



Escola de Camins

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports
UPC BARCELONATECH

PROJECTE O TESIINA D'ESPECIALITAT

Títol

INFLUÈNCIA DE LA CÀRREGA ORGÀNICA EN LES EMISSIONS
DE GASOS D'EFECTE HIVERNACLE EN AIGUAMOLLS
CONSTRUÏTS

Autor/a

MÒNICA SAMPÉ CARDELÚS

Tutor/a

CLARA CORBELLA i JAUME PUIGAGUT

Departament

EHMA - DEPARTAMENT D'ENGINYERIA HIDRÀULICA, MARÍTIMA I
AMBIENTAL

Intensificació

ENGINYERIA AMBIENTAL

Data

19 DE JUNY DE 2014

RESUM

Paraules clau: aiguamoll construït, càrrega orgànica, gasos efecte hivernacle, taxes emissió, metà, potencial d'escalfament global.

Els aiguamolls construïts són sistemes de tractament naturals d'aigua que actualment estan guanyant importància esdevenint una competència directa pels sistemes convencionals de tractament en petites poblacions, pel fet de no necessitar energia externa i els seus alta rendiments en l'eliminació de contaminants. La problemàtica que presenten aquest tipus de tractament però, són les emissions de gasos d'efecte hivernacle durant els processos d'eliminació de la matèria orgànica, que tenen una associació directa amb la problemàtica del canvi climàtic. En aquest context, l'objectiu de la tesina és l'estudi i anàlisi de les emissions de metà i la influència que la càrrega orgànica presenta sobre aquestes.

S'han realitzat mesures de la concentració de metà en aiguamolls de diferents càrregues orgàniques: baixa (4,3 g DBO/dia), mitja (8,6 g DBO/dia) i alta càrrega orgànica (12,9 g DBO/dia) de la planta pilot construïda de la UPC (ETSECCPB). Les campanyes de mostreig s'han dut a terme en mesos calorosos (de maig a setembre) que és quan les emissions són majors. Per a la quantificació dels gasos s'ha emprat el mètode de la cambra estàtica seguidament d'un anàlisi cromatogràfic per a determinar les concentracions de metà emeses. Aquestes s'han ajustat a rectes de regressió lineal obtenint en general alts valors del coeficient de correlació ($0,88 \pm 0,1$).

Les taxes d'emissió obtingudes (pendent de la recta) reflecteixen una alta variabilitat en les emissions de metà, entre 100 i 500 mg/m²·dia en baixa càrrega, entre 50 i 400 mg/m²·dia en mitja càrrega i entre 20 i 900 mg/m²·dia en alta càrrega i en cap cas s'ha trobat una influència significativa de la càrrega orgànica sobre les emissions en els anàlisis estadístics realitzats ($p < 0,05$).

Finalment s'ha avaluat el potencial d'escalfament global a partir de les màximes emissions obtingudes en els aiguamolls de baixa (4,3 g DBO/dia) i alta càrrega (12,9 g DBO/dia) per veure el comportament dels aiguamolls que operen sobrecarregats. Els resultats mostren que aquest fet comporta un augment de les emissions de metà de l'ordre del 80% i representa un 0,0067% respecte la quantitat total de metà que emeten els aiguamolls (naturals i construïts) a Espanya en un any.

ABSTRACT

Key words: constructed wetlands, organic load, greenhouse gases, methane, emission rates, global warming potential.

Constructed wetlands are natural wastewater treatment that in recent years has become an important alternative technology for conventional treatment in small populations due to their high performance in pollutant removal and non-dependency on any external energy source. The problem is that when the organic matter is removed within the constructed wetland, greenhouse gases are emitted contributing to the global warming. Thus, the methane emissions are going to be studied and analysed to find out about the influence of the organic load on it.

Methane concentrations were measured in constructed wetlands with different organic loads: low load (4,3 g BOD/Day), medium load (8,6 g BOD/Day) and high load (12,9 g BOD/Day) from the UPC (ETSECCPB) pilot plant. The experimental part were carried out during the hotter months (from May to September) when the emissions are higher. The closed chamber method was used for emission quantification followed by chromatography analysis to determine the emitted methane concentrations. It was adjusted into a lineal regression and high R^2 -coefficient values ($0,88\pm 0,1$) were obtained.

The result emissions rates (line gradient) show a high variability data being: between 100 and 500 $\text{mg/m}^2\cdot\text{Day}$ for low load, between 50 and 400 $\text{mg/m}^2\cdot\text{Day}$ for medium load and between 20 and 900 $\text{mg/m}^2\cdot\text{Day}$ for high organic load. Besides, there is no significant influence of the organic load on this emissions rates as it shows the statistical analysis ($p\text{-value} < 0,05$).

Finally, the global warming potential was assessed from the maximum emissions obtained in low (4,3 g BOD/Day) and high (12,9 g BOD/Day) organic load constructed wetlands with the aim of foresee the overloaded wetlands behaviour. Results show an increment of the 80% of the methane emission in overloaded wetlands, representing a 0,0067% of the total methane emitted in one year by all kind of wetlands (natural and constructed) in Spain.

ÍNDIX

1. INTRODUCCIÓ	12
2. OBJECTIUS	13
3. ESTAT DE L'ART	14
3.1 TRACTAMENTS PRIMARIS EN UN SISTEMA AMB AIGUAMOLLS	14
3.1.1 Mètodes físics	15
3.1.2 Mètodes biològics.....	15
3.2 AIGUAMOLLS CONSTRUÏTS	15
3.2.1 Tipus d'aiguamolls construïts.....	16
3.2.1.1 Sistemes de flux superficial.....	16
3.2.1.2 Sistemes de flux subsuperficial	16
3.2.1.3 Avantatges i inconvenients dels aiguamolls de flux subsuperficial	18
3.2.1.4 Valors de la càrrega orgànica en aiguamolls.....	19
3.2.1.5 Aiguamolls a l'Estat Espanyol.....	19
3.2.2 Mecanismes d'eliminació de contaminants	20
3.2.2.1 Eliminació de matèria en suspensió (MES).....	20
3.2.2.2 Eliminació de matèria orgànica (MO).....	21
3.2.2.3 Eliminació de nitrogen	22
3.2.2.4 Eliminació de fòsfor	23
3.3 EMISSIÓ DE GASOS D'EFECTE HIVERNACLE	23
3.3.1 Els gasos amb efecte hivernacle.....	23
3.3.1.1 L'òxid nítrós (N ₂ O).....	24
3.3.1.2 El metà (CH ₄).....	25
3.3.1.3 El diòxid de carboni (CO ₂).....	26
3.3.2 Factors que influeixen en les emissions en aiguamolls.....	27
3.3.2.1 Estacionalitat	28
3.3.2.2 Càrrega de matèria orgànica.....	29
3.3.2.3 Vegetació	31
3.3.2.4 Profunditat de l'aiguamoll	31
3.3.2.5 Variació espacial	31
3.3.3 Tècniques de mesura dels gasos.....	32
3.3.3.1 La cambra estàtica.....	32
3.3.3.2 Aïllament de l'atmosfera	34
3.3.3.3 Segellament de la superfície del sòl	35
3.3.3.4 Durada del desplegament i número de mostres.....	35

3.3.4 *Models d'ajust de les emissions dels gasos amb efecte hivernacle: Regressió lineal* 36

4. MATERIALS I MÈTODES	38
4.1 DESCRIPCIÓ DE LA PLANTA	38
4.1.1 <i>Dades generals</i>	38
4.1.2 <i>Fases de tractament</i>	41
4.1.2.1 <i>Pretractament</i>	41
4.1.2.2 <i>Tractament primari</i>	42
4.1.2.3 <i>Tractament secundari</i>	42
4.2 ANÀLISI FÍSICO-QUÍMIC DE L'AIGUA.....	43
4.2.1 <i>Presa de mostres</i>	43
4.2.2 <i>Determinació colorimètrica de l'amoni</i>	44
4.2.3 <i>Determinació de la Demanda Química d'Oxigen (DQO)</i>	46
4.3 EMISSIONS DE GASOS AMB EFECTE HIVERNACLE.....	49
4.3.1 <i>Tècnica de la cambra estàtica</i>	49
4.3.1.1 <i>Material necessari</i>	49
4.3.1.2 <i>Procediment del mostreig</i>	50
4.3.2 <i>Cromatografia de gasos</i>	51
4.4 TRACTAMENT ESTADÍSTIC DE LES DADES.....	53
5. RESULTATS I DISCUSSIÓ	55
5.1 ANÀLISI DE L'AIGUA.....	55
5.1.1 <i>Determinació colorimètrica de l'amoni</i>	55
5.1.2 <i>Determinació de la Demanda Química d'Oxigen (DQO)</i>	58
5.1.3 <i>Determinació del contingut de sulfats</i>	63
5.2 EMISSIÓ DE METÀ	66
5.2.1 <i>Valors obtinguts de les emissions</i>	67
5.2.2 <i>Taxes d'emissió</i>	68
5.2.3 <i>Influència de la càrrega orgànica segons el temps de mostreig</i>	74
5.2.4 <i>Potencial d'escalfament global (GWP)</i>	76
5.2.4.1 <i>Potencial d'escalfament global dels resultats obtinguts</i>	76
5.2.4.2 <i>Potencial d'escalfament global en el context dels aiguamolls de l'estat Espanyol</i>	77
6. CONCLUSIONS.....	78
7. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES.....	80

ÍNDEX DE FIGURES

- Fig. 3.1 Aiguamoll de flux superficial (Hans Brix,
Fig. 3.2 Aiguamoll de flux subsuperficial horitzontal (Hans Brix,
Fig. 3.3 Aiguamoll de flux subsuperficial vertical (Hans Brix,
Fig. 3.4 Nombre de plantes de tractament basades en aiguamolls construïts durant els últims anys a Espanya, República Txeca i Regió de Flandes (Bèlgica) (Vymazal 2002, Rousseau et al. 2004)
Fig. 3.5 Tendència evolutiva de les concentracions de gasos amb efecte hivernacle
Fig. 3.6 Cicle del metà segons l'Enciclopèdia Britànica, Inc.
Fig. 3.7 Resultats emissions GEI segons els mesos de l'any a Kompsasuo (Finalàndia); Visanen et al. (2007)
Fig. 3.8 Gràfic de les emissions de metà ($\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$); Inamori et al., 2007
Fig. 3.9 Gràfic de les emissions d'òxid nítrós ($\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$); Inamori et al., 2007
Fig. 3.10 Mètode de la cambra tancada i l'evolució en el temps (Survival Guide to Maanika 2010)
Fig. 3.11 Regressió lineal a partir de tres concentracions mesurades
Fig. 4.1 Esquema general planta pilot de treball
Fig. 4.2 Imatge de la planta al terrat de l'edifici D1 de la UPC
Fig. 4.3 Punt de mostreig de l'aiguamoll amb els testimonis de grava a l'interior de la canonada
Fig. 4.4 Filtre pretractament
Fig. 4.5 Tanc d'agitació
Fig. 4.6 Material per el filtratge de l'aigua residual
Fig. 4.7 Recta correlació entre el contingut d'amoni i l'absorbància mesurada
Fig. 4.8 Espectrofotòmetre utilitzat per a mesurar el contingut d'amoni
Fig. 4.9 Digestor amb els tubs de rosca col·locats al seu interior
Fig. 4.10 Recta correlació entre la DQO i l'absorbància mesurada
Fig. 4.11 Esquema d'un cromatògraf McNair, Harold M. & Miller, James M. (1998)
Fig. 4.12 Cromatograma metà; l'eix de les abscisses representa el temps i l'eix d'ordenades els Micro litres de metà (pic de metà encerclat). UPC, 29/05/2013
Fig. 4.13 Imatge de l'interior del cromatògraf del laboratori de treball de la UPC
Fig. 5.1 Diagrama de caixes del contingut d'amoni a l'entrada i a la sortida de l'aiguamoll de baixa càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigotis) i mitjana (punt blau)
Fig. 5.2 Diagrama de caixes del contingut d'amoni a l'entrada i a la sortida de l'aiguamoll de mitja càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigotis) i mitjana (punt blau)

Fig. 5.3 Diagrama de caixes del contingut d'amoni a l'entrada i a la sortida de l'aiguamoll d'alta càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigotis) i mitjana (punt blau)

Fig. 5.4 Diagrama de caixes del contingut de DQO soluble a l'entrada i a la sortida de l'aiguamoll de baixa càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigotis) i mitjana (punt blau)

Fig. 5.5 Diagrama de caixes del contingut de DQO soluble a l'entrada i a la sortida de l'aiguamoll de mitja càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigotis) i mitjana (punt blau)

Fig. 5.6 Diagrama de caixes del contingut de DQO soluble a l'entrada i a la sortida de l'aiguamoll d'alta càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigotis) i mitjana (punt blau)

Fig. 5.7 Diagrama de caixes del contingut de DQO total a l'entrada i a la sortida de l'aiguamoll de baixa càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigotis) i mitjana (punt blau)

Fig. 5.8 Diagrama de caixes del contingut de DQO total a l'entrada i a la sortida de l'aiguamoll de mitja càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigotis) i mitjana (punt blau)

Fig. 5.9 Diagrama de caixes del contingut de DQO total a l'entrada i a la sortida de l'aiguamoll d'alta càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigotis) i mitjana (punt blau)

Fig. 5.10 Diagrama de caixes del contingut de sulfats a l'entrada i a la sortida de l'aiguamoll de baixa càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigotis) i mitjana (punt blau)

Fig. 5.11 Diagrama de caixes del contingut de sulfats a l'entrada i a la sortida de l'aiguamoll de mitja càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigotis) i mitjana (punt blau)

Fig. 5.12 Diagrama de caixes del contingut de sulfats a l'entrada i a la sortida de l'aiguamoll de baixa càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigotis) i mitjana (punt blau)

Fig. 5.13 Concentracions de metà (mg/m²) segons càrrega orgànica en el minut 10.

Fig. 5.14 Concentracions de metà (mg/m²) segons càrrega orgànica en el minut 20.

Fig. 5.15 Concentracions de metà (mg/m²) segons càrrega orgànica en el minut 30.

Fig. 5.16 Concentracions de metà (mg/m²) segons càrrega orgànica en el minut 40.

ÍNDEX DE TAULES

- Taula 3.1 Valors mitjos de la càrrega orgànica a la que operen diferents plantes d'aiguamolls construïts de flux subsuperficial horitzontal d'Europa (Vymazal, 2002; Brix, 1994 and Schierup et al., 1990; Kowalik and Obarska-Pempkowiak, 1998; Sundblad, 1998)*
- Taula 3.2 Emissions de metà d'origen natural (IPCC 2007)*
- Taula 3.3 Emissions dels gasos d'efecte hivernacle segons estudi de Sovik et al. (2006) (mitjana \pm error). Reproduced from Journal of Environmental Quality. Published by ASA, CSSA, and SSSA*
- Taula 3.4 Mitjanes i desviació típica de les emissions de metà segons la posició dins l'aiguamoll (mg/m²·dia) (Visanen et al., 2006)*
- Taula 3.5 Característiques i dimensions de la cambra a tenir en compte de cara a uns bons resultats (Philippe Rochette and Nikita S. Eriksen-Hamel, 2008)*
- Taula 4.1 Característiques dels aiguamolls construïts*
- Taula 4.2 Característiques aiguamolls d'interès (BC: Baixa, MC: Mitja, AC: Alta càrrega orgànica)*
- Taula 4.3 Característiques dels elements de la cambra estàtica*
- Taula 4.4 Característiques del cromatògraf*
- Taula 5.1 Percentatges d'eliminació d'amoni en el tractament primari*
- Taula 5.2 Mitjana, desviació estàndard i número de dades del contingut d'amoni (g NH₄/dia)*
- Taula 5.3 Percentatges d'eliminació als aiguamolls segons càrrega orgànica*
- Taula 5.4 Percentatges d'eliminació de la DQO (soluble i total) en el tractament primari*
- Taula 5.5 Mitjana, desviació estàndard i número de dades de la DQO soluble (g O₂/dia)*
- Taula 5.6 Mitjana, desviació estàndard i número de dades de la DQO total (g O₂/dia)*
- Taula 5.7 Valor de la càrrega orgànica (g DBO/dia)*
- Taula 5.8 Percentatges d'eliminació de la DQO soluble*
- Taula 5.9 Percentatges d'eliminació de la DQO total*
- Taula 5.10 Percentatges eliminació dels sulfats en el tractament primari*
- Taula 5.11 Mitjana, desviació estàndard i número de dades dels sulfats (g SO₄²⁻/dia)*
- Taula 5.12 Percentatges d'eliminació de sulfats*
- Taula 5.13 Concentracions de metà (mg/m²) mesurades durant les campanyes de mostreig (i)*
- Taula 5.14 Concentracions de metà (mg/m²) mesurades durant les campanyes de mostreig (ii)*
- Taula 5.15 Concentracions de metà (mg/m²) mesurades durant les campanyes de mostreig (iii)*
- Taula 5.16 Taxes d'emissió de metà (mg/m²·dia) en aiguamolls de baixa càrrega orgànica*
- Taula 5.17 Taxes d'emissió de metà (mg/m²·dia) en aiguamolls de mitja càrrega orgànica*
- Taula 5.18 Taxes d'emissió de metà (mg/m²·dia) en aiguamolls de mitja càrrega orgànica*
- Taula 5.19 Mitjana de la taxa d'emissió (mg/m²·dia) segons la càrrega orgànica*
- Taula 5.20 Emissió de metà segons càrrega orgànica expressada en CO₂-equivalent*
- Taula 5.21 Massa de metà emesa en un any per un aiguamoll de la planta d'estudi*

1. INTRODUCCIÓ

Actualment els aiguamolls construïts constitueixen un important mètode pel tractament de les aigües residuals gràcies als seu baix cost d'exploració i manteniment. Aquests sistemes naturals s'han convertit en una alternativa real en front de les tecnologies convencionals en nuclis de població petits (< 2.000 habitants) ja que, encara que la superfície ocupada és significativament superior, no requereixen cap aportació d'energia.

Per altra banda, durant l'eliminació de la matèria orgànica es generen gasos com el diòxid de carboni (CO₂), l'òxid nitrós (N₂O) i el metà (CH₄). Tots tres són gasos d'efecte hivernacle (GEI) amb un elevat potencial d'escalfament global i per tant amb una influència directa en el canvi climàtic. D'aquí l'augment en l'interès de quantificar aquesta emissió que és l'objecte d'aquesta tesina, on es quantificaran les emissions de metà, i d'altres estudis realitzats la majoria en països nòrdics la qual cosa dificulta la comparació dels resultats degut a la diferència de temperatures ja que és una de les variables que intervé en el procés.

A part de la temperatura, hi ha altres factors que presenten una influència en els resultats de la concentració dels gasos emesos com el vent, la vegetació, el tipus de cambra utilitzada, etc. i en particular, la càrrega orgànica que és en el que es centra aquest estudi. Així doncs, s'han realitzat mostres a diferents aiguamolls amb diferents càrregues orgàniques agrupats en baixa, mitja i alta per tal de veure si hi ha diferències significatives. A més a més, s'estudiarà el model que millor s'ajusti a les dades obtingudes i comparant-ho amb la literatura.

Paral·lelament a la mesura de les emissions dels gasos dels aiguamolls, s'han fet anàlisis de l'aigua per dur a terme un control del funcionament de la planta realitzant mesures del contingut d'amoni, de la Demanda Química d'Oxigen (DQO) i la presència d'anions de nitrats, nitrits i sulfats a l'entrada i sortida dels aiguamolls.

2. OBJECTIUS

L'objectiu principal d'aquesta tesina és determinar la influència de la càrrega orgànica de l'aiguamoll en les emissions de gasos d'efecte hivernacle tals com el metà (CH_4) i l'òxid nitrós (N_2O), producte del tractament d'aigües residuals en aiguamolls construïts de flux subsuperficial.

D'aquesta manera es pot dividir el treball en objectius més específics com són:

- i. Realitzar el seguiment dels aiguamolls a partir del control del contingut d'amoni, la DQO (demanda química d'oxigen) soluble i total, i la presència d'anions de nitrats, nitrats i sulfats per tal de conèixer l'eficiència del sistema de depuració natural de l'aigua residual.
- ii. Realitzar les corresponents campanyes de mostreig a la planta pilot mitjançant la tècnica de la cambra estàtica per a l'obtenció de les concentracions de metà que emeten els aiguamolls.
- iii. Quantificar les mostres mitjançant l'anàlisi cromatogràfic i analitzar els resultats realitzant regressions lineals per trobar la taxa d'emissió ($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$) que correspon a la pendent de la recta.
- iv. Determinar l'efecte de la càrrega orgànica segons baixa, mitja o alta, en les emissions de metà així com en l'eficiència d'eliminació de contaminants a partir de les dades de control del punt *i*.
- v. Finalment, es pretén calcular el potencial d'escalfament global de les emissions de metà obtingudes i obtenir un valor d'emissió per tot l'Estat espanyol.

3. ESTAT DE L'ART

En aquest apartat s'expliquen segons la bibliografia, tots els elements i conceptes que s'utilitzaran més endavant en la descripció del material i mètodes emprats, i la presentació de resultats d'aquest treball. Així doncs, funciona com a base teòrica del context on s'emmarca l'estudi realitzat.

Es poden diferenciar tres grans blocs temàtics que conformen els següents subapartats. En primer lloc es troba una explicació del tractament primari que rep l'aigua residual abans d'entrar als aiguamolls. En el segon es fa una descripció dels tipus d'aiguamolls existents segons el seu flux i règim hidràulic, a més dels mecanismes que s'hi duen a terme per a l'eliminació de contaminants. I finalment, sota el títol d'emissió de gasos d'efecte hivernacle, s'engloba una descripció dels gasos més comuns que resulten de les reaccions que es duen a terme en els aiguamolls, els factors que influeixen en l'emissió d'aquests i des d'una vessant més experimental, les tècniques que s'utilitzen en la mesura d'aquests gasos i el posterior tractament que se'n fa.

3.1 TRACTAMENTS PRIMARIS EN UN SISTEMA AMB AIGUAMOLLS

Abans d'abocar l'aigua residual als aiguamolls, és aconsellable sotmetre-la a un tractament primari per tal d'evitar una aportació excessiva de sediments que puguin provocar el rebliment de l'aiguamoll i per tant un mal funcionament. Així doncs, el principal objectiu que es pretén aconseguir amb la implantació d'un tractament primari és l'eliminació dels sòlids potencials d'interferir en els processos següents a què es sotmet l'aigua residual (Soriano, 2009).

