiores.

En el caso del clorpirifos, la concentración de este plaguicida es muy variable con el tiempo, ya que se observan fluctuaciones tanto en la entrada de la planta, como a la salida. Estas variaciones sólo pueden ser detectadas con sistemas de monitorización en continuo como el CIFS.

Figura 6
Resultados del lindano obtenidos en la fracción disuelta



En el caso de los PAHs (fluoranteno y antraceno), presentes a concentraciones menos elevadas, sólo se detectan con este tipo de dispositivos que presentan una elevada sensibilidad. Especialmente a la salida de la planta tras el tratamiento terciario, las concentraciones encontradas son cercanas a nanogramos litro.

Además, mediante la espectrometría de masas se identificaron los siguientes compuestos listados en la Tabla 3.

5.2 Fracción particulada

Como se ha explicado anteriormente, el dispositivo CFIS permite además recoger las partículas en suspensión y, mediante su análisis, determinar la concentración de los contaminantes en la fracción particulada. En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos del análisis de las partículas en suspensión recogidas a la entrada de la planta EDAR.

Como se puede observar, la concentración de algunos contaminantes en la fracción particulada es muy elevada, especialmente lo más apolares como el 4-nonilfenol. Además se encuentra la presencia de otros compuestos que no son detectados en la fracción disuelta, de ahí la importancia de analizar también la fracción particulada.

TABLA 3

RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE IDENTIFICACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE MASAS

Compuesto	Punto muestreal	Usos
PCBs	Entrada planta	Aceites transformador
Almizcles (galaxolide y tonalide)	Entrada y salida planta	Componentes de cosméticos
2-naftol	Entrada y salida planta	Pinturas y tintes
2-metilbenzotiazol	Entrada y salida planta	Aditivo
Imazalil	Entrada y salida planta	Plaguicida

TABLA 4

CONCENTRACIÓN DE LOS CONTAMINANTES
EN LA FRACCIÓN PARTICULADA IDENTIFICADOS
EN LA ENTRADA A LA PLANTA

Compuesto	Particulado campaña 1 (µg/L)	Particulado campaña 2 (µg/L)	Particulado campaña 3 (µg/L)
4-nonilfenol	45,15	12,81	34,40
Clorpirifos	0.32	0.34	0.20
Lindano	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Fluoranteno	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Antraceno	< 0.01	< 0.01	< 0.01
p,p-DDT	< 0.01	0.084	0.120
p,p-DDE	< 0.01	< 0.01	0.075

6

CONCLUSIONES

- Se observan diferencias en las concentraciones tanto de entrada a la planta, como de salida de los distintos tratamientos con el tiempo, por lo que es necesario un control con sistemas en continuo para conocer cuál es la evolución de la contaminación.

- Los resultados obtenidos con el muestreador integrativo CFIS son significativamente iguales a los obtenidos con los análisis puntuales, lo que demuestra la validez de estos dispositivos.

- Los tratamientos de depuración realizados en esta EDAR indican una eficiente eliminación de contaminantes orgánicos que llegan procedentes de los vertidos.

- El dispositivo CFIS es el único capaz de determinar la contaminación en la fracción particulada y disuelta (contaminación total) de una forma continuada.

- El nuevo dispositivo CFIS puede ser una buena herramienta para el control de las eficiencias de las EDARs en los tratamientos de depuración

Referencias

- [1] Muestreo pasivo: más información sobre la calidad de las Aguas. Cristina Gutiérrez; Julio Llorca; Ignacio Valor. Tecnología del agua. 288, Sep.2007.
- [2] Gordon, C.S.; Lowe J.T. (1927).USA Patent 1644014.
- [3] Palmes, E.D.; Bunnison, A.F.(1973). Am. Ind. Hyg. Assoc.J. 34: 78-81 y Reiszner, K.D.; West, P.W. (1973). Environ. Sci. Technol. 5:526-532.
- [4] Byrne, B.A.; Aylott, R.I.(1980). Concentrator for Removing Organic Materials from Aqueous Systems, British Patent 1566253.
- [5] Julio Llorca, Cristina Gutiérrez, Elisabeth Capilla, Rafael Tortajada, Lorena Sanjuán, Alicia Fuentes, Ignacio Valor. Journal of Chromatography A, 1216 (2009) 5783-5792.
- [6] Huckins, J.N.; Petty, J.D.; Booj, K. (2006). Monitors of Organic Chemicals in the Environment. Semipermeable Membrane Devices. Ed. Springer.
- [7] Vrana, B.; Mills, G.A.; Allan, I.J.; Dominiak, E.; Svensson, K.; Knutsson, J.; Morrison, G.; Greenwood, R. (2005). Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. Trends in Analytical Chemistry, Vol. 24,10.
- [8] Namiesnik, J.; Zabiegala, B.; Kot-Wasik, A.; Partyka, M.; Wasik, A. (2005). Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. Anal. Bioanal. chem.381: 279-301.
- [9] Ouyang, G.; Pawliszyn, J. (2007). Configurations and calibration methods for passive sampling techniques. Journal of Chromatography A.

Agradecimientos

Agradecer a la Estación de Depuración de Aguas Residuales de Molina del Segura por permitir realizar este estudio en sus instalaciones. Agradecer a la Entidad de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales de la Región de Murcia (ESAMUR) por su colaboración en este estudio. Agradecer al proyecto CDTI-SOSTAQUA parte de la financiación recibida para el desarrollo de este dispositivo.



1/2 vertical