Les formes de tractament primari existents es poden distingir segons els processos que utilitzen per assolir els objectius. D'aquesta manera es té els mètodes físics i els biològics. Els primers tenen el seu fonament en la decantació, mentre que els segons estan formats per reactors biològics.

3.1.1 Mètodes físics

Els mètodes físics que s'utilitzen en el tractament primari tenen el seu fonament en la decantació. Aquests processos consisteixen en la separació mitjançant la gravetat de les partícules sòlides en suspensió que es dipositen al fons degut al seu propi pes després d'un temps de repòs de l'aigua residual.

Els principals responsables de dur a terme el tractament primari en plantes amb aiguamolls són els decantadors simples, la fosa sèptica o el tanc Imhoff.

3.1.2 Mètodes biològics

Dins d'aquest grup s'hi engloben bàsicament els reactors biològics. Aquests mètodes són menys utilitzats que els anteriors i en l'actualitat es troben bàsicament en climes càlids. Entre ells es troben el reactor anaeròbic de flux ascendent (UASB) molt adequat com a tractament primari pels aiguamolls construïts de flux subsuperficial horitzontal pel fet que proporcionen efluents amb una menor presència de sòlids en suspensió i una menor Demanda Química d'Oxigen (DQO) que la resta de tractaments primaris (Barros et al., 2004). Una altra sistema d'eliminació de contaminants mitjançant tractaments biològics és el reactor hidrolític de flux ascendent (HUSB) que és essencialment un reactor UASB que opera amb un menor temps de retenció hidràulic evitant així la reacció de metanogènesi (eq. [5] i [6]), responsable de l'emissió de metà. Els principals processos físics que es duen a terme a un reactor HUSB són la sedimentació, la filtració i l'absorció.

3.2 AIGUAMOLLS CONSTRUÏTS

Els aiguamolls construïts són sistemes de depuració naturals que es caracteritzen per un reduït consum energètic, una baixa producció de residus, un baix impacte ambiental i una bona integració amb el medi natural. Aquests sistemes necessiten, però, una superfície de tractament d'entre 20 i 80 vegades la dels sistemes convencionals. Els

aiguamolls construïts també són utilitzats per restaurar ecosistemes deixant la depuració com un objectiu secundari.

3.2.1 Tipus d'aiguamolls construïts

3.2.1.1 Sistemes de flux superficial

Els aiguamolls construïts es poden classificar en dos tipologies segons si la circulació de l'aigua és de tipus superficial o subsuperficial. En el primer cas, l'aigua està exposada directament a l'atmosfera i circula principalment a través de les tiges i fulles de les plantes, d'aquesta manera la depuració es produeix mitjançant mecanismes que succeeixen a l'aigua (**Fig. 3.1 Aiguamoll de flux superficial (Hans Brix, Fig. 3.1)**).

Aquests tipus d'aiguamolls es poden entendre com una modificació del llacunatge convencional amb menor profunditat (menys de 0,40 metres) i amb plantes. A més a més solen ser sistemes de grans dimensions on els objectius de restauració i creació de nous ecosistemes són de gran importància. Bàsicament funcionen com un tractament addicional a aigües prèviament tractades en plantes depuradores.

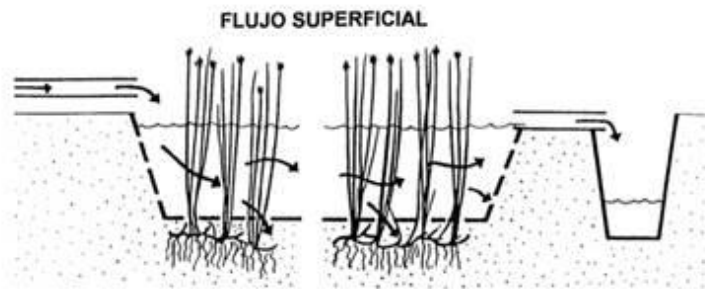


Fig. 3.1 Aiguamoll de flux superficial (Hans Brix,
Universitat de Aarhus, Dinamarca)

3.2.1.2 Sistemes de flux subsuperficial

En els aiguamolls de flux subsuperficial, la circulació de l'aigua s'efectua a través del medi granular i en contacte amb les arrels de les plantes on té lloc la depuració mitjançant processos biològics, físics i químics. Aquests sistemes es diferencien dels

tradicionals de tractament perquè requereixen grans extensions de terreny per aconseguir una eliminació eficaç de contaminants (García, 2004).

Aquest tipus d'aiguamoll alhora es classifica segons el sentit de circulació de l'aigua en horitzontal (**Fig. 3.2**) i vertical (**Fig. 3.3**).

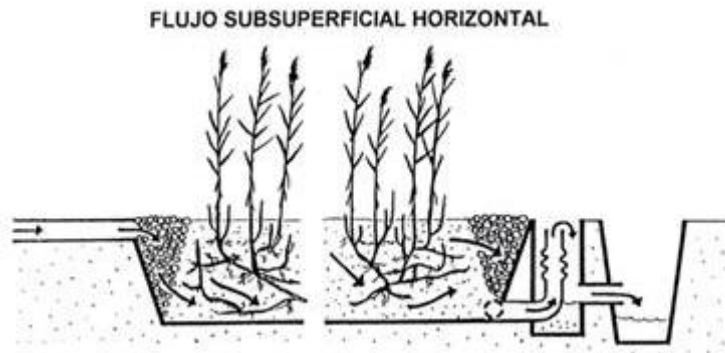


Fig. 3.2 Aiguamoll de flux subsuperficial horitzontal (Hans Brix, Universitat de Aarhus, Dinamarca)

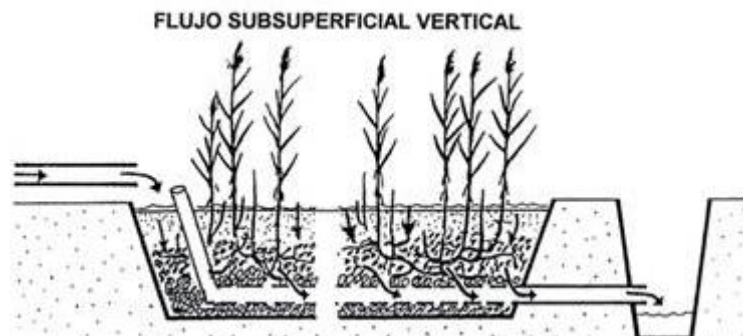


Fig. 3.3 Aiguamoll de flux subsuperficial vertical (Hans Brix, Universitat de Aarhus, Dinamarca)

Els aiguamolls de flux horitzontal funcionen permanentment inundats. L'aigua va circulant a través del medi granular i les arrels de manera continua amb profunditats d'entre 0,3 i 0,9 metres i la càrrega orgànica que suporten és de $6\text{g DBO}_5/\text{m}^2$. El tractament en aquest tipus d'aiguamolls es realitza amb el pas de l'aigua residual per zones aeròbiques i anaeròbiques. Aquestes primeres es troben al voltant de les arrels que proporcionen oxigen i les segones a les zones profundes on no arriba la llum i per tant queden absents d'oxigen. En aquesta última zona és on es produeixen les reaccions

encarregades d'eliminar la matèria orgànica com s'explica més endavant, 3.2.2.2 *Eliminació de matèria orgànica (MO)*; eq. [5] i [6], i que produeixen l'emissió de metà.

Els aiguamolls de flux vertical es dissenyen segons fases d'ompliment, reacció i abocament, és a dir, responen a un funcionament intermitent. La profunditat del medi granular sol ser d'uns 0,5 a 0,8 metres i operen amb càrregues al voltants dels 20g DBO₅/m² i dia. Aquest tipus d'aiguamolls tenen una capacitat de depuració major que els de flux horitzontal de manera que requereixen una superfície menor per a tractar la mateixa càrrega orgànica.

3.2.1.3 Avantatges i inconvenients dels aiguamolls de flux subsuperficial

Les principals avantatges dels aiguamolls de flux subsuperficial són:

- Els aiguamolls presenten costos d'explotació inferiors que els processos de depuració convencionals aconseguint una mateixa qualitat de l'efluent.
- Menor incidència de mals olors degut a la naturalesa subterrània del flux. El fet que els aiguamolls de flux superficial rebin aigües que ja han estat tractades també redueix l'emissió de mals olors.
- Baix risc d'exposició directa de les persones i d'aparició d'insecte gràcies també al flux subterrani.
- Protecció tèrmica de l'aigua degut a l'acumulació de vegetals i al flux subterrani mantenint temperatures adequades pel tractament inclús ens les èpoques més fredes de l'any.
- No produeixen residus sòlid biològics o fangs que requereixin un tractament posterior o disposició controlada.

I pel que fa als inconvenients:

- Major cost de construcció degut fundamentalment al material granular que pot arribar a incrementar el preu fins a un 30%.
- Grans extensions de superfícies per a realitzar el tractament.
- Menor valor com a ecosistema a causa del difícil accés a l'aigua.

3.2.1.4 Valors de la càrrega orgànica en aiguamolls

La càrrega orgànica és una de les principals variables en el disseny d'un aiguamoll ja que d'aquesta en dependrà l'eficiència en l'eliminació de contaminants. La càrrega orgànica ha d'estar en equilibri amb la capacitat d'oxidació de l'aiguamoll per evitar que es produeixi un excessiu desenvolupament de les zones anaeròbiques la qual cosa podria generar males olors, o la creació d'una biopel·lícula afavorint el rebliment. Segons Garcia (2004), per tal d'obtenir un rendiment del 90% en l'eliminació de la DBO₅ és aconsellable que els aiguamolls operin amb una càrrega orgànica superficial no superior a 5,9 g DBO/m²·dia en aiguamolls amb profunditats de 0,3 metres, o de 2,0 g DBO/m²·dia si la profunditat és de 0,5 metres. En general, es considera que la càrrega superficial de DBO ha de limitar-se a un màxim d'entre 4,0 i 7,5 g DBO/m² i dia, la qual cosa equival a 7,2 i 13,5 g DQO/m² respectivament.

3.2.1.5 Aiguamolls a l'Estat Espanyol

Espanya conta amb un total de 10.737 m² de superfície d'aiguamolls construïts aproximadament. Comparat amb la resta d'Europa, aquesta tecnologia encara es troba als seus inicis de desenvolupament, de fet, segons un estudi realitzat a Espanya sobre els sistemes de tractament d'aigua residual urbana van desvetllar que el 80% del aiguamoll construïts de flux subsuperficial s'han construït durant els últims 5 anys (Fig. 3.4).

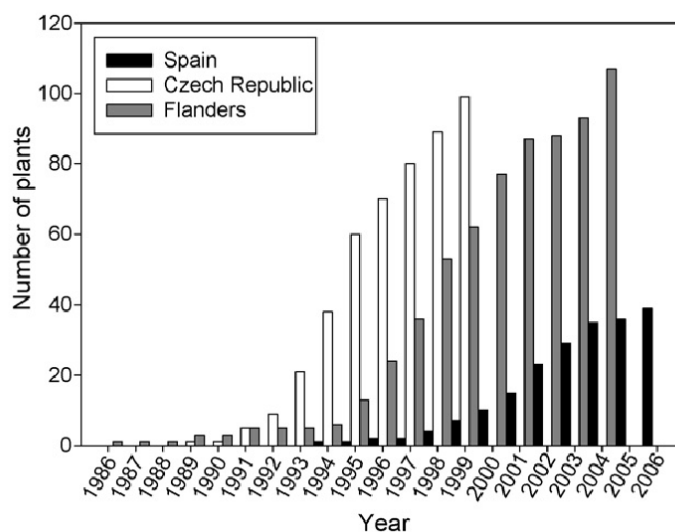


Fig. 3.4 Nombre de plantes de tractament basades en aiguamolls construïts durant els últims anys a Espanya, República Txeca i Regió de Flandes (Bèlgica) (Vymazal 2002, Rousseau et al. 2004)

Segons els resultats de Puigagut (2007) els aiguamolls construïts de flux subsuperficial horitzontal d'Espanya operen amb càrregues bastant més elevades que la resta de plantes d'Europa com es mostra a la Taula 3.1 encara que els rendiments d'eliminació són acceptables ja que es troben al voltant del 70%.

Taula 3.1 Valors mitjos de la càrrega orgànica a la que operen diferents plantes d'aiguamolls construïts de flux subsuperficial horitzontal d'Europa (Vymazal, 2002; Brix, 1994 and Schierup et al., 1990; Kowalik and Obarska-Pempkowiak, 1998; Sundblad, 1998)

Demanda Bioquímica d'Oxigen (g DBO/m²·dia)		
País	Mitjana±Desviació estàndard affluent	Eficiència (%)
Espanya	10,5±8,5	68,6%
República Txeca	3,28±2,7	83,5%
Dinamarca i UK	4,8±6,0	80,0%
Polònia	3,8±2,5	81,2%
Suècia	2,2±1,3	86,2%

Els resultats de la taula anterior mostren que la planta que opera amb una menor càrrega orgànica obté els majors rendiments (Suècia) i al revés, la que opera amb majors càrregues, els menors rendiments (Espanya).

3.2.2 Mecanismes d'eliminació de contaminants

3.2.2.1 Eliminació de matèria en suspensió (MES)

El sistema d'eliminació de la matèria en suspensió (MES) és degut bàsicament a diferents fenòmens de tipus físics que es descriuen a continuació. En primer lloc cal destacar la sedimentació, que es produeix a conseqüència de la baixa velocitat de circulació de l'aigua, i el tamisat entre els espais intersticials del medi granular. A tot això cal afegir les forces d'adhesió entre sòlids que promouen la formació de partícules de major magnitud i per tant de major pes que van sedimentant.

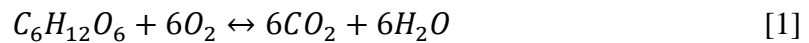
En els aiguamolls de flux subsuperficial horitzontal la major part de l'eliminació de la MES es desenvolupa a prop de la zona d'entrada i la seva concentració va disminuint a

mesura que avança el flux. Diversos estudis han demostrat que un 50% s'elimina durant el primer terç de l'aigüamoll.

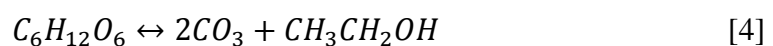
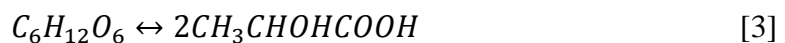
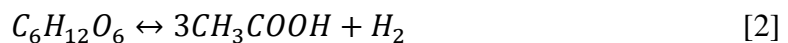
En general el rendiment d'eliminació de la matèria en suspensió sol ser molt elevada (90%) produint efluent amb concentracions menors de 20 mg/l. Cal vigilar per això el contingut de MES en l'aigua residual a tractar, ja que si és molt elevat (per exemple si no es disposa d'un pretractament) pot provocar el rebliment de l'aigüamoll.

3.2.2.2 Eliminació de matèria orgànica (MO)

L'eliminació de la matèria orgànica en aigüamolls és el resultat de nombrosos processos físics, químics i biològics que succeeixen de forma simultània i pot produir-se tant per via aeròbica com anaeròbica. La degradació aeròbia és efectuada per bacteris heteròtrofs aeròbics i és més eficient ja que obtenen amb el mateix substrat més energia que les anaeròbiques, per això una aportació insuficient d'oxigen frenaria l'eliminació de matèria orgànica. Aquest procés es produeix segons la següent reacció (*eq. 1*):

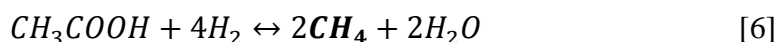
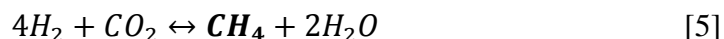


La degradació per via anaeròbia es duu a terme en diverses etapes i a les zones profundes de l'aigüamoll on l'oxigen dissolt és més escàs i per bacteris heteròtrofs de tipus anaeròbic estricte o facultatiu. En la primera etapa les molècules complexes es transformen per fermentació en compostos senzills intermedis com l'àcid acètic (*eq. 2*), l'àcid làctic (*eq. 3*), l'etanol (*eq. 4*) i gasos com el CO₂ i l'H₂ segons les reaccions a continuació:

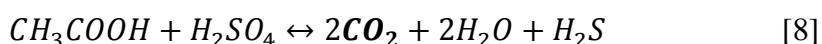
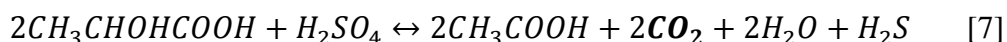


En una segona etapa altres grups de bacteris degraden els productes intermedis segons els processos següents:

a) Metanogènesi (eq. 5 i eq. 6):



b) Sulfatoreducció (eq. 7 i eq. 8):



c) Desnitrificació (eq. 9):



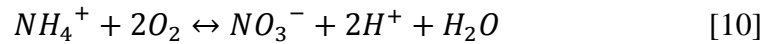
Tot i els processos que es duen a terme acabats de descriure, no s'aconsegueix una eliminació completa de la matèria orgànica, sobretot en els aiguamolls de flux horitzontal ja que a mesura que les vies anaeròbiques guanyen importància, disminueix l'eficiència en l'eliminació. En canvi, en els aiguamolls de flux vertical s'arriben a majors rendiments d'eliminació per la predominança de les vies aeròbiques.

Els valors més típics dels rendiment tan per la Demanda Química d'Oxigen (DQO) com per la Demanda Bioquímica d'Oxigen (DBO) oscil·len entre 75 i 95% que resulten en valors a l'efluent de 20mg DBO/l i 60mg DQO/l.

3.2.2.3 Eliminació de nitrogen

Hi ha diferents tipus de nitrogen presents a les aigües residuals a tractar: el nitrogen orgànic, el nitrogen amoniacal (NH_4^+) o nitrogen oxidat (NO_2^- i NO_3^-). El primer es sol eliminar amb la matèria en suspensió i la resta segons processos de volatilització, adsorció, assimilació per part de les plantes i nitrificació-desnitrificació.

Per a l'eliminació del nitrogen amoniacal (NH_4^+) el principal procés és la nitrificació que el transforma en nitrats per oxidació i la seva velocitat és proporcional a la quantitat d'oxigen dissolt a l'aigua segons la reacció següent (*eq. 10*):



Per altra banda el nitrogen en forma de nitrats (NO_3^-) s'elimina mitjançant la desnitrificació i la posterior alliberació de gasos d'òxid nítrós (N_2O) i nitrogen molecular (N_2) seguint la reacció (*eq. 9*). Aquest procés en canvi, és efectiu en aiguamolls de certa profunditat ja que augmenten les zones exemptes d'oxigen.

3.2.2.4 Eliminació de fòsfor

La presència de fòsfor més habitual a les aigües residuals es troba en forma d'ortofosfats (PO_4^{-3} , HPO_4^{-2} , H_2PO_4^- , H_3PO_4) i de fòsfor orgànic.

Els mecanismes d'eliminació del fòsfor solen ser de tipus biòtic, assimilació per part de les plantes i microorganismes, i abiòtic, que inclou l'adsorció pel medi granular. Encara que, igual que els sistemes convencionals de depuració, la seva eliminació és complicada sent els rendiments més habituals entre 10 i 20%.

3.3 EMISSIÓ DE GASOS D'EFECTE HIVERNACLE

3.3.1 Els gasos amb efecte hivernacle

Es denominen gasos amb efecte hivernacle (GEI) aquells contaminants atmosfèrics que la seva presència a l'atmosfera contribueix a l'efecte hivernacle, és a dir, aquells gasos que retenen part de l'energia que la superfície del planeta emet pel fet d'haver sigut escalfada per radiació.

Estudis recents evidencien augments del 9-26%, 4-29% y 3-6% de concentracions de diòxid de carboni, metà i òxid nítrós respectivament (Liikanen et al., 2006) en els últims

anys. A la **Fig. 3.5** s'observa aquesta tendència en augment des del 1800 al 2000. I pel que fa a l'aportació de metà i òxid nítrós provinent dels aiguamolls s'estima que sigui d'un 25% aproximadament.

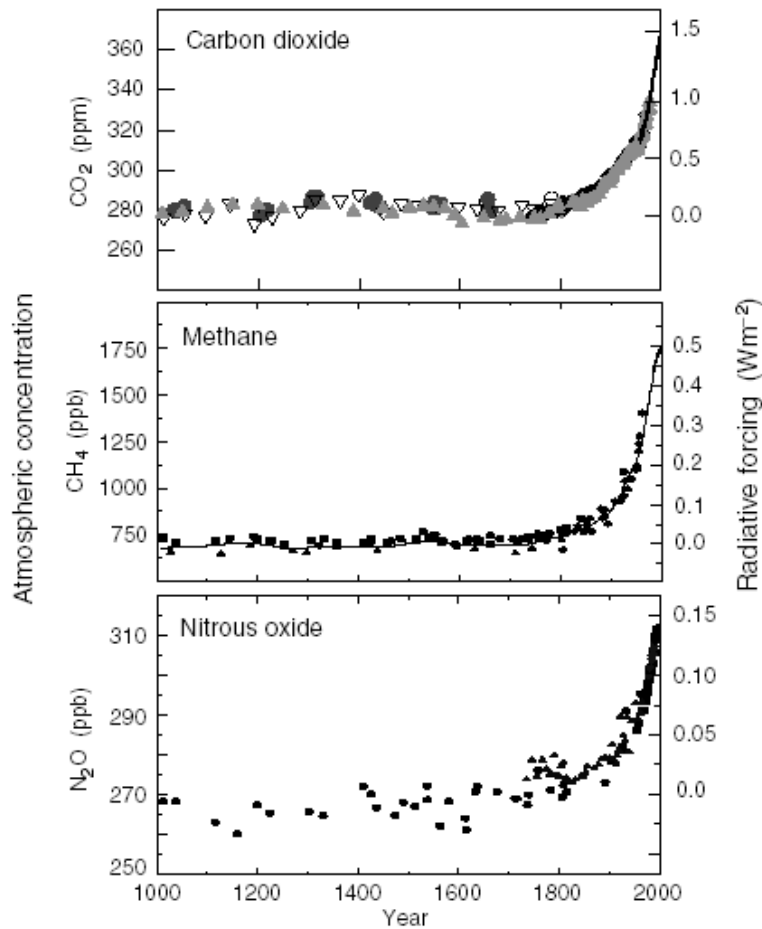


Fig. 3.5 Tendència evolutiva de les concentracions de gasos amb efecte hivernacle

3.3.1.1 L'òxid nítrós (N₂O)

L'òxid nítrós és un gas que es produeix durant els processos de desnitrificació, és a dir, en el procés de reducció del nitrat (NO₃⁻) a nitrit (NO₂⁻) i a compostos de nitrogen gas (N₂O o N₂) en condicions d'absència d'oxigen. L'augment de les emissions d'òxid nítrós venen donades per l'acumulació d'amoni (Friedel, et al. 1999 i 2000) a l'aigua residual provinents de detergents no biodegradables.

S'ha de dir que la proporció de càrrega de nitrogen que s'emet en forma de N₂O-N representa una part molt petita del nitrogen que realment és eliminat, segons Sovik et al.

(2006) va del 0,0037 al 1,6%. En termes absoluts, les emissions obtingudes d'òxid nítrics en aiguamolls construïts de flux subsuperficial horitzontal d'Estònia, Noruega i Polònia obtingudes per Sovik et al. (2006) es mostren a la **Taula 3.3** juntament amb els de metà, i es troben dins del rang que va des de 0,08 fins a 5,2 mg N₂O-N/m²·dia durant els mesos d'hivern i de 0,90 a 440 mg N₂O-N/m²·dia les emissions registrades els mesos d'estiu.

3.3.1.2 El metà (CH₄)

El metà és un gas d'efecte hivernacle que contribueix a l'escalfament global del planeta Terra i que té un potencial escalfament de 25, és a dir, que en un temps mig de 100 anys, cada kg de CH₄ escalfa la Terra 25 vegades més que la mateixa massa de CO₂. No obstant, hi ha unes 200 vegades més diòxid de carboni a l'atmosfera que metà. (IPCC, 2007).

La producció de metà, en el context on s'emmarca el present treball, resulta de la fermentació de la matèria orgànica en aiguamolls sota condicions anaeròbiques. D'entre les altres fonts d'emissió naturals de metà, aquesta és la més important, com es pot veure a la **Taula 3.2** a continuació:

Taula 3.2 Emissions de metà d'origen natural (IPCC 2007)

Emissions de metà procedents d'origens naturals (Tera grams CH₄/any)			
Origen	Massa (Tg/any)	% sobre origen natural	% sobre el total
Aiguamolls (arrossars inclosos)	225	83%	37%
Tèrmits	20	7%	3%
Oceà	15	6%	3%
Hidrats	10	4%	2%
Total	270	100%	45%

Pel que fa a les emissions que provenen d'activitats humanes com la indústria, els abocadors o els incendis forestals que també són contribuents a l'atmosfera d'aquest gas representen el 55% del total de les emissions.. En **Fig. 3.6** es mostra el cicle del metà segons les fonts d'on provenen.

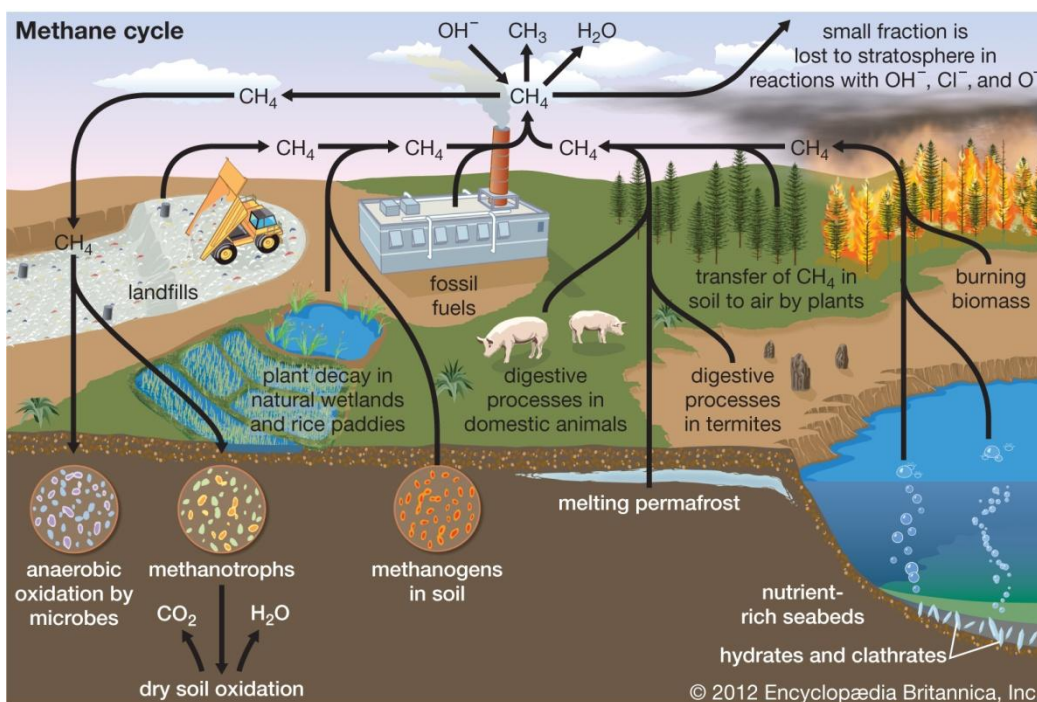


Fig. 3.6 Cicle del metà segons l'Enciclopèdia Britànica, Inc.

Com es pot veure de la **Taula 3.2** els aiguamolls són fonts molt importants de metà i per això aquest augment en l'interès de poder quantificar l'emissió que és bàsicament l'objectiu d'aquest treball.

Segons l'estudi realitzat per Sovik et al. (2006) les emissions de metà en aiguamolls construïts de flux subsuperficial horitzontal poden oscil·lar entre 6 i 190 $\text{mg CH}_4\text{-C/m}^2\cdot\text{dia}$ durant els mesos d'hivern i de 110 a 300 $\text{mg CH}_4\text{-C/m}^2\cdot\text{dia}$ pels mesos d'estiu. Els seus resultats dels aiguamolls situats a Estònia, Polònia i Noruega es troben a la **Taula 3.3** al final de l'apartat 3.3.1.3 *El diòxid de carboni (CO_2)*.

3.3.1.3 El diòxid de carboni (CO_2)

El diòxid de carboni és el principal responsable de l'efecte hivernacle. Prové principalment de la combustió dels combustibles fòssils, és a dir, carbó, petroli i gas natural per obtenir energia.

En el marc del projecte que ens ocupa, el CO_2 resulta de l'eliminació de la matèria orgànica com a producte de les reaccions de sulfatoreducció i desnitrificació. Es

considera un important contaminant atmosfèric que amb el seu augment progressiu pot conduir al canvi climàtic del planeta.

Segons l'estudi de Sovik et al. (2006) de les emissions de gasos d'efecte hivernacle a diferents aiguamolls d'Europa (Estònia, Polònia i Noruega), el CO₂ és el que presenta valors més alts amb una mitjana de 1.200 mg CO₂-C/m²·dia durant els mesos d'hivern i de 45.000 mg CO₂-C/m²·dia a l'estiu. Els resultats més detallats segons els aiguamolls es troben a la **Taula 3.3** a continuació.

Cal tenir en compte que els valors que es mostren a continuació de l'estudi de Sovik et al. (2006) s'han pres en un ambient molt diferents del d'aquesta tesina ja que en el primer cas són països de climes més freds que aquí.

Taula 3.3 Emissions dels gasos d'efecte hivernacle segons estudi de Sovik et al. (2006) (mitjana ±error).
Reproduced from Journal of Environmental Quality. Published by ASA, CSSA, and SSSA

País	Aiguamoll	N ₂ O-N (mg/m ² ·dia)		CH ₄ -C (mg/m ² ·dia)		CO ₂ -C (mg/m ² ·dia)	
		Estiu	Hivern	Estiu	Hivern	Estiu	Hivern
Estònia	Kodijärve	7,1±1,2	1,6±0,23	340±240	1,5±0,30	3.800±210	960±66
Estònia	Köö	4,2±0,82	1,1±0,31	160±38	11±4,5	2.100±240	280±29
Noruega	Ski	6,9±4,3	36±22	130±43	-1,5±6,9	790±170	260±53
Polònia	Nowa S.	-	-	670±220	44±34	3.300±650	560±160
Mitjana		5,9±0,81	2,2±0,65	300±110	6,0±1,9	2.900±160	690±42

3.3.2 Factors que influeixen en les emissions en aiguamolls

L'emissió dels gasos amb efecte hivernacle es produeix bàsicament en la respiració aeròbica, la desnitrificació, la sulfatoreducció i la metanogènesi com es pot veure en les reaccions (eq. 5, 6, 7, 8 i 9) de l'apartat 3.2.2 *Mecanismes d'eliminació de contaminants*. Aquests processos es veuen influenciats per factors externs com poden ser la càrrega de matèria orgànica continguda en l'aigua residual, la temperatura de l'aigua, la vegetació existent o la profunditat de l'aiguamoll entre d'altres.

Els aiguamolls construïts de flux subsuperficial horitzontal, corresponent al cas d'estudi, són considerats principalment sistemes anaeròbics, afavorint d'aquesta manera la producció de CH₄ en front de N₂O.

3.3.2.1 Estacionalitat

La temperatura també és un factor que influeix en l'emissió dels gasos amb efecte hivernacle, en especial el metà com es veurà a continuació.

Es pot concloure de varis experiments realitzats que en augmentar la temperatura de l'aigua, i per evaporació disminuir el calat, augmenta l'alliberament de metà provinent de l'aiguamoll, mentre que pel que fa a l'òxid nitrós no es fa tan notòria aquesta influència.

Aquest fenomen es pot veure representat ens els gràfics a continuació extrets de l'article de Visanen et al. (2006) durant el mes d'Agost de 2001 a l'Agost del 2002 a l'aiguamoll construït de Kompasuo (Finalàndia).

En els tres gasos representats es veu clarament que les emissions durant l'hivern (de Novembre a Març) són inferiors que les de la resta de l'any. En el cas del metà es tenen els valors més alts durant els mesos de tardor i la mitjana és de 380 ± 46 mgCH₄/m²·dia. L'òxid nitrós presenta els seus valors més grans durant la primavera i l'estiu (del maig al Juliol), mentre que són negligibles durant l'hivern i la tardor (de l'Agost a l'Abril). El valor mig obtingut és de $0,28 \pm 0,04$ mgN₂O/m²·dia. I finalment el diòxid de carboni que és el que té valors més gran amb un valor mig de 9730 ± 530 mgCO₂/m²·dia, passant d'un valor mínim a l'hivern de 90 a un valor màxim a l'estiu de 33.660 mgCO₂/m²·dia.

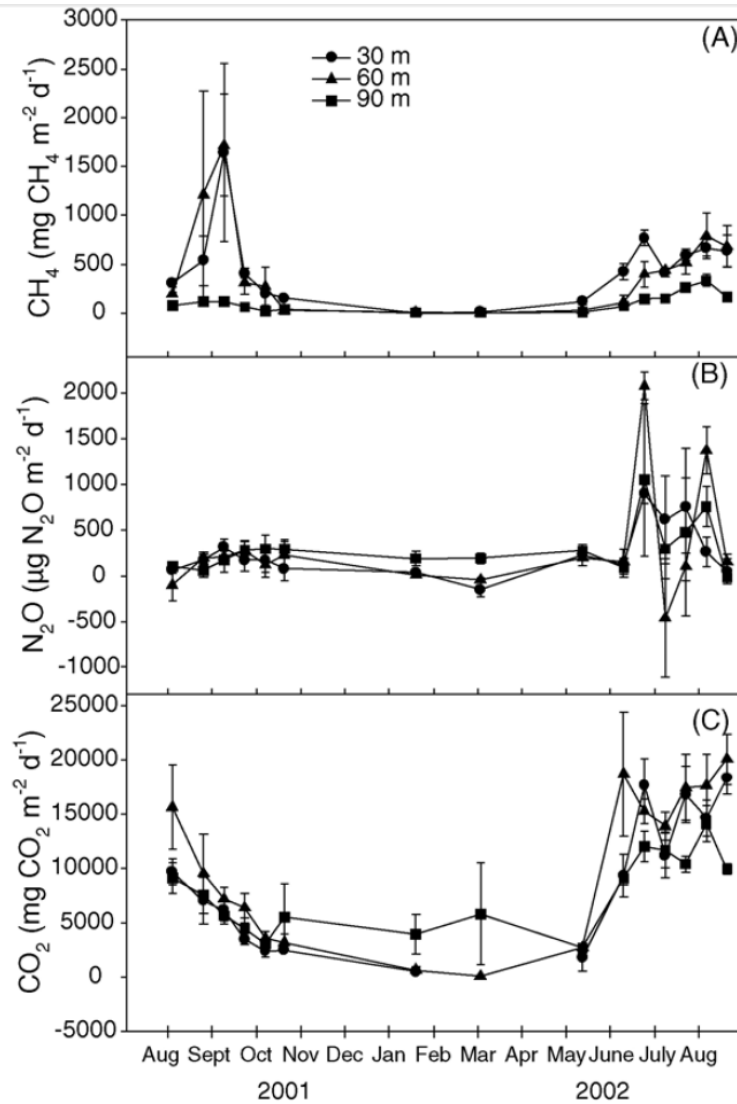


Fig. 3.7 Resultats emissions GEI segons els mesos de l'any a Kompsasuo (Finalàndia); Visanen et al. (2007)

3.3.2.2 Càrrega de matèria orgànica

L'eliminació de la matèria orgànica es considera el principal mecanisme de consum d'oxigen i per tant presenta una clara influència en les emissions dels gasos CH₄, N₂O i CO₂ en aiguamolls construïts, ja que una major concentració de nutrients a l'aigua residual estimula els processos bacteriològics causant un major flux de metà, òxid nitrós i diòxid de carboni. Una mostra d'això són les reaccions senyalades a l'apartat 3.2.2.2 *Eliminació de matèria orgànica (MO)* on apareixen com a productes aquests gasos.

Segons l'estudi que Inamori et al. (2007) va realitzar al Japó on va mesurar l'emissió de metà i òxid nitrós en diferents condicions segons les plantes (*Z. Laifolia* i *P. Australis*) i la càrrega orgànica (50, 100 i 200 mg DBO/L). A continuació es mostren representats els seus resultats amb els que va arribar a la conclusió que com més gran la càrrega orgànica, més metà s'emetia.

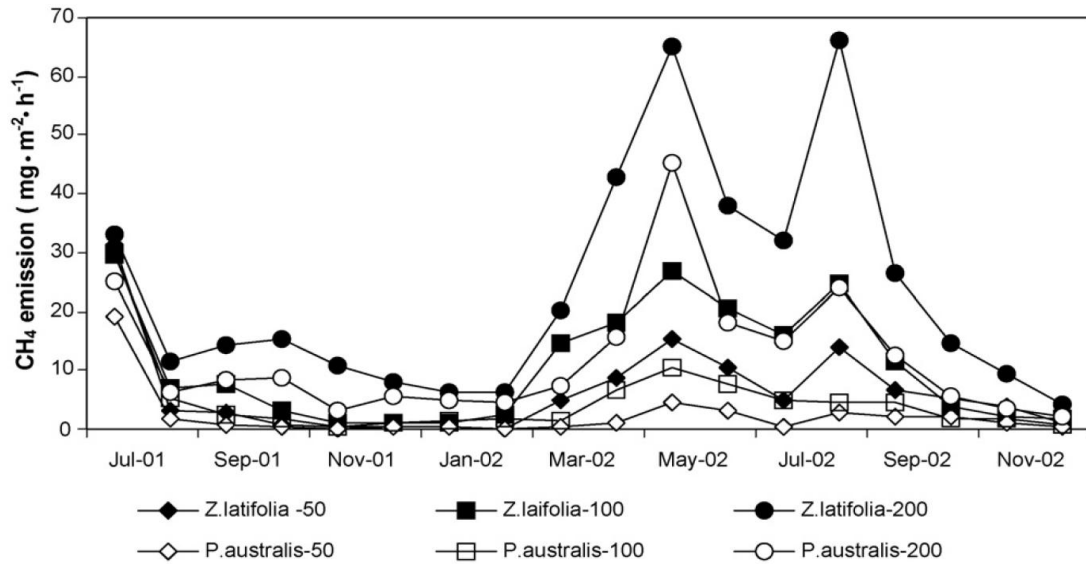


Fig. 3.8 Gràfic de les emissions de metà (mg/m²·h); Inamori et al., 2007

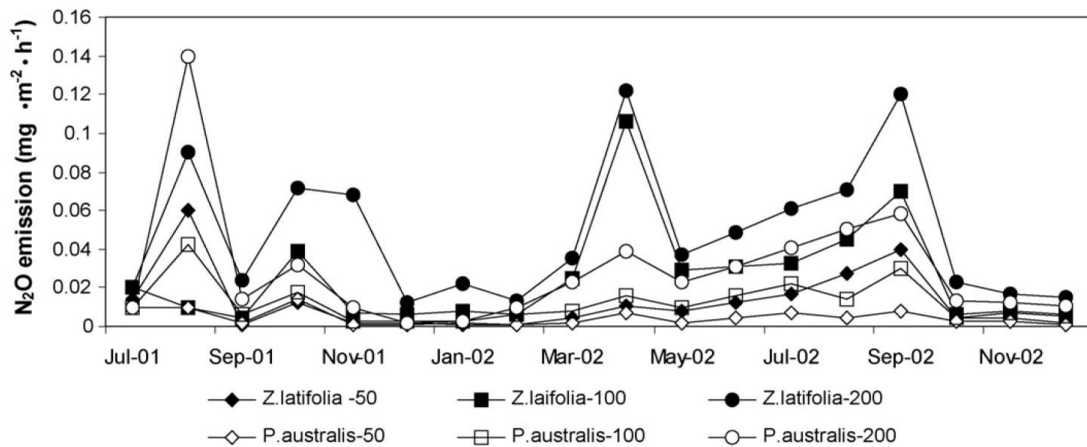


Fig. 3.9 Gràfic de les emissions d'òxid nitrós (mg/m²·h); Inamori et al., 2007

3.3.2.3 *Vegetació*

Els resultats d'alguns estudis indiquen que les emissions de metà són més altes en aiguamolls amb vegetació que sense (Whiting et al., 1993), ja que les plantes actuen com a conductores de metà. Hi ha estudis que també relacionen l'estacionalitat amb l'estat de la planta de manera que influeix en l'emissió de metà. Així per exemple, a la Fig. 3.8 els dos pics que es presenten coincideixen amb el creixement de la planta cap al març de manera que augmenta la biomassa i amb aquesta l'emissió, i del juliol al setembre quan les plantes maduren i la majoria de l'oxigen de la rizosfera es consumeix amb la respiració de les arrels.

Altres estudis també s'han fixat en les diferències entre espècies de plantes. A continuació s'afegeixen dues imatges de les plantes més comunes que es troben als aiguamolls.

3.3.2.4 *Profunditat de l'aiguamoll*

Existeix un estudi que compara l'emissió de metà en aiguamolls construïts segons la seva profunditat i es concloué que com més calat l'emissió és major degut a la major presència de zones anaeròbiques al fons on no arriba la llum del sol (Aguirre, 2004).

3.3.2.5 *Variació espacial*

En molts estudis s'ha mesurat l'emissió de metà en diferents punts de l'aiguamoll per veure si existeix diferència segons la mostra es pren més a prop o més lluny de l'entrada/sortida de l'aiguamoll. Els resultats de Visanen et al. (2006) indiquen que l'emissió és significativament més gran ($p < 0,001$) als punts de mostreig més propers a l'entrada de l'aigua residual. A la Taula 3.4 a continuació es mostra les mitjanes que va obtenir durant el període de Agost del 2001 a Agost del 2002, segons la distància a la que es troba el punt de mostreig respecte l'entrada de l'aigua (30m, 60m i 90m). En referència a l'òxid nitrós, no es va trobar una diferència indicativa entre els diferents punts segons la distància mostrejats.

Taula 3.4 Mitjanes i desviació típica de les emissions de metà segons la posició dins l'aiguamoll (mg/m²·dia) (Visanen et al., 2006)

Gas flux	2002			
	30 m	60 m	90 m	All sites
mg CH₄ m⁻² d⁻¹				
Mean	550	470	180	400
S.E.	45	76	23	35
mg CO₂ m⁻² d⁻¹				
Mean	13500	16600	10900	13600
S.E.	1190	1290	620	670
µg N₂O m⁻² d⁻¹				
Mean	420	540	390	450
S.E.	110	200	170	90

3.3.3 Tècniques de mesura dels gasos

Amb l'augment de l'emissió de metà, un important gas d'efecte hivernacle amb gran impacte pel que fa al canvi climàtic, s'han desenvolupat una gran varietat de tècniques per a mesurar l'intercanvi de gas que es produeix entre la superfície de l'aiguamoll i l'atmosfera. Bàsicament es diferencien dos grans grups que són: la tècnica micrometeorològica de correlació i les cambres.

La primera tècnica utilitza sensors de vent i metà de resposta ràpida i proporciona un valor mig de l'emissió integrat a una superfície que pot arribar a abastar centenars de metres quadrats. La desavantatge que presenta és l'elevat cost, la difícil operativitat i la manca de portabilitat.

El mètode de la cambra es detallarà a continuació així com les seves principals característiques. Cal dir, però que les avantatges principals són el seu baix cost i la seva elevada portabilitat. Per contra, limita la superfície d'acció on es mesuren les emissions.

3.3.3.1 La cambra estàtica

La mesura de l'emissió de gasos amb cambres està basada en la idea que hi ha una porció de superfície de l'aiguamoll que queda aïllada de l'atmosfera mitjançant les parets la cambra, de manera que la producció de gas es va acumulant al seu interior i amb l'anàlisi d'aquest contingut es pot obtenir l'emissió de l'aiguamoll.

Aquesta tècnica de mostreig consisteix en instal·lar una cambra de PVC amb la seva obertura sobre la superfície de l'aiguamoll i extreure mostres de l'aire de l'interior de la cambra cada un cert temps per tal d'obtenir l'increment de la concentració de metà emesa.

La taxa d'emissió de metà s'obté mitjançant la relació existent entre l'increment obtingut a l'interior de la cambra, el seu volum i la superfície de mesura sota la cambra resultant en un valor amb dimensions de mg/m^2 .

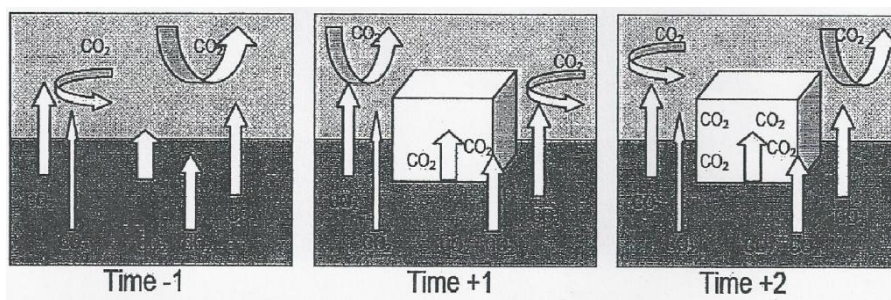


Fig. 3.10 Mètode de la cambra tancada i l'evolució en el temps (Survival Guide to Maanika 2010)

El fet d'utilitzar la tècnica de la cambra per a la presa de mostres dels gasos emesos en els aiguamolls, pot afectar el règim del flux que s'està intentant mesurar. Així doncs, el disseny de la cambra és un factor molt important a tenir en compte per tal de reduir aquesta afectació.

A continuació es presenta la Taula 3.5 amb criteris pel disseny de les cambres basats en recomanacions anteriors (Hutchinson and Livingston, 1993, 1995, 2002; Holland et al., 1999; Davidson et al., 2002, Smith and Conen, 2004; Rochette and Hutchinson, 2005; Rochette and Bertrand, 2007). A més a més, també hi ha una estimació de la importància (very poor, poor, good, very good) que té cada factor en l'obtenció d'uns resultats acceptables.

Taula 3.5 Característiques i dimensions de la cambra a tenir en compte de cara a uns bons resultats (Philippe Rochette and Nikita S. Eriksen-Hamel, 2008)

Chamber characteristics	Very poor (0)	Poor (1)	Good (2)	Very good (3)
<u>Binary and Non-numerical Characteristics</u>				
Insulation		no		yes
Vent		no		yes
Pressurized sample (fixed-volume container only)		no		yes
Quality control sample	no			yes
Time zero sample taken		no		yes
Nonlinear model considered	no			yes
Temperature corrections		no		yes
<u>Numerical Characteristics</u>				
Height of chamber	<10cm	10 to 20cm	20 to 40cm	≥40cm
Area/perimeter ratio	2.5cm	2.6 to 6.25cm	6.25 to 10cm	≥10cm
Duration of deployment	>60min	>40-60min	>20-40min	≤20min
Number of samples	1	2	3	4
Duration of sample storage (plàstic syringe)	>2dies	1-2dies	<1dia	

Per a una major claredat, es detallen en els següents apartats les característiques del disseny de les cambres i de la metodologia de la presa de mostres que influeixen en els resultats.

3.3.3.2 Aïllament de l'atmosfera

En relació a aquest factor, bàsicament es poden diferenciar dos tipus de cambres segons si el seu interior queda aïllat de l'atmosfera (*non-vented chambers*) o hi ha un tub de connexió que la connecta amb l'interior de la cambra (*vented chambers*).

En les cambres obertes a l'atmosfera es transmeten els canvis de pressions i les fluctuacions de l'aire retingut dins la cambra, minimitzant d'aquesta manera l'alteració dels fluxos de gasos del sòl (Hutchinson and Mosier, 1981; Hutchinson and Livingston, 2001). A més a més amb el tub de ventilació també es resol el problema dels canvis de volum i pressió de l'interior de la cambra durant la presa de mostres.

Fins ara semblaria que en qualsevol cas és recomanable l'ús del tub de connexió per uns millors resultats de l'emissió de gasos, però hi ha autors que afirmen que els problemes

que es poden veure solucionats amb aquest element de disseny són de menor importància que els que pot causar (Conen et al., 1998). A destacar que en sòls permeables amb cambres connectades els resultats obtinguts de l'emissió de gasos són superiors que en cambres aïllades en canvi en sòls impermeable és el contrari degut a possibles pèrdues per difusió.

3.3.3.3 Segellament de la superfície del sòl

Aquest factor descriu com d'efectiu és el disseny i el desplegament de la cambra sobre l'aiguamoll reduint el risc del gas a filtrar-se per les vores inferiors de la cambra.

Per a un bon segellament es procedeix a la instal·lació d'un collar fix que travessi verticalment l'aiguamoll. Per a la presa de mostres es col·loca la cambra a sobre fins que la part inferior entri en contacte amb l'aigua i així queda totalment segellada. El problema que presenta aquest mètode és que com que és un element permanent pot acabar pertorbant les condicions originals de l'aiguamoll, a més a més d'inferir en els processos biològics responsables de l'emissió de gasos.

3.3.3.4 Durada del desplegament i número de mostres

La majoria de problemes relacionats amb la presència de cambres a la superfície del sòl, com els canvis de temperatura de l'aire i del sòl i la humitat, augmenten amb el temps total del mostreig. Per tant, per a l'obtenció d'uns resultats significatius, la presa de mostres s'ha de realitzar en el mínim temps possible. S'estima que campanyes de mostreig majors a 40 minuts són més provables de resultar en impactes negatius per les condicions de la cambra. Com es veu a la Taula 3.5, l'òptim són desplegaments inferiors a 20 minuts.

Pel que fa al número de mostres és directament proporcional a la precisió de la determinació de la variació de la concentració del gas estudiat en el temps (dC/dt). En aquest sentit, és obligatori un mínim de 3 mostres però preferiblement 4 o més preses durant el temps de desplegament de la campanya.

3.3.4 Models d'ajust de les emissions dels gasos amb efecte hivernacle: Regressió lineal

L'avaluació de l'emissió de gasos mitjançant cambres estàtiques consisteix en una part de mesura, on es controla el canvi de la concentració a l'interior de l'espai confinat, i una part estadística, on s'estima la taxa d'emissió partint de les concentracions observades.

El model lineal consisteix fer una regressió lineal dels resultats obtinguts de la concentració, de manera que s'aconsegueix una expressió analítica que defineix la variació de la concentració de metà a la cambra en funció del temps. Aquest mètode és el més utilitzat malgrat s'hagi demostrat que no és del tot acurat ja que amb el mètode de la cambra estàtica l'emissió disminueix en el temps, resultant en una forma convexa en comptes de lineal (Matthias et al., 1978; Hutchinson and Mosier, 1981; Anthony et al., 1995; Healy et al., 1996). Aquest fenomen respon a la primera llei de gasos de Fick que anuncia que el flux d'un gas depèn del gradient de concentració. D'aquesta manera, quan la concentració de metà a l'interior de la cambra augmenta, l'emissió tendeix a disminuir (Conen and Smith, 2000; Healy et al., 1996).

Els desavantatges que presenta són que es subestima la taxa d'emissió de gasos com es veu a la següent figura (**Fig. 3.11**), comparant la pendent de la recta que representa la taxa d'emissió real i la de la recta de regressió lineal. No obstant, no es pot detectar mitjançant el factor de correlació ja que aquest pot prendre valors alts propers a 1, i igualment no ser representatiu de la realitat. És el cas de la figura que es mostra on el factor de correlació (R^2) de la regressió lineal pren un valor de 0,91 tot i presentar diferències amb l'emissió real.

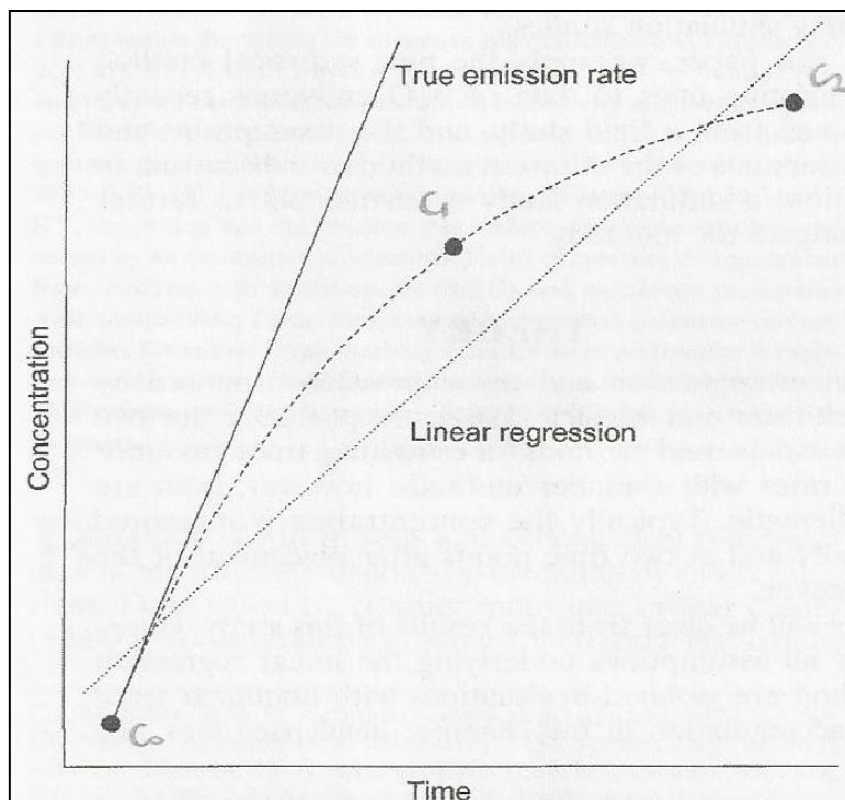


Fig. 3.11 Regressió lineal a partir de tres concentracions mesurades

És cert però, que aquest fenomen només ocorre quan els mostrejos són de llargs períodes de temps superiors a 60 minuts, ja que s'alteren les pressions parcials de metà dins la cambra i disminueix l'emissió.

4. MATERIALS I MÈTODES

4.1 DESCRIPCIÓ DE LA PLANTA

4.1.1 Dades generals

Tot aquest treball de camp es durà a terme a la planta pilot de la Universitat Politècnica de Catalunya (Campus Nord) al terrat de l'edifici D1, i bàsicament s'estudiaran tres aiguamolls amb diferents càrregues orgàniques de 20l/dia, 40l/dia i 60l/dia, que porten tractant l'aigua procedent del clavegueram del costat de la Caserna del Bruc des de mitjans del 2011.

Així doncs, en aquesta planta hi ha vuit aiguamolls construïts de flux subsuperficial els quals es diferencien segons el seu règim hidràulic. La disposició de cadascun d'ells així com la de la resta d'elements que intervenen en els tractaments que es duen a terme a la planta pilot es detall a la figura Fig. 4.1:

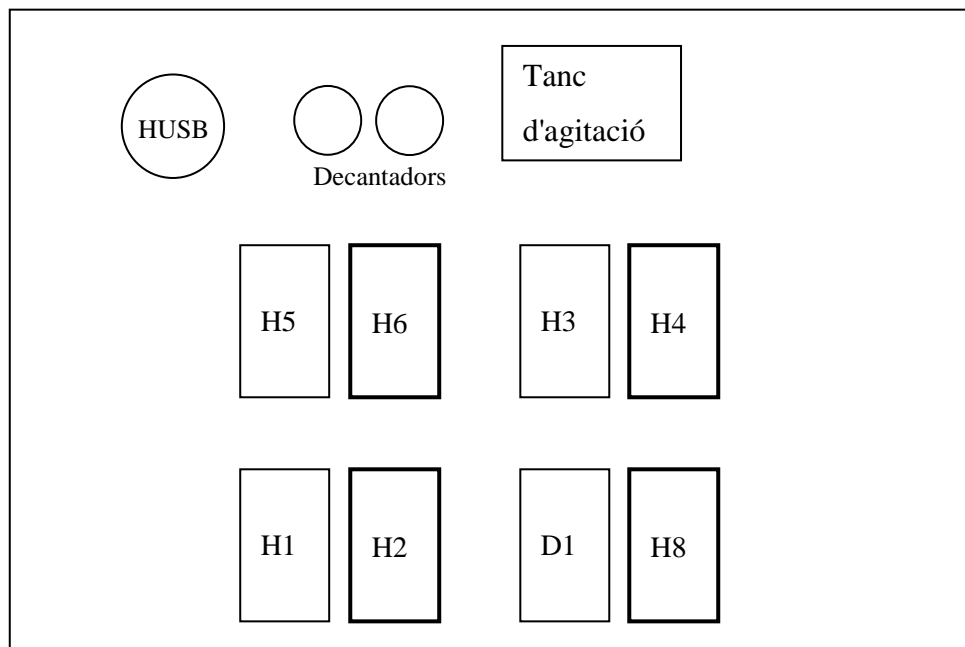


Fig. 4.1 Esquema general planta pilot de treball

La nomenclatura fa referència a la línia d'entrada de cada aiguamoll segons si són alimentats pel HUSB (H) o pels decantadors (D).



Fig. 4.2 Imatge de la planta al terrat de l'edifici D1 de la UPC

Tots els aiguamolls tenen les mateixes dimensions i les mateixes característiques pel que fa a la grava i al volum que ocupen. Aquestes es resumeixen a continuació a la **Taula 4.1**:

Llargada	70,5 cm
Amplada	55,25 cm
Alçada	39 cm
Diàmetre canonada interior	20 cm
Superfície de grava	0,39 m ²
Volum de grava	0,136 m ³
Porositat de la grava	0,4
Granulometria grava	D ₆₀ =7,30mm
Coefficient d'uniformitat grava	C _u =0,80
Volum d'aigua	5,45 · 10 ⁻² m ³

La canonada serveix de punt de mostreig facilitant la col·locació de la cambra. Per tal de reproduir les característiques de l'aiguamoll a l'interior de la canonada, hi ha col·locats uns testimonis de grava com es pot veure a la següent fotografia () feta a la planta d'estudi.



Fig. 4.3 Punt de mostreig de l'aiguamoll amb els testimonis de grava a l'interior de la canonada

Per a l'estudi que es desenvolupa en aquest treball només es van prendre mesures a quatre dels vuit aiguamolls. A continuació es detallen les característiques més rellevants dels aiguamolls d'interès (Taula 4.2).

Taula 4.2 Característiques aiguamolls d'interès (BC: Baixa, MC: Mitja, AC: Alta càrrega orgànica)

Nomenclatura	Aiguamoll	Alimentació	Cabal tractat
H2_BC	H2	HUSB	21 l/dia
H4_MC	H4	HUSB	42 l/dia
H6_AC	H6	HUSB	63 l/dia
H8_AC	H8	HUSB	63 l/dia

Cal comentar que l'aiguamoll H8_AC ha rebut l'aigua residual després del tractament primari pel HUSB a partir del 22 d'Agost de 2013, abans estava alimentat pel decantador i va passar de tractar un cabal de 21 l/dia a 63 l/dia.

A partir d'aquí ja no es farà més referència al nom dels aiguamolls en concret sinó a la càrrega orgànica segons sigui baixa, mitja o alta, agrupant d'aquesta manera els resultats dels aiguamolls H6 i H8.

4.1.2 Fases de tractament

A continuació es descriuen tots els tractaments que tenen lloc a la planta pilot des que l'aigua residual arriba al tanc inicial fins que surt dels aiguamolls. Amb l'avaluació de les propietats de l'aigua tant en el punt d'entrada com en el de sortida, es pot conèixer el rendiment d'aquests tractaments la qual cosa tindrà una important influència en l'emissió dels gasos d'interès.

4.1.2.1 Pretractament

El primer tractament a què es veu sotmesa tota l'aigua residual que arriba a la planta consisteix en un tanc agitat d'1 m³ dotat d'un sistema de desbast a l'entrada per poder eliminar els primers residus sòlids presents a l'aigua.

Les substàncies que normalment s'eliminen en aquest procés són restes de vegetals, pedres, i altres sòlids més voluminosos, que en cas d'entrar en el sistema podrien malmetre el circuit obturant-lo. A les següents figures (Fig. 4.4 i Fig. 4.5) es poden veure el filtre utilitzat per al pretractament, i el tanc que emmagatzema l'aigua filtrada i que alimenta als elements encarregats del tractament primari.

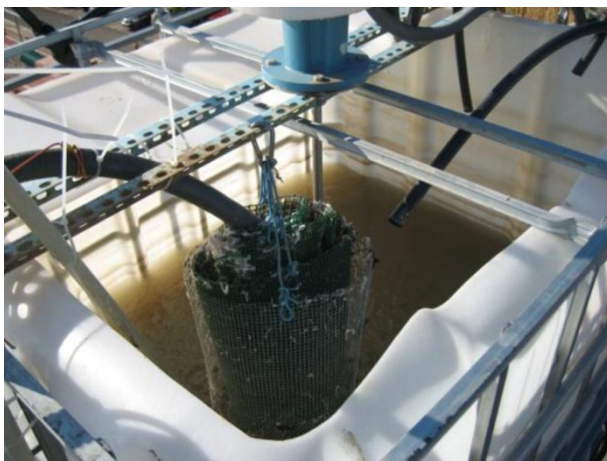


Fig. 4.4 Filtre pretractament



Fig. 4.5 Tanc d'agitació

4.1.2.2 Tractament primari

Una vegada l'aigua residual ha estat pretractada i abocada al dipòsit, es procedeix al tractament primari dut a terme per decantadors i un HUSB. En aquesta etapa s'eliminen gran part de les partícules en suspensió i flotants presents a l'aigua mitjançant el procés físic de decantació.

Tots els aigüamolls d'interès reben el tractament del HUSB que és un bioreactor tubular que opera en règim continu i flux ascendent, l'afluent entra per la part inferior del reactor i surt per la superior. Els principals processos físics que es duen a terme són la sedimentació, la filtració i l'absorció degut a l'agrupació dels microorganismes formant flocs. Aquest té un diàmetre interior de 300mm i altura total de 1900 mm.

4.1.2.3 Tractament secundari

Finalment, el tractament secundari es duu a terme pels aigüamolls de la planta d'estudi. Aquesta etapa consisteix en eliminar, mitjançant processos biològics, part de la càrrega contaminant que resta a l'aigua residual després d'haver estat sotmesa a un pretractament i un tractament primari.

L'aigua residual entra als aigüamolls per un únic punt situat a la part superior d'aquests, i surt per un punt de l'altre extrem i que es troba a la part inferior. El nivell de l'aigua

dins l'aiguamoll està regulat per un sistema de tubs regulables intenten mantenir-lo constant, de manera que quan entra aigua a l'aiguamoll, en surt el mateix volum.

4.2 ANÀLISI FÍSICO-QUÍMIC DE L'AIGUA

La caracterització de l'aigua té com a objectiu conèixer les propietats físiques, químiques i biològiques de l'aigua abans i després de ser tractada pels aiguamolls. En els apartats a continuació s'expliquen els anàlisis realitzats al laboratori que han permès conèixer el funcionament de la planta, és a dir, el rendiment en l'eliminació de nutrients de l'aigua.

Els paràmetres analitzats han estat:

- La presència d'amoni a l'aigua
- La demanda química d'oxigen (DQO)
- Sulfats i nitrats

4.2.1 Presa de mostres

Les mostres s'han pres just abans de dur a terme els anàlisis al laboratori, i això ha estat un cop per setmana entre les 9h i les 14h del matí a l'entrada i sortida dels aiguamolls com s'ha comentat abans per tal d'avaluar l'eficiència del sistema.

Així doncs, els punts de mostreig han estat:

- Sortida del tanc d'agitació (entrada dels sistemes de tractament primari) - 1
- Sortida dels decantadors i HUSB (entrada dels aiguamolls) – 2
- Sortida dels aiguamolls – 4

Per prendre cadascuna de les mostres s'han utilitzat unes ampolles de 500 ml on s'abocava l'aigua directament del tanc, HUSB o aiguamolls. En aquests últims s'ha intentat extreure la mínima quantitat d'aigua necessària pels anàlisis per tal de no alterar el règim intern.

4.2.2 Determinació colorimètrica de l'amoni

Per tal de determinar la presència d'amoni en les diferents mostres acabades de descriure, s'utilitza un mètode desenvolupat per Solórzano (1969) conegut com a mètode colorimètric del fenol. Com que els resultats s'obtenen mitjançant l'espectrofotometria pel caràcter colorimètric del procediment, s'han filtrat les mostres abans per evitar la interferència que pogués ocasionar la torbesa de l'aigua residual. A més a més, també caldrà diluir la mostra amb aigua destil·lada si aquesta presenta concentracions d'amoni superiors a 1 ppm de N-NH_4^+ ja que el rang de validesa de l'espectrofotòmetre és de 0 a 1 ppm.

El material utilitzat per a la detecció de l'amoni és:

- Pel filtratge: un matràs Kitasato, vasos de precipitats per abocar la mostra filtrada, filtres de 45 μm , bomba de succió.
- Per a la preparació dels reactius: proveta de 50 ml, vas de precipitats, balança, agitador magnètic, lleixiu, solució alcalina, nitroprussiat de sodi, solució alcohòlica.
- Per a la preparació de les mostres i obtenció dels resultats: matrassos aforats, Erlenmeyers, pipeta, espectrofotòmetre (Genesys 8, Spectronic Instruments), cel·la, aigua destil·lada.



Fig. 4.6 Material per el filtratge de l'aigua residual

El procediment seguit es basa en el mètode de Solórzano i es descriu a continuació:

1. Obtenció de la recta de calibrat utilitzant mostres preparades amb diferents concentracions de N-NH_4^+ .

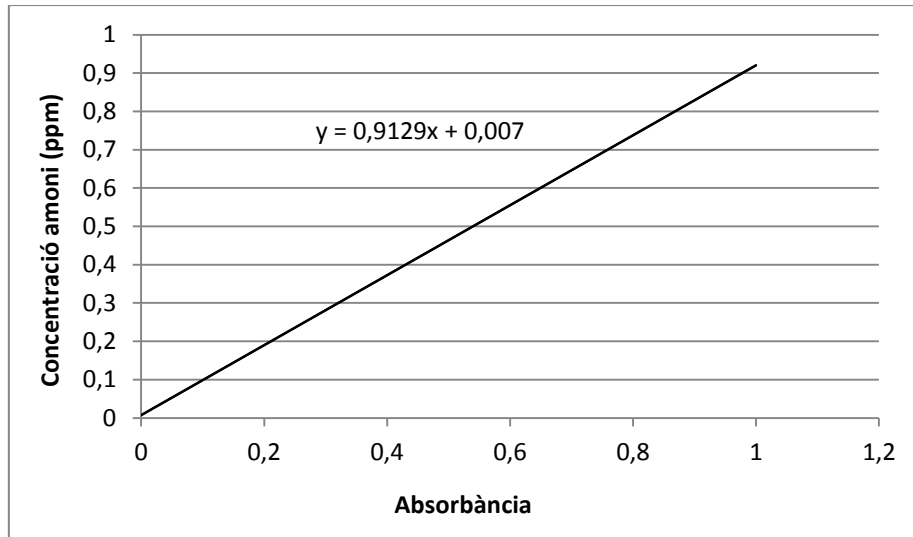


Fig. 4.7 Recta correlació entre el contingut d'amoni i l'absorbància mesurada

2. Filtrar l'aigua residual que s'ha recollit dels punts de mostreig per tal que els sòlids no interfereixin en els resultats.
3. Abocar els ml d'aigua residual necessaris segons els resultats del dia anterior i el rang de validesa de l'espectrofotòmetre, i enrasar amb aigua destil·lada fins els 50 ml. S'ha de fer una mostra on els 50 ml siguin exclusivament d'aigua destil·lada per establir el zero de referència.

Després de tot el procediment s'explicarà com calcular el volum d'aigua residual a utilitzar.

4. S'aboquen les mostres diluïdes als Erlenmeyers i s'afegeixen els següents reactius:
 - a. 2 ml de Nitroprussiat de sodi
 - b. 2 ml de solució alcohòlica

- c. 5 ml de solució oxidant preparada al moment mitjançant 40 ml de solució alcalina i 10 ml de lleixiu
5. Col·locar els Erlenmeyers a dins de la campana i passats 10 minuts es valora la intensitat del color que ha agafat cada mostra per si s'ha de repetir o no.
6. Després d'una hora i mitja es mesura l'absorbància amb l'espectrofotòmetre i la cel·la.
7. El concentració d'amoni s'obté mitjançant la recta de calibrat detallada al punt 1 d'aquest procediment.

El volum necessari d'aigua residual per a la preparació de les mostres només cal recalculat-lo en cas que l'absorbància obtinguda superi el rang de validesa de l'aparell de mesura que és de 0 a 1 ppm. El procediment a seguir és el següent:

- a. Passar el valor obtingut de l'absorbància a concentració d'amoni segons la recta de calibrat detallada al punt 1. Així s'obté la concentració de la mostra (aigua residual diluïda amb aigua destil·lada).
- b. Obtenció de la concentració de l'aigua residual multiplicant la concentració de la mostra per la dilució que s'ha aplicat. Per exemple si la dilució és de 10ml d'aigua residual per 50ml de mostra, es multiplica la concentració per 50/10.
- c. La nova dilució a aplicar per tal que l'absorbància entri dins el rang de l'aparell és:

$$ml \text{ aigua residual} = 50ml \text{ mostra} \cdot \frac{\text{concentració amoni}}{0,50} \quad [18]$$

4.2.3 Determinació de la Demanda Química d'Oxigen (DQO)

La demanda química d'oxigen (DQO) és un paràmetre que mesura la quantitat de substàncies que són susceptibles de ser oxidades. S'utilitza per a mesurar el grau de contaminació que pateix una aigua i s'expressa en mil·ligrams d'oxigen per litre (mgO_2/l).

El mètode utilitzat per a la seva mesura ha estat el mètode colorimètric, que consisteix en, mitjançant l'espectrofotometria, obtenir la presència de matèria orgànica en l'aigua residual d'estudi. Aquest procediment s'ha realitzat per a mostres filtrades i sense filtrar, per tal d'obtenir la DQO soluble en el primer cas, i la DQO total en el segon. L'equipament utilitzat és:

- Pel filtratge: un matràs Kitasato, vasos de precipitats per abocar la mostra filtrada, filtres de 45 µm, bomba de succió.
- Per a la preparació de les mostres: tubs de rosca i reixeta per la seva col·locació, solució digestora (dicromat de potassi), àcid sulfúric, campana i digestor.
- Per a la mesura de la DQO: espectrofotòmetre (Spectronic 20D+).



Fig. 4.8 Espectrofotòmetre utilitzat per a mesurar el contingut d'amoni

I el procediment és :

1. Encendre el digestor per tal que estigui a punt quan es tinguin les mostres preparades.
2. Es filtren les mostres d'aigua residual per a poder mesurar la DQO soluble.
3. Abocar 2,5 ml de mostra filtrada o sense filtrar en un tub de rosca.

- Col·locar la reixeta amb tots els tubs sota la campana i afegir el dicromat de potassi i l'àcid sulfúric.
- Traslladar els tubs al digestor i esperar dues hores perquè arribin a les condicions de mesura.



Fig. 4.9 Digestor amb els tubs de rosca col·locats al seu interior

- Deixar refredar.
- Mesurar l'absorbància de les mostres a l'espectrofotòmetre.
- Obtenció de la concentració (DQO) en funció de l'absorbància mesurada a partir de la següent recta:

$$\text{Concentració} = 2.641,70 \cdot \text{Absorbància} - 3,94 \quad [19]$$

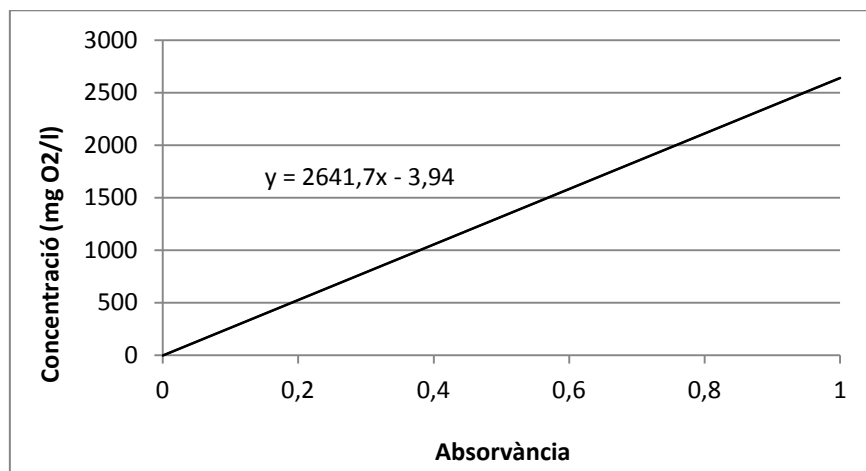


Fig. 4.10 Recta correlació entre la DQO i l'absorbància mesurada

De cada mostra s'han realitzat dues rèpliques per assegurar en la mesura del possible els resultats obtinguts.

4.3 EMISSIONS DE GASOS AMB EFECTE HIVERNACLE

La presa de mostres de les emissions dels gasos dels aiguamolls també s'ha realitzat un dia per setmana pel matí i durant els mesos d'Abril del 2013 al Setembre del 2014.

4.3.1 Tècnica de la cambra estàtica

La cambra estàtica, de la qual ja s'ha parlat a l'apartat 3.2.3.1 *Cambra estàtica*, és un mètode simple i de baix cost per estimar els canvis de concentració dels gasos emesos per l'aiguamoll en el temps i en un volum definit, no permetent l'intercanvi entre l'interior i l'exterior de la cambra ni fenòmens de difusió.

4.3.1.1 Material necessari

La cambra funciona de dipòsit del revés que col·locat sobre l'aiguamoll es van acumulant a l'interior els gasos emesos per aquest. A més, a la part superior té una obertura que roman tancada amb un septum durant la mesura on hi passen dos tubs i un termòmetre. Un dels tubs és per on es prenen les mostres amb les xeringues, i l'altre connecta l'interior de la cambra amb l'atmosfera per equilibrar les pressions. Finalment el termòmetre permet conèixer la temperatura en el moment dels mostrejos. A la Taula 4.3 es poden veure les dades rellevants de la cambra estàtica utilitzada:

Taula 4.3 Característiques dels elements de la cambra estàtica

Dimensions i materials de la cambra estàtica utilitzada		
Cambra	Diàmetre exterior	19 cm
	Diàmetre interior	18,35 cm
	Alçada	15 cm
	Material	Polipropilè
Septum	Material	Silicona
	Dimensions (Φ_{mig})	4 cm

Tub mostres	Longitud	16 cm
	Diàmetre interior	4 mm
Tub atmosfera	Longitud	2 m
	Diàmetre interior	2 mm

4.3.1.2 Procediment del mostreig

Per tal d'aconseguir les mínimes diferències en els resultats obtinguts de la presa de mostres, s'ha intentat seguir un determinat número de passos constants en totes les campanyes de mostreig començant per l'horari, és a dir, aquestes s'han dut a terme sempre entre les 9h i les 12h del matí.

S'han realitzat campanyes de mostreig de 40 minuts durant els quals s'han pres 5 mostres repartides en el temps; la primera a l'inici (minut zero), i després cada 10 minuts fins arribar als 40 minuts (0' – 10' – 20' – 30' – 40').

El procediment seguit ha estat el següent:

1. Preparació del material (xeringues, cambra, guants, cinta mètrica i cronòmetre) per tal que no influeixi el fet d'haver-lo utilitzat amb anterioritat.
2. Mesura del nivell de l'aigua a l'aiguamoll.
3. Muntatge de la cambra sobre l'aiguamoll vigilant que la part inferior d'aquesta estigui per sota el nivell de l'aigua per assegurar d'estanqueïtat de la cambra.
4. Extracció de la primera mostra a través de l'obertura superior de la cambra.
5. Connexió del ventilador a la bateria i comprovació que aquest funciona correctament, en cas que no funcionés, repetir procediment des del principi (1.).
6. Anotar temperatura de l'aigua i hora de presa de la primera mostra.

7. Esperar 10 minuts i prendre la segona mostra amb la xeringa connectada al tub d'extracció i anotar temperatura de l'aigua per la segona mostra.
8. Es repeteix el pas 7. tres vegades més per tal de tenir les 5 mostres (40 minuts en total) de la campanya de mostreig.

4.3.2 Cromatografia de gasos

La cromatografia de gasos és bàsicament una tècnica que s'utilitza per conèixer les concentracions de determinats gasos en una mostra no homogènia. Per això es fa passar la mostra per un conducte (columna) on també hi passa el gas portador, de manera que els temps de retenció de cada gas són diferents segons l'afinitat amb aquest últim gas.

El gas portador és generalment un gas inert per evitar reaccions amb els gasos de la mostra, en el cas d'estudi s'utilitza l'heli. Aquest es fa passar per la columna que és on es troba amb la mostra injectada a dins d'un forn d'acer inoxidable per tal de controlar la temperatura (per a la detecció del metà s'utilitza una rampa de temperatura de 90°C a 185°C).

A la Fig. 4.11 es pot observar un esquema d'un cromatògraf:

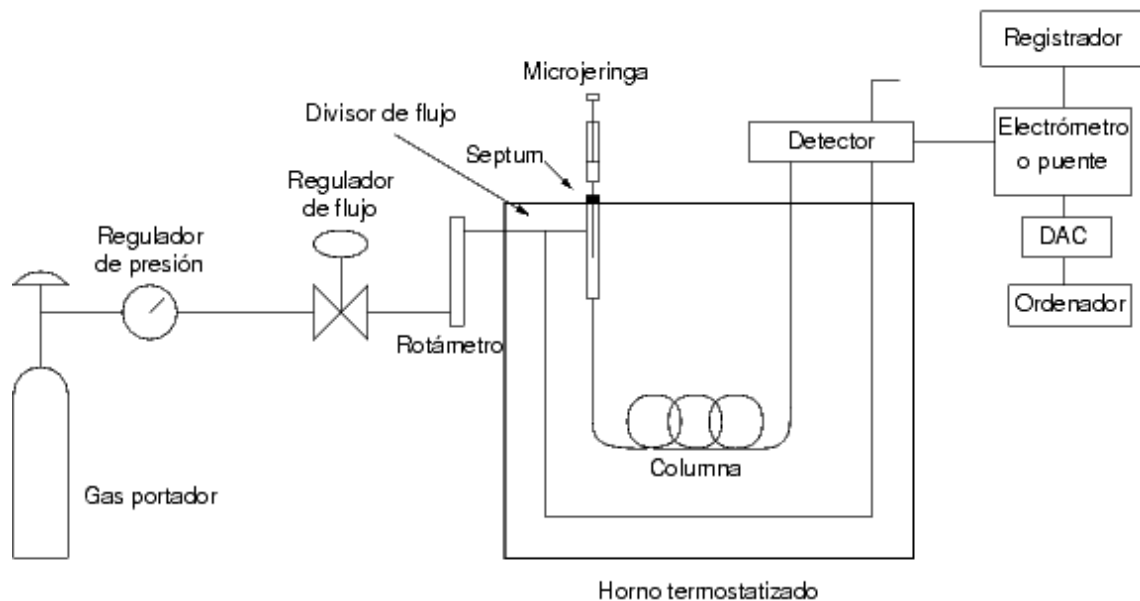


Fig. 4.11 Esquema d'un cromatògraf McNaair, Harold M. & Miller, James M. (1998)

Com es pot veure a la imatge superior, la mostra s'injecta per la part superior segellada amb silicona septa o *septum* mitjançant una microxeringa ja que les quantitats són petites.

La injecció és una part molt important en tot el procés de la que en depèn la qualitat del resultat. S'ha d'injectar la quantitat adequada i de manera ràpida per evitar el dispersament de la mostra.

Com a resultat s'obté un espectre del gas injectat en l'aparell en funció del temps anomenat cromatograma. La identificació de cada gas es realitza mitjançant l'associació dels pics que apareixen en el gràfic segons els temps d'aparició de cadascun coneguts prèviament, és a dir, en la detecció del metà per exemple, es coneix que el seu temps d'aparició és de 2 minuts i 25 segons, per tant si en aquell temps es detecta algun gas serà metà (havent configurat prèviament el cromatògraf amb el mètode del metà). Vegeu un exemple a continuació a la Fig. 4.12.

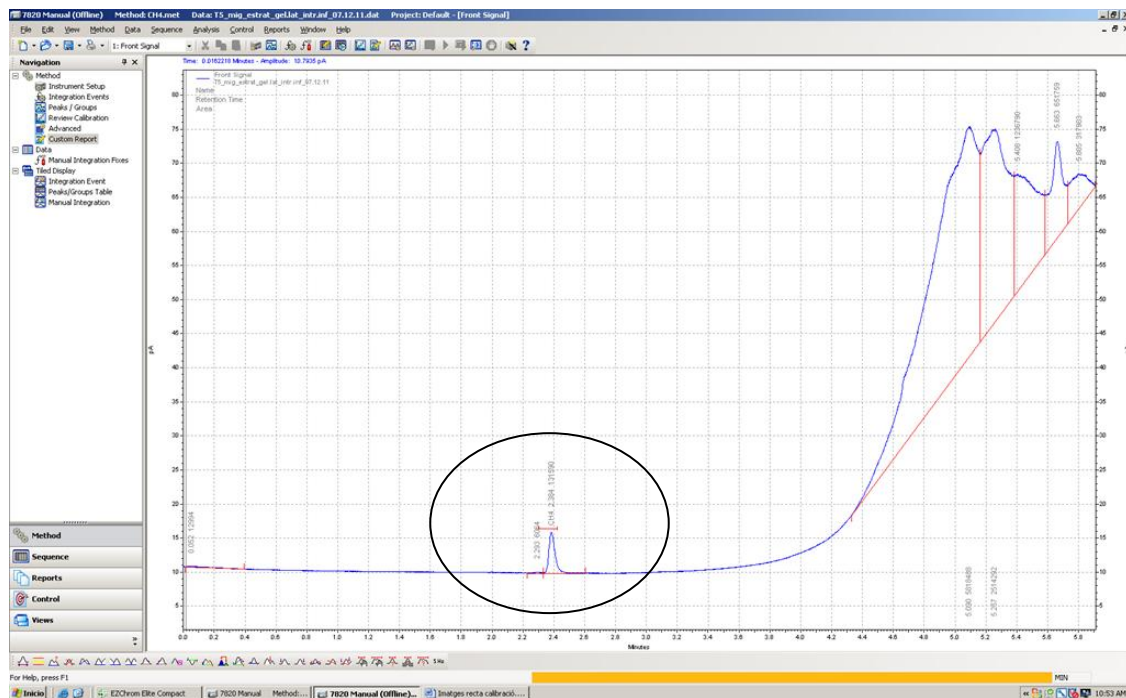


Fig. 4.12 Cromatograma metà; l'eix de les abscisses representa el temps i l'eix d'ordenades els Micro litres de metà (pic de metà encerclat). UPC, 29/05/2013

El cromatògraf utilitzat és un model *Aligent Technologies 7820A GC System* situat al laboratori de la secció d'Enginyeria Ambiental del departament d'Enginyeria Hidràulica, Marítima i Ambiental de la UPC de Barcelona. Les característiques del cromatògraf en la detecció del metà estan resumides a la Taula 4.4:

Taula 4.4 Característiques del cromatògraf

Característiques del cromatògraf usat en els mostrejos	
Cromatògraf	FID (Flame ionization Detector)
Columna	HP & Plot Q
Temperatura injector	250°C
Temperatura detector	250°C
Gas portador	Heli (He) i Nitrogen (N ₂)

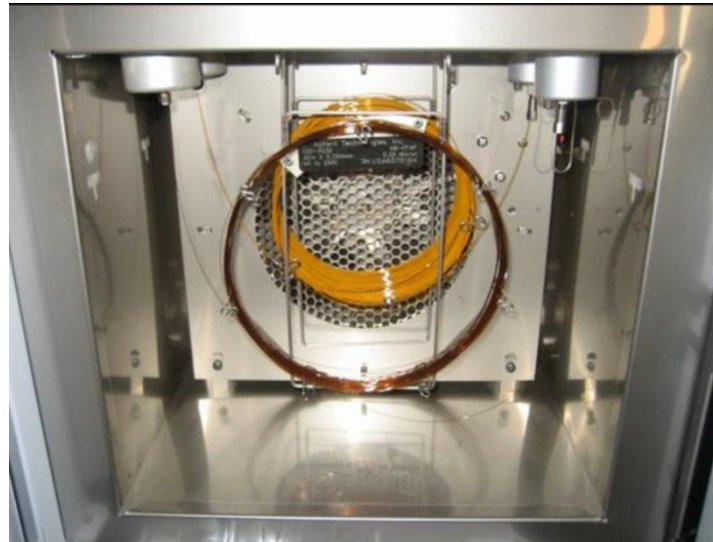


Fig. 4.13 Imatge de l'interior del cromatògraf del laboratori de treball de la UPC

4.4 TRACTAMENT ESTADÍSTIC DE LES DADES

L'anàlisi estadístic s'ha dut a terme amb el programa R utilitzant el paquet RCommander, amb l'objectiu de conèixer la influència de la càrrega orgànica en els diferents resultats obtinguts durant la part experimental. En cada cas es presentaran les mitjanes aritmètiques \pm les desviacions estàndards. Per tal de comprovar la normalitat de les variables (hipòtesi del test ANOVA) s'ha realitzat el test de Shapiro-Wilk's i en el

cas de complir-se s'han transformat les dades utilitzant logaritmes neperians. A més a més, s'ha comprovat la homogeneïtat de les variàncies (hipòtesi del test ANOVA) amb el test de Levene.

S'ha realitzat un test ANOVA de dos factors per comprovar l'efecte del tems de mostreig alhora que la càrrega orgànica i en la resta de casos, el test ANOVA d'un factor per conèixer la influència de la càrrega orgànica.

La significança utilitzada ha estat del 95%, de manera que per valors de p inferiors a 0,05 indica en una influència significativa del factor, i en canvi per a p-valors superiors a 0,05 la diferència entre les dades no resulta significativa.

5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

5.1 ANÀLISI DE L'AIGUA

En aquest apartat del treball es presentaran els valors obtinguts dels paràmetres que avaluen l'eficiència de l'aiguamoll i la qualitat de l'aigua de sortida. D'entre els indicadors que existeixen s'han mesurat la presència d'amoni, la demanda química d'oxigen (DQO) i la presència de sulfats i nitrats a l'entrada i la sortida del sistema de tractament per poder observar el funcionament de l'aiguamoll. Altres indicadors igualment interessants d'obtenir podrien ser la matèria en suspensió (MES), la demanda bioquímica d'oxigen (DBO) i el pH entre altres.

Tant la determinació del contingut d'amoni com la determinació de la DQO s'han realitzat un cop per setmana, amb data d'inici el dia 27 de Juny fins el 24 d'Octubre ambdós del 2013, amb un parèntesi durant el mes d'Agost. Tot i així, no es té el mateix número de dades de tots els elements degut a problemes tècnics com el baix nivell de l'aigua de l'aiguamoll o a la climatologia.

5.1.1 Determinació colorimètrica de l'amoni

Primerament, s'observa l'eficiència en l'eliminació de l'amoni en el tractament primari comparant els resultats obtinguts a l'entrada i a la sortida del HUSB en mg/litre i els percentatges d'eliminació.

Taula 5.1 Percentatges d'eliminació d'amoni en el tractament primari

	Mitjana±Desv. Estàndard	Màxim
HUSB	4%±15%	24%

Els valors d'eliminació de l'amoni després del HUSB són bàsicament insignificants degut a la poca presència d'oxigen al HUSB, pel fet de ser un reactor biològic anaeròbic, ja que el principal mecanisme d'eliminació de l'amoni en aiguamolls de flux subsuperficial és la nitrificació - desnitrificació que necessita d'una font d'oxigen per a poder produir-se. Es pot dir per tant que en aquesta primera fase no es produeix una eliminació eficient de l'amoni.

A continuació es presenta la Taula 5.2 on es mostra el número de dades i la mitjana juntament amb la desviació estàndard del contingut d'amoni segons la càrrega orgànica. I la Taula 5.3 on es mostren els percentatges d'eliminació de l'amoni que es produeixen en el tractament secundari comparant els resultat a l'entrada (EH_BC, EH_MC i EH_AC segons càrrega orgànica) i a la sortida dels aiguamolls (BC - baixa càrrega orgànica, MC - mitja càrrega orgànica i AC - alta càrrega orgànica).

Taula 5.2 Mitjana, desviació estàndard i número de dades del contingut d'amoni (g NH₄/dia)

	Nº de dades	Mitjana±Desv. Estàndard
EH_BC	11	0,54±0,11
Baixa Càrrega	11	0,24±0,17
EH_MC	10	1,02±0,11
Mitja Càrrega	5	0,75±0,12
EH_AC	10	1,53±0,17
Alta Càrrega	10	0,86±0,48

Taula 5.3 Percentatges d'eliminació als aiguamolls segons càrrega orgànica

	Mitjana±Desv. Estàndard	Màxim
Baixa Càrrega	57±29%	99%
Mitja Càrrega	24±16%	37%
Alta Càrrega	43±32%	92%

En els tres casos s'observa una disminució notòria en el contingut d'amoni de manera que es pot afirmar que en el tractament secundari sí que es produeix l'eliminació d'aquest contaminant arribant-se a reduir en alguns casos el 50%.

Per altra banda es veu que els percentatges d'eliminació són bastant elevats arribant a superar el 90% en diferents casos però també es tenen valors petits com del 3%. L'aiguamoll que presenta uns resultats més fluïxos és el de càrrega orgànica mitja que és també del que es tenen menys dades la qual cosa té influència.

En cap cas s'han trobat diferències significatives en els percentatges d'eliminació de l'amoni segons la càrrega orgànica aplicada a l'aiguamoll després d'haver realitzat un estudi estadístic ($p=0,15$), per tant no es poden treure conclusions de la seva influència.

Finalment per completar l'estudi, s'incorpora una representació gràfica dels resultats en forma de diagrama de caixes que conté la següent informació: valors màxims i mínims de la sèrie, percentils 25 i 75, la mediana i la mitjana aritmètica amb un punt blau.

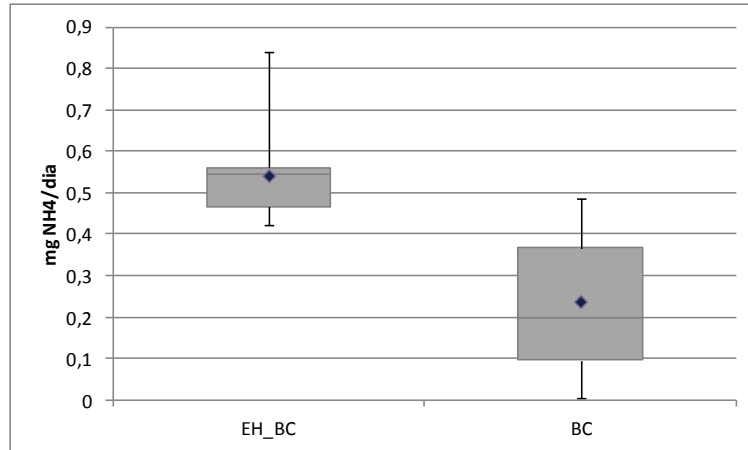


Fig. 5.1 Diagrama de caixes del contingut d'amoni a l'entrada i a la sortida de l'aiguamoll de baixa càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigotis) i mitjana (punt blau)

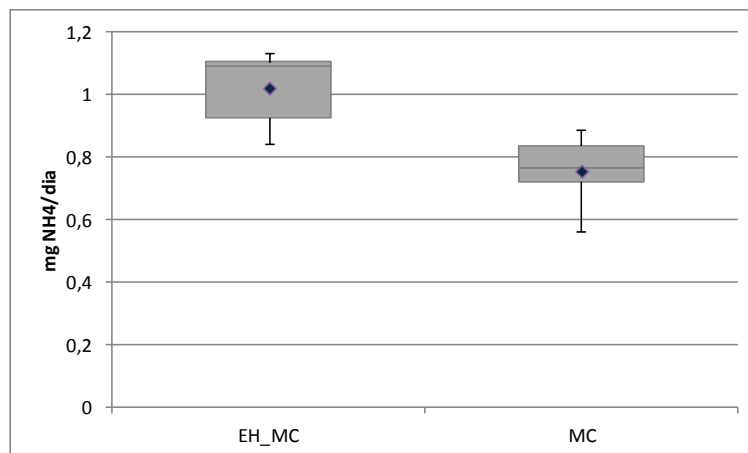


Fig. 5.2 Diagrama de caixes del contingut d'amoni a l'entrada i a la sortida de l'aiguamoll de mitja càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigotis) i mitjana (punt blau)

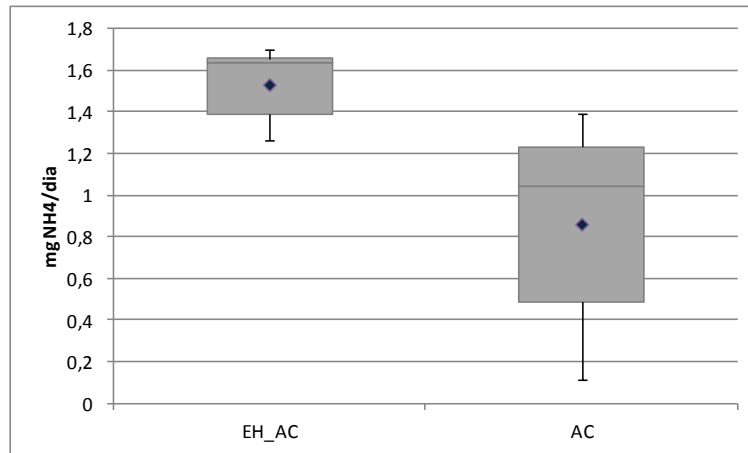


Fig. 5.3 Diagrama de caixes del contingut d'amoni a l'entrada i a la sortida de l'aiguamoll d'alta càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigotis) i mitjana (punt blau)

5.1.2 Determinació de la Demanda Química d'Oxigen (DQO)

En aquest apartat es presenten els resultats de la DQO soluble i la DQO total i per tant es tindran dues taules/diagrames en cada cas. Per començar s'analitzaran els valors obtinguts a l'entrada i la sortida del HUSB per avaluar l'eficiència d'eliminació en el tractament primari.

Taula 5.4 Percentatges d'eliminació de la DQO (soluble i total) en el tractament primari

	Mitjana±Desv. Estàndard	Màxim
DQO soluble	0±25%	22%
DQO total	10±46%	48%

En el tractament primari es produeix una molt baixa, quasi nul·la en el cas de la DQO soluble, eliminació de la matèria orgànica. Aquest fet es produeix ja que en el HUSB en solubilitza la matèria orgànica fent difícil la seva eliminació.

Pel que fa al tractament secundari dut a terme pels aiguamolls, els rendiments són bastant més elevats com s'observa a les taules a continuació on primer es presenten el número de dades, mitjana i error estàndard segons la càrrega orgànica, i els percentatges d'eliminació segons el contingut de matèria orgànica a l'entrada i a la sortida dels sistemes naturals.

Taula 5.5 Mitjana, desviació estàndard i número de dades de la DQO soluble (g O₂/dia)

	Nº de dades	Mitjana±Desv. Estàndard
EH_BC	11	2,80±0,70
Baixa Càrrega	10	2,10±0,80
EH_MC	11	5,60±1,40
Mitja Càrrega	6	3,54±1,27
EH_AC	11	8,40±2,11
Alta Càrrega	10	5,18±1,25

Taula 5.6 Mitjana, desviació estàndard i número de dades de la DQO total (g O₂/dia)

	Nº de dades	Mitjana±Desv. Estàndard
EH_BC	11	7,73±3,17
Baixa Càrrega	11	2,76±0,86
EH_MC	11	15,46±6,35
Mitja Càrrega	6	4,70±0,86
EH_AC	11	23,20±9,52
Alta Càrrega	11	7,90±3,51

Fins ara no s'havia especificat en cap moment a quin valor es feia referència quan es deia baixa, mitja o alta càrrega, només es sabia de manera qualitativa degut al cabal que rep cada aiguamoll. La càrrega orgànica queda definida un cop es coneix la DQO total de l'afluent de cada aiguamoll (valors marcats en negreta a la Taula 5.5) o expressat segons la DBO resulta:

Taula 5.7 Valor de la càrrega orgànica (g DBO/dia)

EH_BC	4,3 g DBO/dia
EH_MC	8,6 g DBO/dia
EH_AC	12,9 g DBO/dia

Si es compara amb els valors que explicats a l'apartat 3.2.1.4 *Valors de la càrrega orgànica en aiguamolls*, només l'aiguamoll que opera a baixa càrrega orgànica compliria les recomanacions de Garcia (2004). I en la línia de l'apartat 3.2.1.5 *Aiguamolls a l'Estat Espanyol* els aiguamolls de la planta d'estudi operen sobrecarregats.

Taula 5.8 Percentatges d'eliminació de la **DQO soluble**

	Mitjana±Desv. Estàndard	Màxim
Baixa Càrrega	28±32%	59%
Mitja Càrrega	45±14%	64%
Alta Càrrega	36±19%	56%

Taula 5.9 Percentatges d'eliminació de la **DQO total**

	Mitjana±Desv. Estàndard	Màxim
Baixa Càrrega	62±23%	80%
Mitja Càrrega	64±9,8%	71%
Alta Càrrega	61±25%	88%

Tal com s'explica l'apartat 4.2.3 *Determinació de la Demanda Química d'Oxigen (DQO)*, la DQO soluble s'obté a partir de les mostres prèviament filtrades. Així doncs, els valors de la Taula 5.5 (DQO Soluble) són menors que els de la Taula 5.66 (DQO Total) per definició. A més, en tots els casos el contingut de DQO és inferior a la sortida respecte l'entrada de l'aiguamoll la qual cosa és coherent ja que aquests actuen degradant la matèria orgànica. Aquest fenomen es tradueix en uns elevats percentatges d'eliminació que arriben a màxims de quasi el 90% a l'aiguamoll que opera amb alta càrrega.

Igual que amb l'amoni, en aquest cas la càrrega orgànica tampoc té un efecte significatiu en l'eliminació de la DQO ni soluble ni total ($p=0,11$ i $p=0,27$ respectivament). A continuació es mostren els diagrames de caixes on es veu clarament l'eficiència sobretot en l'eliminació de la DQO total.

DQO Soluble:

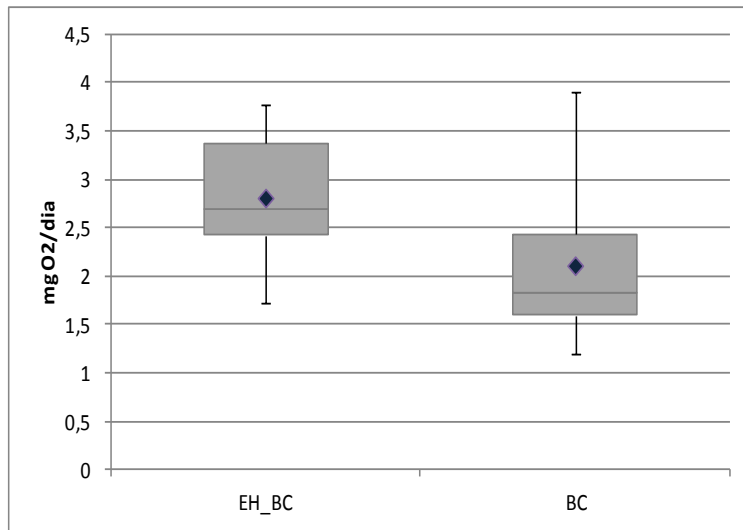


Fig. 5.4 Diagrama de caixes del contingut de DQO soluble a l'entrada i a la sortida de l'aigüamoll de baixa càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigotis) i mitjana (punt blau)

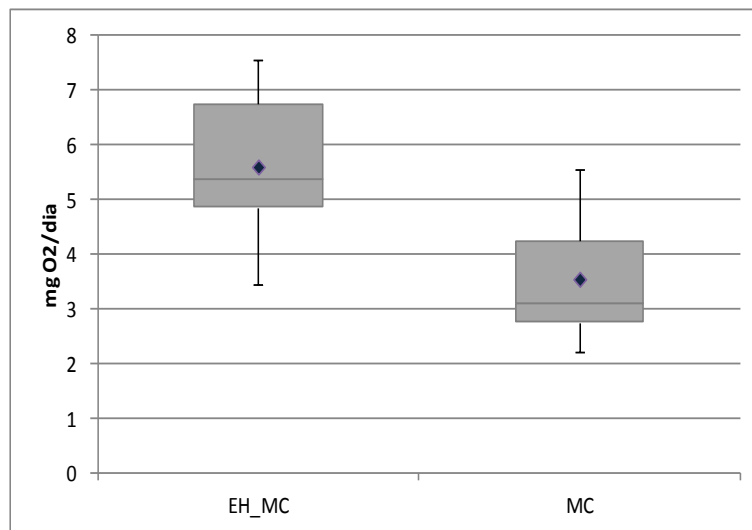


Fig. 5.5 Diagrama de caixes del contingut de DQO soluble a l'entrada i a la sortida de l'aigüamoll de mitja càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigotis) i mitjana (punt blau)

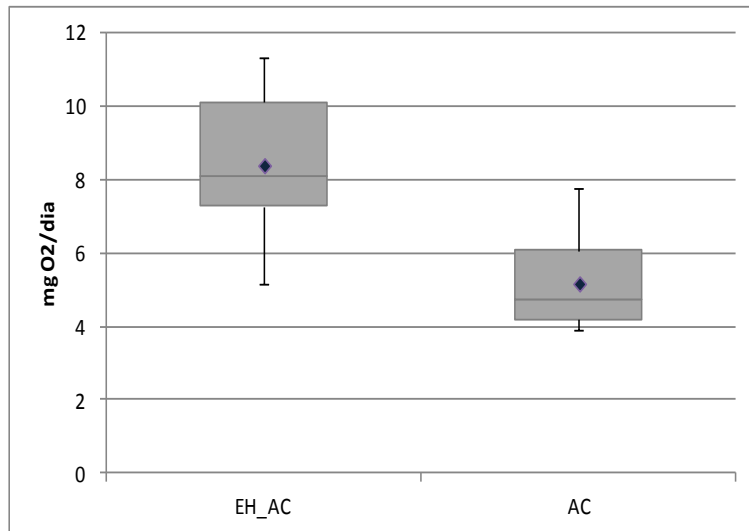


Fig. 5.6 Diagrama de caixes del contingut de DQO soluble a l'entrada i a la sortida de l'aiguamoll d'alta càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigoti) i mitjana (punt blau)

DQO Total:

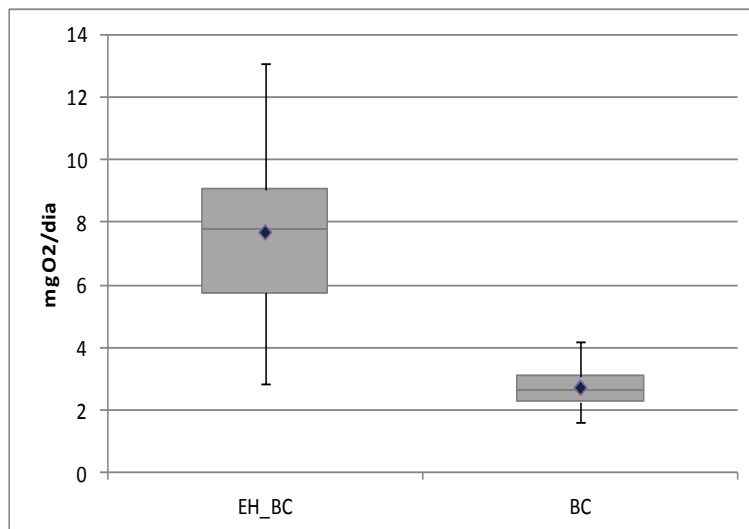


Fig. 5.7 Diagrama de caixes del contingut de DQO total a l'entrada i a la sortida de l'aiguamoll de baixa càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigoti) i mitjana (punt blau)

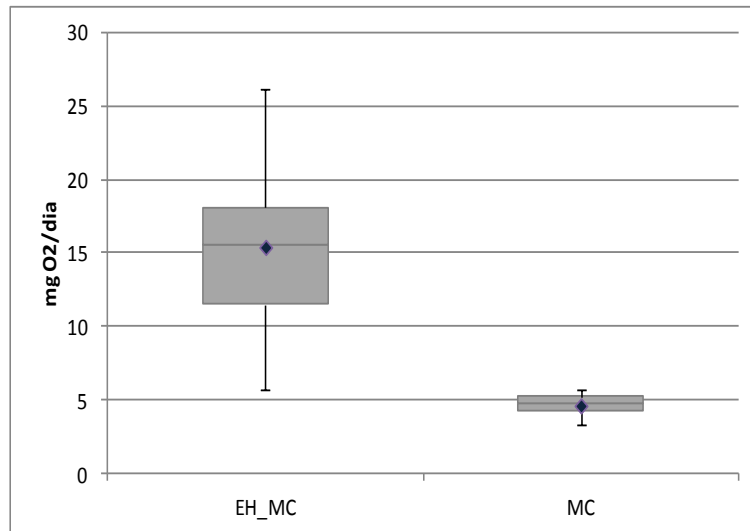


Fig. 5.8 Diagrama de caixes del contingut de DQO total a l'entrada i a la sortida de l'aigüamoll de mitja càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigoti) i mitjana (punt blau)

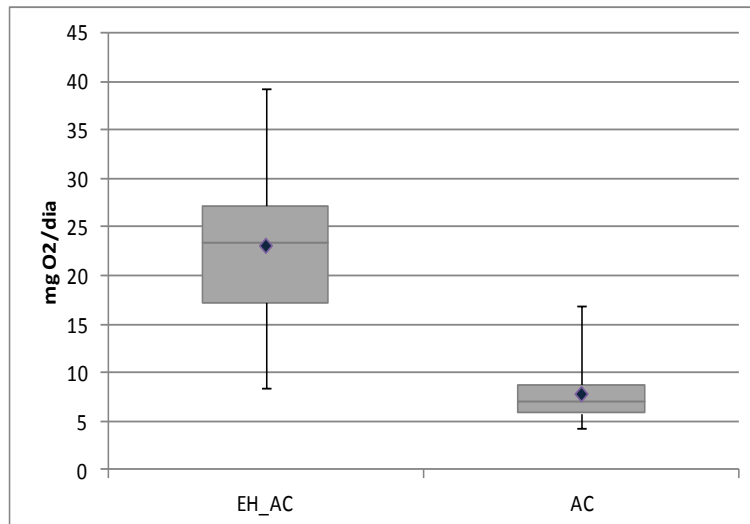


Fig. 5.9 Diagrama de caixes del contingut de DQO total a l'entrada i a la sortida de l'aigüamoll d'alta càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigoti) i mitjana (punt blau)

En els diagrames mostrats es fa palès la reducció de la DQO total després que l'aigua residual rebí un tractament secundari que és més accentuada que la de la DQO soluble.

5.1.3 Determinació del contingut de sulfats

Com es comenta als objectius de la tesina, un altra factor de control que s'ha mesurat al llarg de la part experimental és la presència sulfats a l'entrada i a la sortida dels

aiguamolls ja que aquests estan involucrats en la degradació de la matèria orgànica i permeten avaluar en quina mesura es duen a terme les reaccions de sulfatorreducció i desnitrificació. Els nitrats i nitrits no s'han pogut analitzar per falta de dades.

En primer lloc s'analitzen els resultats abans i després del tractament primari per tal d'avaluar l'eficiència d'eliminació de sulfats en aquest. A continuació es mostren els percentatges d'eliminació obtinguts:

Taula 5.10 Percentatges eliminació dels sulfats en el tractament primari

	Mitjana±Desv. Estàndard	Màxim
Sulfats	37±25%	73%

La conclusió que s'extreu de la taula anterior és que en el tractament primari realitzat pel HUSB es produeix una primera eliminació de sulfats segons la reacció de sulfatorreducció.

Per altra banda, els resultats del tractament secundari es mostren en dues taules, a la primera s'hi especifiquen els valor mitjos de la concentració de sulfats (grams de SO_4^{2-} al dia) juntament amb la desviació estàndard, i en una segona taula es troben els percentatges d'eliminació amb el tractament primari i secundari segons càrregues orgàniques.

Taula 5.11 Mitjana, desviació estàndard i número de dades dels sulfats ($\text{g SO}_4^{2-}/\text{dia}$)

	Nº de dades	Mitjana±Desv. Estàndard
EH_BC	10	1,92±0,63
Baixa càrrega	7	0,72±0,29
EH_MC	10	3,84±1,25
Mitja càrrega	5	0,99±0,68
EH_AC	10	5,77±1,88
Alta càrrega	8	2,28±2,23

Taula 5.12 Percentatges d'eliminació de sulfats

	Mitjana±Desv. Estàndard	Màxim
Baixa càrrega	61±20%	84%
Mitja càrrega	71±26%	97%
Alta càrrega	57±31%	92%

En aquest cas sí que s'aconsegueixen eliminacions altes de sulfats tan com es pot veure a les concentracions de la Taula 5.11 com en els percentatges de la Taula 5.12, amb valors màxims en els tres casos al voltant del 90%. Si es comparen els rendiments d'eliminació segons la càrrega orgànica a la que operen els aigüamolls en un estudi estadístic, no es troba cap diferència significativa ($p=0,65$) i per tant es pot dir que no influeix.

Finalment s'acompanyen aquestes taules amb les representacions gràfiques que es mostren a continuació per a poder visualitzar el conjunt de dades:

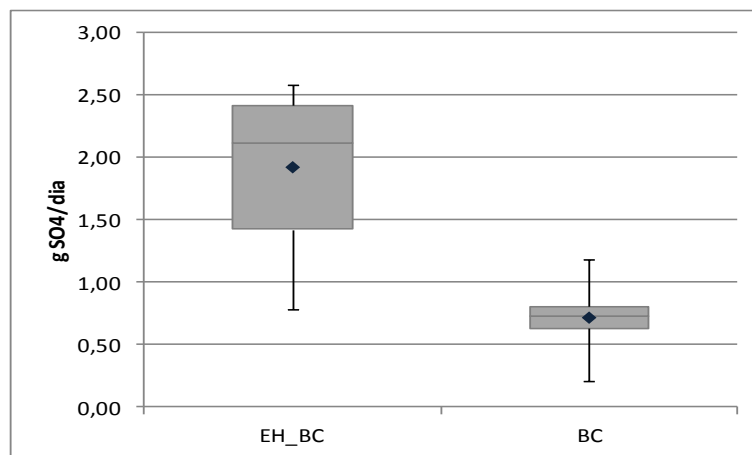


Fig. 5.10 Diagrama de caixes del contingut de sulfats a l'entrada i a la sortida de l'aigüamoll de baixa càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigoti) i mitjana (punt blau)

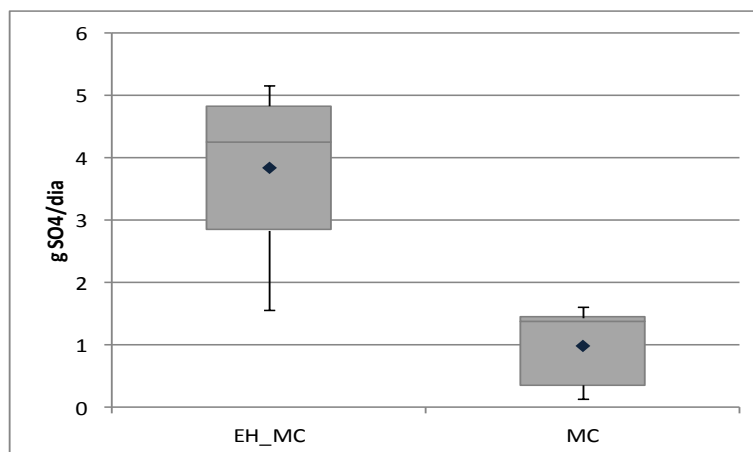


Fig. 5.11 Diagrama de caixes del contingut de sulfats a l'entrada i a la sortida de l'aigüamoll de mitja càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigoti) i mitjana (punt blau)

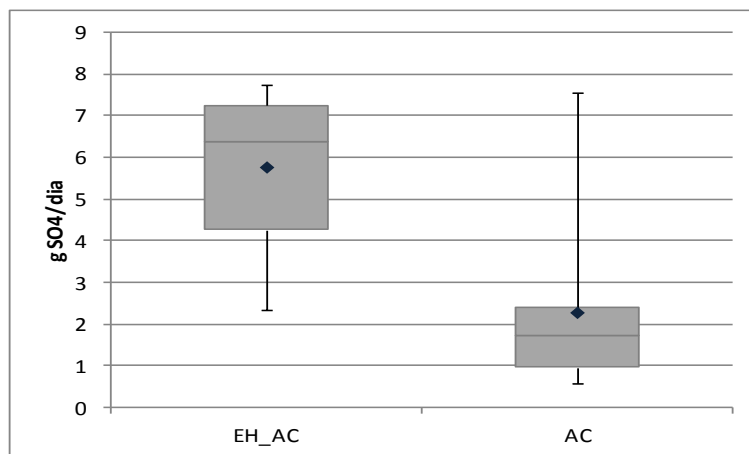


Fig. 5.12 Diagrama de caixes del contingut de sulfats a l'entrada i a la sortida de l'aiguamoll de baixa càrrega orgànica. Hi ha representats els percentils 25 i 75 (extrems de la caixa), la mediana, els valors màxims i mínims de la sèrie (extrems dels bigoti) i mitjana (punt blau)

S'ha de tenir en compte que el procés d'eliminació de sulfats (sulfatorreducció) és una via alternativa de degradació de la matèria orgànica, que no emet metà com a producte de la reacció i per tant es troba en competència directa amb la metanogènesis (reacció d'eliminació de la matèria orgànica responsable de l'emissió de metà). Per tant, una alta eficiència en l'eliminació de sulfats als aiguamolls podria afeblir les emissions de metà.

5.2 EMISSIÓ DE METÀ

En aquest apartat del treball es tractaran els resultats del tema principal de la tesina que ens ocupa, l'emissió de metà. En un principi es pretenia poder estudiar tant les emissions de metà (CH_4) com les d'òxid nítric (N_2O), però després de diverses campanyes de mostreig obtenint resultats nuls de l'emissió de N_2O a tots els aiguamolls es va decidir centrar tot l'estudi en el metà.

Els mostrejos a la planta s'han realitzat un cop per setmana durant el matí amb data d'inici el dia 17 d'Abril fins el 18 de Setembre ambdós del 2013, amb una pausa durant el mes d'agost. A cada campanya s'han mesurat les concentracions de metà de dos aiguamolls i el mateix dia s'ha fet l'anàlisi amb el cromatògraf seguint les recomanacions de la Taula 3.5.

5.2.1 Valors obtinguts de les emissions

A continuació es presenta la Taula 5.13 on hi ha les concentracions de metà (mg/m^2) en els minuts 0', 10', 20', 30' i 40' mesurades amb la cambra estàtica com s'explica en l'apartat 4.3.1.2 *Procediment del mostreig*. Els aiguamolls que han estat mostrejats són: l'H2 (baixa càrrega orgànica), l'H4 (mitja càrrega orgànica), i l'H6 i l'H8 (alta càrrega orgànica). A més a més també s'ha afegit una columna on s'indica la data i la temperatura mitja de l'aire en cada campanya de mostreig.

Els valors que estan destacats de color vermell no s'han tingut en compte després en el càlcul de la taxa d'emissió ja que no s'han considerat correctes. S'han detectat dos tipus diferents de causes per les que s'han eliminat valors de concentracions de metà que són: o bé el primer valor (minut 0) és major que el segon (minut 10), la qual cosa és degut a que en el moment del desplegament de la cambra s'han creat turbulències provocant que el metà del subsòl emergís, o bé són valors del mig (minuts 10, 20 o 30) que es desplacen molt de la trajectòria esperada de la concentració de metà.

Taula 5.13 Concentracions de metà (mg/m^2) mesurades durant les campanyes de mostreig (i)

Baixa càrrega (21L/dia) - ($\text{mg CH}_4/\text{m}^2$)						
Data	minut 0	minut 10	minut 20	minut 30	minut 40	T mitja °C
17 abril	25,39	33,07	35,50	36,73	38,59	19
26 juny	11,83	11,36	12,71	13,42	14,60	22
03 juliol	53,77	14,19	19,48	20,23	25,09	25
10 juliol	24,03	17,77	21,03	24,36	24,24	27
24 juliol	12,85	13,08	17,17	14,93	18,01	27
31 juliol	14,30	15,79	19,58	19,57	20,60	26
22 agost	18,38	18,25	16,53	18,83	19,23	26
04 setembre	9,51	16,88	14,30	13,28	16,39	24
18 setembre	6,70	9,44	11,79	14,14	20,15	21

Taula 5.14 Concentracions de metà (mg/m^2) mesurades durant les campanyes de mostreig (ii)

Mitja càrrega (42L/dia) - ($\text{mg CH}_4/\text{m}^2$)						
Data	minut 0	minut 10	minut 20	minut 30	minut 40	T mitja °C
22 maig	4,52	5,01	5,61	5,79	6,14	16
19 juny	11,17	27,10	29,80	28,74	29,29	23
10 juliol	13,58	15,39	16,25	19,56	25,12	26

Taula 5.15 Concentracions de metà (mg/m²) mesurades durant les campanyes de mostreig (iii)

Alta càrrega (63L/dia) - (mg CH₄/m²)						
Data	minut 0	minut 10	minut 20	minut 30	minut 40	T mitja °C
08 maig	6,33	7,95	9,06	10,27	11,21	23
22 maig	5,91	6,22	6,51	6,76	7,06	18
29 maig	6,21	6,45	6,80	7,07	7,69	17
19 juny	34,34	47,64	54,76	51,79	59,40	23
17 juliol	44,35	42,09	54,88	64,25	64,16	27
24 juliol	13,60	20,20	23,24	24,59	24,13	27
31 juliol	5,61	5,75	5,99	5,94	6,22	27
22 agost	3,34	3,62	3,98	4,68	4,79	26
4 setembre	3,57	3,85	4,61	4,75	5,07	25
18 setembre	4,52	5,74	7,15	7,87	8,73	21

En la majoria de casos la concentració en l'inici de la campanya és el valor més baix com és d'esperar, i a mesura que avança el temps de mostreig s'acumula més gas sota la coberta de la cambra de manera que augmenta la concentració.

Les dades obtingudes per això, estan sotmeses a fenòmens naturals que no es poden controlar, només tenir en compte. Fenòmens com la pluja, l'evaporació i l'evapotranspiració segons la més o menys presència de plantes; perquè cal tenir en compte que mentre que l'aiguamoll de H2 conta amb una gran presència de plantes, els aiguamolls H4 i H6 es veuen empobrits en aquest sentit, i com ja s'ha vist a l'apartat 3.3.2.3 *Vegetació* les plantes tenen una afectació pel que fa a l'emissió de gasos amb efecte hivernacle.

5.2.2 Taxes d'emissió

El model d'ajust utilitzat per tal de trobar la taxa d'emissió de cada aiguamoll mostrejat, ha estat la regressió lineal ja que respon al valor de la pendent de la recta, expressada en mg/m² i dia. D'aquesta manera també s'obté una expressió analítica que relaciona les concentracions de metà mesurades amb el temps en què s'han pres.

A continuació s'exposa una taula amb els valors de les taxes d'emissió obtingudes segons la càrrega orgànica i el coeficient de correlació associat per tenir una idea de la bondat dels resultats.

Taula 5.16 Taxes d'emissió de metà (mg/m²·dia) en aiguamolls de baixa càrrega orgànica

Baixa càrrega orgànica (21 L/dia)		
Data	Taxa emissió (mg/m ² ·dia)	R ²
17 abril	432,74	0,86
26 juny	109,51	0,87
03 juliol	481,85	0,94
10 juliol	327,44	0,88
24 juliol	175,43	0,68
31 juliol	235,82	0,89
18 setembre	454,96	0,95

Taula 5.17 Taxes d'emissió de metà (mg/m²·dia) en aiguamolls de mitja càrrega orgànica

Mitja càrrega orgànica (42 L/dia)		
Data	Taxa emissió (mg/m ² ·dia)	R ²
22 maig	57,76	0,97
19 juny	79,07	0,57
10 juliol	392,47	0,90

Taula 5.18 Taxes d'emissió de metà (mg/m²·dia) en aiguamolls de mitja càrrega orgànica

Alta càrrega orgànica (63 L/dia)		
Data	Taxa emissió (mg/m ² ·dia)	R ²
08 maig	174,03	0,99
22 maig	40,84	0,99
29 maig	51,57	0,97
19 juny	781,52	0,81
17 juliol	889,50	0,86
24 juliol	366,31	0,78
31 juliol	20,19	0,92
22 agost	57,07	0,96
4 setembre	56,33	0,95
18 setembre	151,87	0,98

A mode de resum s'afegirà una taula amb els valors mitjos i l'error estàndard de les taxes d'emissió segons la càrrega orgànica.

Taula 5.19 Mitjana de la taxa d'emissió (mg/m²·dia) segons la càrrega orgànica

	Baixa càrrega	Mitja Càrrega	Alta càrrega
Cabal tractat (L/dia)	21 L/dia	42 L/dia	63 L/dia
Taxa emissió metà mg/m²·dia	317±147 mg/m ² ·dia	176±187 mg/m ² ·dia	259±321 mg/m ² ·dia

Tal com es desprèn de la Taula 5.19 i després de realitzar un l'estudi estadístic, no s'obtenen diferències significatives en l'emissió de metà per efecte de la càrrega orgànica ($p=0,73$). Aquest fet podria ser degut, com ja s'ha comentat a l'apartat 5.1.3 *Determinació del contingut de sulfats* a que part de la matèria orgànica és sulfatada per tant no s'emet metà en el procés segons la reacció de sulfatorreducció.

Destacar també que les desviacions estàndard són grans, la qual cosa podria ser degut a l'efecte que té la temperatura sobre l'emissió de metà, com s'ha comentat a l'apartat 3.3.2.1 *Estacionalitat*, fet que es menysprea en realitzar una mitjana aritmètica amb tot el conjunt de valors. S'ha de tenir en compte també que la variabilitat en les mesures de metà és molt alta, com ja han fet referència altres autors amb rangs de densitats de flux en aiguamolls reals d'entre -43 i 37.300 mg de CH_4/m^2 i dia (Sovik et al., 2006).

Pel que fa als coeficients de correlació obtinguts amb la regressió lineal són valors bastant alts arribant fins i tot algun cas de 0,99, resultant un ajust quasi perfecte de les mesures amb la recta. Segons la *Survival guide to Maanika 2010*, es pot considerar que les dades són bones quan el valor de R^2 és superior a 0,8. El metà per això és tractat com un cas a part ja que els canvis en la concentració d'aquest gas són propers al límit de detecció de l'aparell de mesura i per tant només es té en compte el coeficient R^2 quan els canvis en la concentració són elevats i llavors es poden rebutjar els resultats per valors inferiors a $R^2=0.8$ com ja s'ha dit, en cas que les variacions de concentració de metà siguin petites no es té en compte el coeficient de correlació ja que no és representatiu.

S'exposen a continuació una mostra significativa de les representacions obtingudes escollint aquelles que millor responguin a l'ajust del model lineal i representativa de tots els aiguamolls mostrejats.

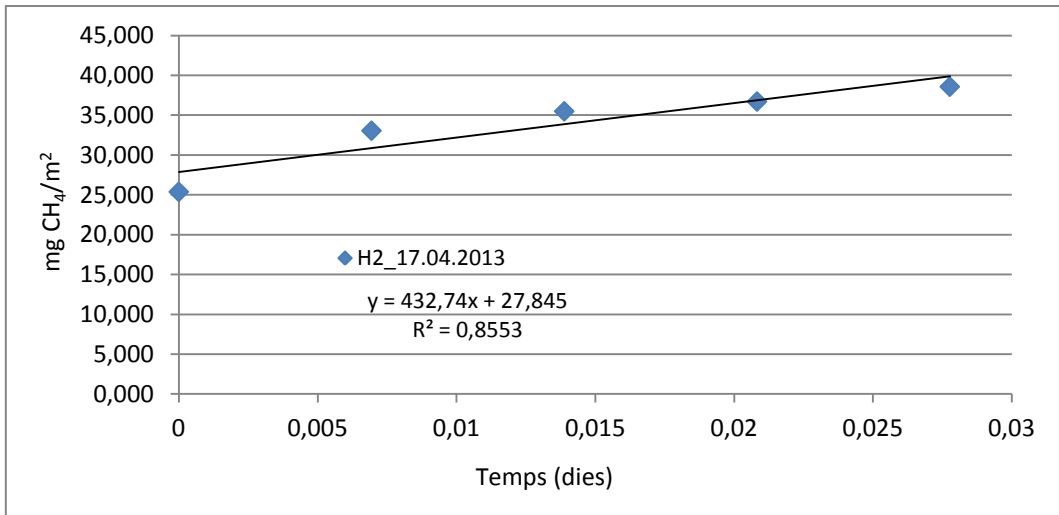


Fig. 5.1 Concentració de metà mesurada el 17/04/2013 de l'aiguamoll H2

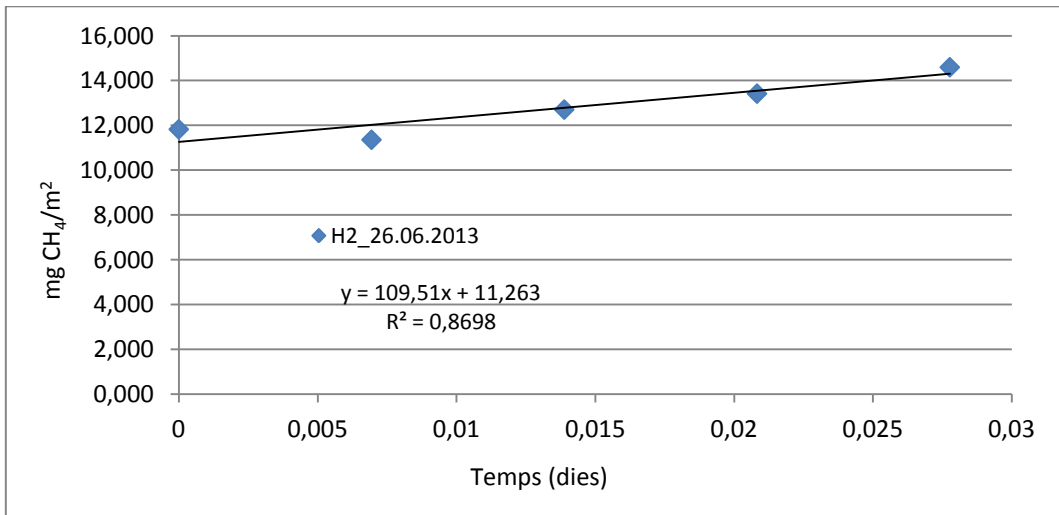


Fig. 5.2 Concentració de metà mesurada el 26/06/2013 de l'aiguamoll H2

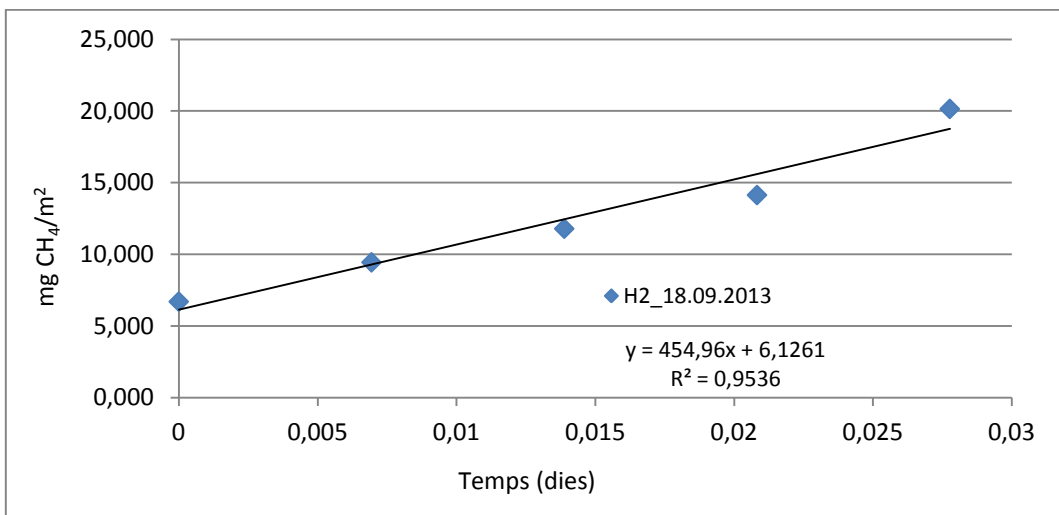


Fig. 5.3 Concentració de metà mesurada el 18/09/2013 de l'aiguamoll H2

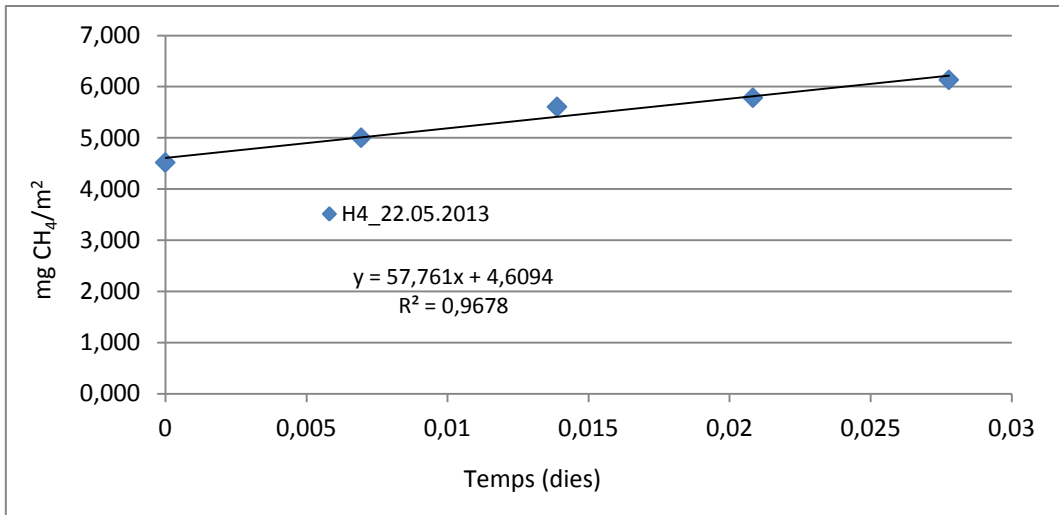


Fig. 5.4 Concentració de metà mesurada el 22/05/2013 de l'aiguamoll H4

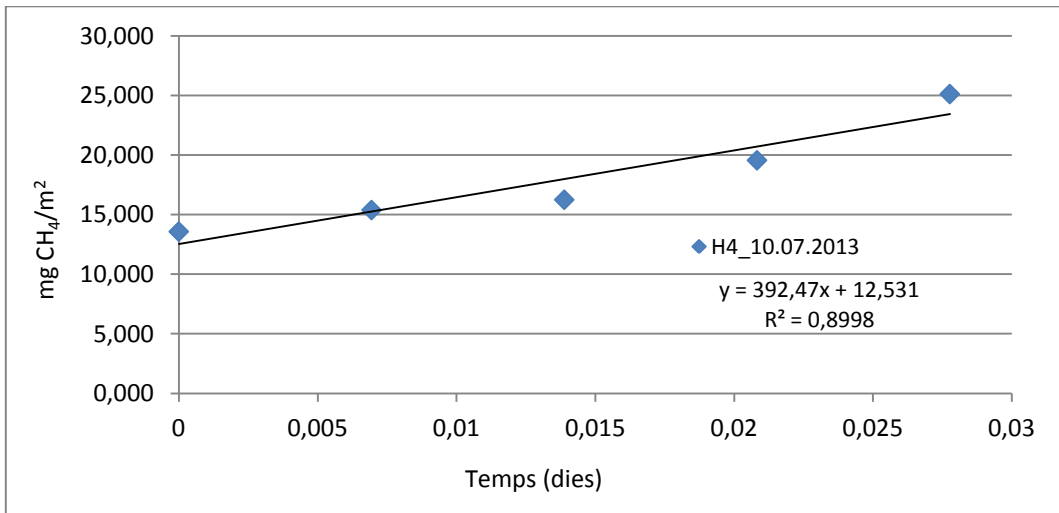


Fig. 5.5 Concentració de metà mesurada el 10/07/2013 de l'aiguamoll H4

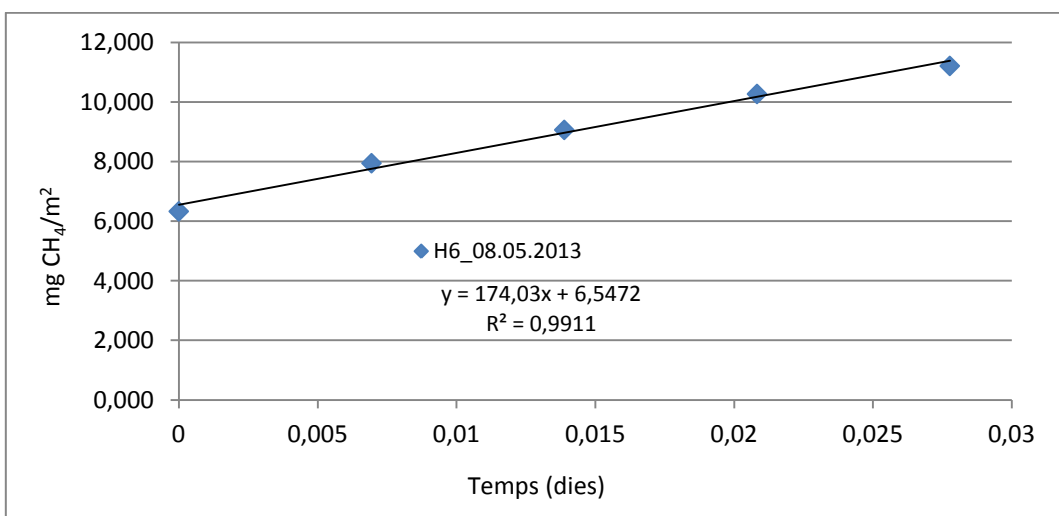


Fig. 5.6 Concentració de metà mesurada el 08/05/2013 de l'aiguamoll H6

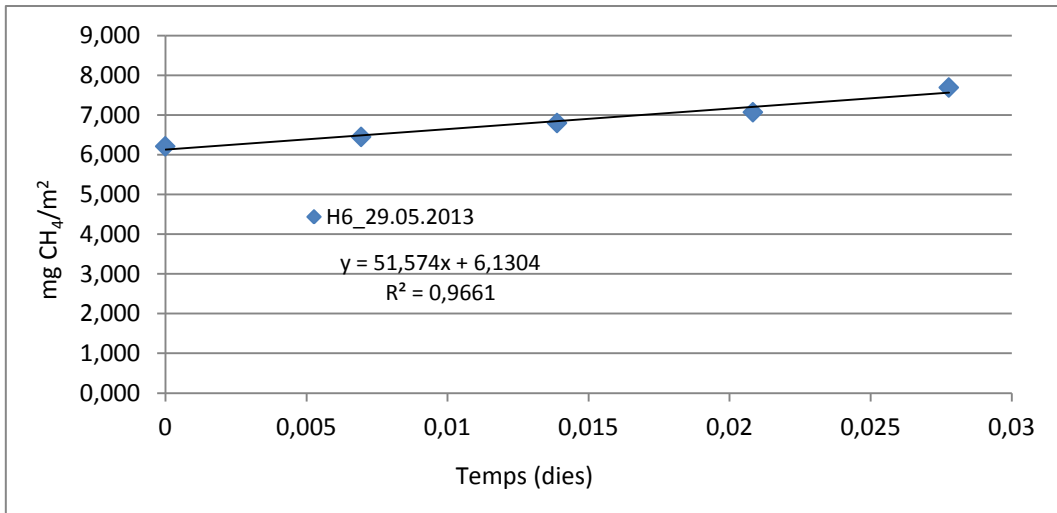


Fig. 5.7 Concentració de metà mesurada el 29/05/2013 de l'aiguamoll H6

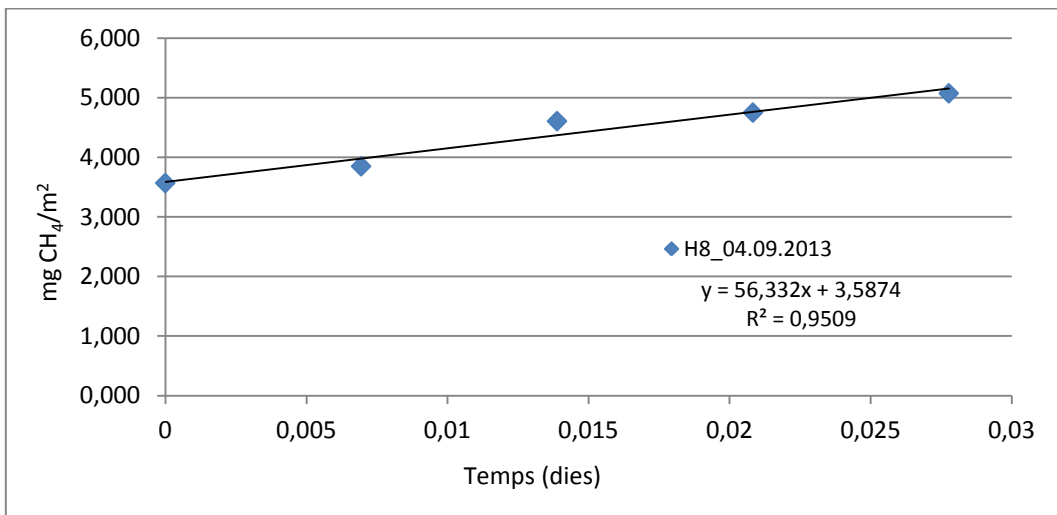


Fig. 5.8 Concentració de metà mesurada el 04/09/2013 de l'aiguamoll H8

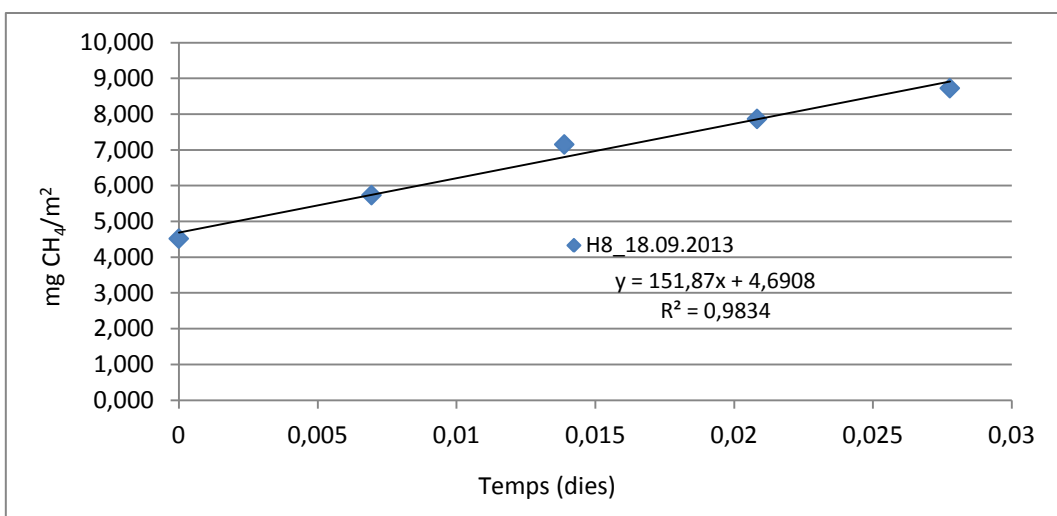


Fig. 5.9 Concentració de metà mesurada el 18/09/2013 de l'aiguamoll H8

5.2.3 Influència de la càrrega orgànica segons el temps de mostreig

Per tal de veure la influència de la càrrega orgànica en l'emissió de metà en els aiguamolls, segons els temps de recollida de la mostra, es representa a continuació un gràfic per cada minut (10, 20, 30 i 40) excepte el temps zero que la concentració de metà és la de l'aire. El valor del mig és la mitjana de les concentracions, i els extrems són el resultat de mitjana \pm desviació estàndard.

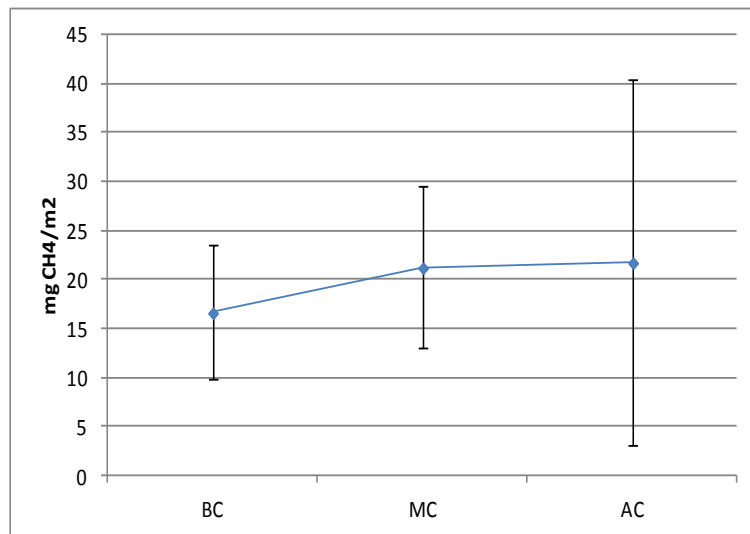


Fig. 5.13 Concentracions de metà (mg/m²) segons càrrega orgànica en el **minut 10**. Representació de la mitjana \pm desviació estàndard.

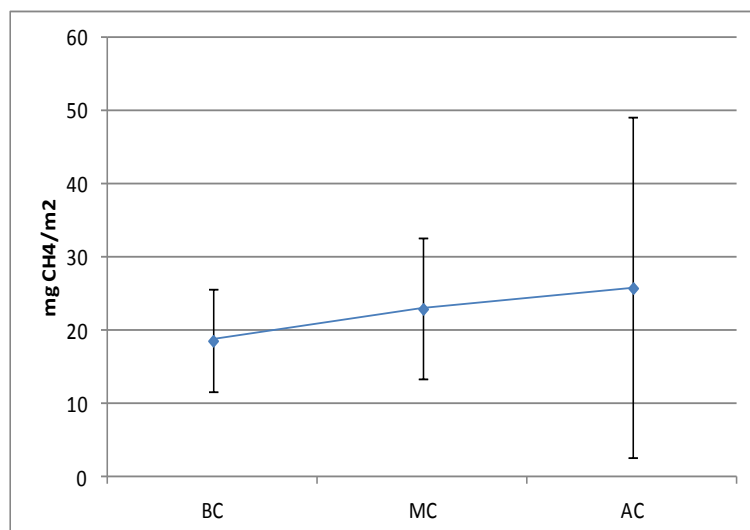


Fig. 5.14 Concentracions de metà (mg/m²) segons càrrega orgànica en el **minut 20**. Representació de la mitjana \pm desviació estàndard.

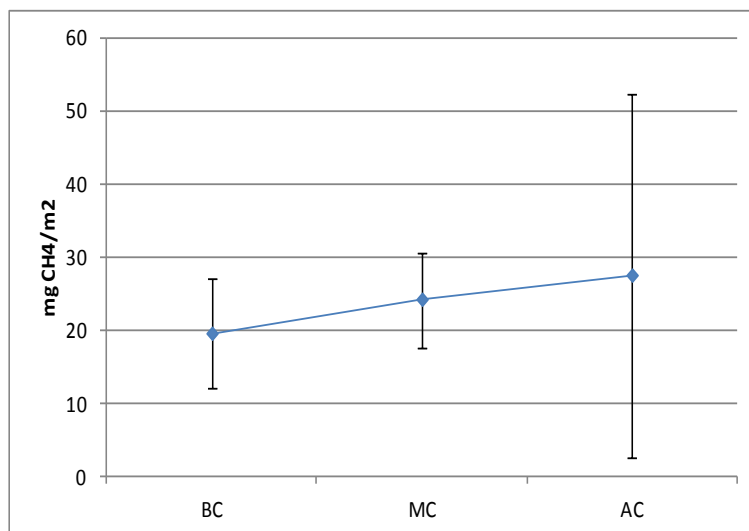


Fig. 5.15 Concentracions de metà (mg/m²) segons càrrega orgànica en el **minut 30**. Representació de la mitjana \pm desviació estàndard.

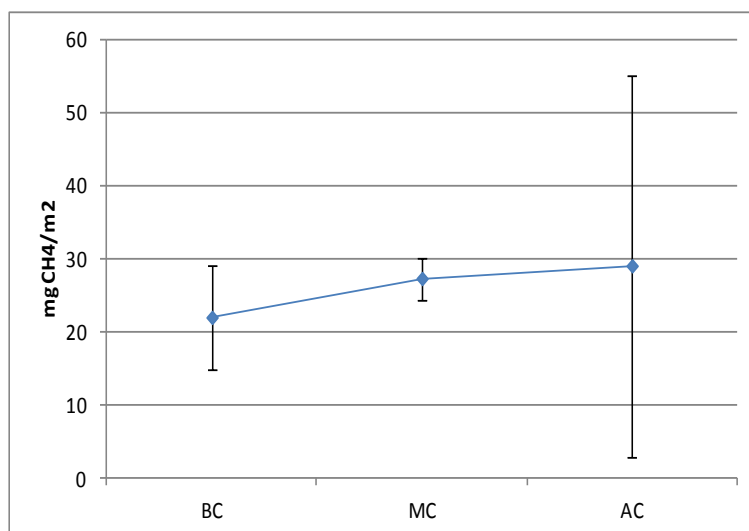


Fig. 5.16 Concentracions de metà (mg/m²) segons càrrega orgànica en el **minut 40**. Representació de la mitjana \pm desviació estàndard.

En els quatre casos es veu una tendència clara a una major concentració de metà emesa per l'aiguamoll com més alta és la càrrega orgànica a la que opera, sent la línia que uneix les mitjanes monòtona creixent.

Un cop es realitza l'estudi estadístic mitjançant el test ANOVA de dos factors (càrrega orgànica i minut de mostreig) el resultat que s'obté és que la càrrega ni la càrrega orgànica ni el temps de mostreig tenen una influència significativa en les concentracions de metà que es mesuren dins la cambra.

Per altra banda, destacar que les concentracions de metà emeses pels aiguamolls d'alta càrrega orgànica són les que estan més disperses amb una desviació estàndard mitja entre els quatre casos de 26 (AC) respecte el 3 (MC) de mitja càrrega i 7 (BC) de baixa càrrega.

5.2.4 Potencial d'escalfament global (GWP)

El GWP (Global Warming Potential) és una mesura relativa de la quantitat de calor que pot ser atrapada per un determinat gas amb efecte hivernacle (GEI) en comparació amb un gas de referència que és el diòxid de carboni (CO₂). Així doncs, s'obté el potencial d'escalfament global expressat en concentració de CO₂ que causaria la mateixa força radiativa que la que provoca un altre gas d'efecte hivernacle (IPCC, 2007), facilitant d'aquesta manera la comparació entre gasos.

5.2.4.1 Potencial d'escalfament global dels resultats obtinguts

En aquest apartat es calcularà la concentració de CO₂ equivalent de les emissions de CH₄ obtingudes en els aiguamolls d'estudi a través del seu potencial d'escalfament global a 100 anys, que pel cas del metà és igual a 25, l'emissió de 1 milió de tones de metà és equivalent a emetre 25 milions de tones de diòxid de carboni. L'objectiu és veure quina és la sobre emissió que es produeix quan un aiguamoll opera amb càrregues més grans que les de disseny (entre 4,0 i 7,5 g DBO/m²).

S'han considerat els valors màxim obtinguts de les taxes d'emissió per tal de considerar el pitjor dels escenaris. A més a més, només es compararà la baixa (4,3 gDBO/dia) i l'alta (12,9 gDBO/dia) càrrega orgànica obviant la mitja per tal d'obtenir resultats més extrems.

Taula 5.20 Emissió de metà segons càrrega orgànica expressada en CO₂-equivalent

GEI	GWP	Baixa càrrega	Alta càrrega
CH ₄ (mg CH ₄ /m ² ·dia)	25	480	890
CO ₂ -eq (mg CO ₂ /m ² ·dia)	1	12,0·10 ³	22,3·10 ³

Com es pot observar a la taula anterior, les emissions amb un aiguamoll altament carregat són de quasi el doble que les d'un amb baixa càrrega. Multiplicant les emissions per la superfície de l'aiguamoll de la planta (70,5x55,25 cm²) i pels 365 dies de l'any, s'obté la massa de metà que emetrien aquests aiguamolls en un any segons les taxes d'emissió màximes obtingudes:

Taula 5.21 Massa de metà emesa en un any per un aiguamoll de la planta d'estudi

GEI	GWP	Baixa càrrega	Alta càrrega
CH ₄ (g CH ₄ /any)	25	68,25	126,5
CO ₂ -eq (g CO ₂ /any)	1	1.706	3.163

Per tant el fet de sobrecarregar un aiguamoll als nivells dels de la planta d'estudi resulta en una quantitat de metà emesa del 85% de més a l'any.

5.2.4.2 Potencial d'escalfament global en el context dels aiguamolls de l'estat Espanyol

En aquest apartat s'utilitzaran les mateixes emissions de l'apartat anterior, la taxa màxima d'aiguamolls que operen amb baixa i alta càrrega orgànica, i es farà ús de la superfície total dels aiguamolls de l'Estat espanyol que apareix a l'apartat 3.2.1.5 *Aiguamolls a l'Estat Espanyol*, amb l'objectiu d'obtenir un valor de l'emissió de metà a Espanya en un any. Així doncs es té per aiguamolls de baixa càrrega orgànica:

$$12 \text{ g CO}_2\text{eq/m}^2\text{dia} \cdot \frac{365 \text{ dies}}{1 \text{ any}} \cdot 10.737\text{m}^2 = 47 \text{ MgCO}_2\text{eq/any}$$

I per alta càrrega orgànica:

$$22,3 \text{ g CO}_2\text{eq/m}^2\text{dia} \cdot \frac{365 \text{ dies}}{1 \text{ any}} \cdot 10.737\text{m}^2 = 87 \text{ MgCO}_2\text{eq/any}$$

Per tant amb una aiguamoll sobrecarregat s'emeten 40 Mega gCO₂-eq/any (87-47) que representa un 0,0067% del valor d'emissió per l'IPCC (2007). S'ha de tenir en compte que en l'inventari de l'IPCC (2007) es tenen en compte tan aiguamolls naturals com construïts, i per tant el percentatge que s'hagués volgut obtenir és sobre l'emissió en aiguamolls construïts.

6. CONCLUSIONS

Les conclusions que es poden extreure de l'estudi realitzat en aquesta tesina en relació amb els objectius proposats són:

Pel que fa a l'**eliminació de contaminants**, es pot afirmar que els aiguamolls tenen alts percentatges de rendiment i per tant els efluent que produeixen presenten baixes concentracions tan d'amoni (41%), com de DQO soluble (34%), DQO total (61%), com de sulfats (62%); però en relació amb la càrrega orgànica, no presenta una influència significativa estadísticament parlant. Sí que és cert que, en termes absoluts els aiguamolls que operen amb altes càrregues eliminen més matèria orgànica ja que l'afluent en té més quantitat i els rendiments d'eliminació són iguals estadísticament parlant.

Per altra banda, les conclusions que fan referència a l'emissió de gasos amb efecte hivernacle en aiguamolls construïts segons la càrrega orgànica, que és el que conforme l'objectiu principal de l'estudi, són:

- Les concentracions de metà obtingudes amb la cambra estàtica en els diferents temps de mostreig s'han ajustat a una recta de regressió lineal, i s'han obtingut valors del coeficient de correlació que en diferents casos superaven els 0,95. Per tant es conclou que, per una banda amb el mètode de la **cambra estàtica** s'obtenen bons resultats complint amb les expectatives, i per altra que aquest model (**recta de regressió**) resulta eficient per estimar les taxes d'emissió de metà en campanyes de mostreig que duren 40 minuts com és el cas.

- Els valors de les **taxes d'emissió de metà** oscil·len entre els 100 i 500 mg/m²·dia a l'aiguamoll de baixa càrrega orgànica, entre 50 i 400 mg/m²·dia en el de mitja càrrega i entre 20 i 900 mg/m²·dia en els dos aiguamolls d'alta càrrega. De les dades es desprèn l'alta variabilitat, ja comentada, de les emissions de metà les quals ocupen rangs molt amplis. Per altra banda, i en relació amb la càrrega orgànica, després de realitzar l'anàlisi estadístic no es veu una influència significativa de la càrrega orgànica sobre les emissions.

- Fent referència a les **concentracions de metà** mesurades amb la cambra estàtica ens els diferents temps de mostreig (10, 20, 30 i 40 minuts), la conclusió que s'extreu de l'estudi dut a terme és que la càrrega orgànica tampoc té una afectació significativa sobre aquestes, obtenint valors de p inferiors al 0,05.

I per últim, i en el marc de **l'Estat espanyol**, es conclou que la sobrecàrrega d'aiguamolls és una realitat i que aquest fet provoca l'augment de l'emissió de metà en un 85% respecte un aiguamoll que opera segons la càrrega de disseny, segons les hipòtesis realitzades (màximes emissions obtingudes).

7. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

Aguirre, P. (2004) "Mecanismos de eliminación de la materia orgánica y de los nutrientes en humedales constuidos de flujo subsuperficial" DEHMA, UPC, Barcelona

Conen, F.; Smith, K.A. (1998) "A re-examination of close flux chamber methods for the measurement of trace gas emissions from soils to the atmosphere" *European Journal of Soil Science*, 49, pàg. 701-707

Cooper P.F.; Job G.D.; Green M.B.; Shutes R.B.E. (1996) "Red beds and Constructed wetlands for wastewater treatment". WRC Publications, Medmenham, Marlow, pàg. 184.

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

Gracia, J.; Corzon, A. (2008) "Depuración con humedales construidos: Guía práctica de diseño, construcción y explotación de sistemas de humedales de flujo subsuperficial", DEHMA, UPC.

Hutchinson, G.L.; Mosier, A.R. (1981) "Improved soil cover method for field measurements of nitrous oxide fluxes" *Soil Science Society of America Journal*, 45, pàg. 311-316.

Inamori et al. (2007) " Investigating CH₄ and N₂O emissions from eco-engineering wastewater treatment processes using constructed wetland microcosms" *Process Biochemistry* 42, pàg. 363-373.

Levy, P.E.; Gray, A.; Leeson, S.R.; Gaiawyn, J.; Kelly, M.P.C.; Cooper, M.D.A.; Dinsmore, K.J.; Jones, S.K.; Sheppard, L.J. (2011) "Quantification of uncertainty in trace gas fluxes measured by the static chamber method", *European Journal of Soil Science*, 62, pàg. 811-821

Livingston, G.P.; Hutchinson, G.L. (1995) "Enclousre-based measurement of trace gas Exchange: Applications and sources of error". Biogenic Trace Gases: Measuring Emissions from Soil and Water. Matson, P.A.; Harriss, R.C.

Mander, U.; Lohmus, K.; Teiter, S.; Muring, T.; Nurk, K.; Augustin, J. (2008) "Gaseous fluxes in the nitrogen and carbon budgets of subsurface flow constructed wetlands", Science of the total environment 404, pàg. 343-353

Mander, Ü., et al., Greenhouse gas emission in constructed wetlands for wastewater treatment: A review. Ecol. Eng. (2014)

Puigagut, J.; Villaseñor, J.; Salas, J.J.; Bécares, E.; García, J. (2007) "Subsurface-flow constructed wetlands in Spain for de sanitation of small communities: a comparative study". Science Direct. Ecological Engineering 30, pàg. 312-319

Solórzano, L. (1969) "Determination of ammonia in natural waters by the phenol hypochlorite method" Limnol. Oceanogr., 14, pàg. 799-801

Sovik, A. K.; Augustin, J.; Heikkinen, K.; Huttunen, J.T.; Necki, J.M.; Karjallainen, S.M.; Klove, B.; Liikanen, A.; Mander, Ü.; Puustinen, M.; Teiter, S.; Wachniew, P. (2006) "Emission of the Greenhous Gases Nitrous Oxide and Methane From Constructed Wetlands i Europe" Journal of Environmental Quality. Publicado por ASA, CSSA i SSSA. Publicat online el 27 d'octubre de 2006.

Visanen et al., (2006) "Temporal and seasonal changes in greenhouse gas emissions from a constructed wetland purifying peat mining runoff waters" Ecological Engineering 26, pàg. 241-251.