

**APPLICATION OF CALCIUM NITRATE ON THE CONCENTRATION OF
HYDROGEN SULFIDE (H₂S) GENERATED IN THE OXIDATION STAGE OF
WASTEWATER TREATMENT.**

**APLICACIÓN DE NITRATO CÁLCICO SOBRE LA CONCENTRACIÓN DE
SULFURO DE HIDRÓGENO (H₂S) GENERADO EN LA ETAPA DE OXIDACIÓN
DEL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.**

Autores:

Franklin Rubén Torres Vivero
UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MANABÍ
EGRESADO DE LA CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA
PORTOVIEJO - ECUADOR

 ftorres8933@utm.edu.ec

 <https://orcid.org/0000-0003-1134-9913>

Andrea Beatriz Vinces Santana
UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MANABÍ
EGRESADA DE LA CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA
PORTOVIEJO - ECUADOR

 avinces0644@utm.edu.ec

 <https://orcid.org/0000-0002-2998-9284>

Ing. Gisela Beatriz Latorre Castro, MsC
UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MANABÍ
TUTORA DEL AREA DE QUÍMICA
PORTOVIEJO - ECUADOR

 gisela.latorre@utm.edu.ec

 <https://orcid.org/0000-0003-0376-8843>

Ing. Ernesto Alonso Rosero Delgado, Ph.D.
UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MANABÍ
REVISOR DEL AREA DE BIOTECNOLOGÍA
PORTOVIEJO - ECUADOR

 ernesto.rosero@utm.edu.ec

 <https://orcid.org/0000-0001-8878-8522>

Fechas de:

Recepción: 6-ABRIL-2022 Aceptación: 9-JUNIO-2022 Publicación: 15-SEPT-2022

 <https://orcid.org/0000-0002-8695-5005>

<http://mqrinvestigar.com/>

RESUMEN

La presente investigación tiene como objetivo principal la minimización de sulfuro de hidrógeno producido en la etapa de oxidación del tratamiento de aguas residuales por medio de la aplicación de nitrato cálcico. Se realizó la toma de muestras del agua residual del afluente para posteriormente aplicar la concentración de nitrato cálcico previamente establecida mediante experimentación, se utilizó espectrofotometría para medir las concentraciones de sulfuro de hidrógeno de muestras sin tratamiento que oscilaban entre 0.72 y 0.49 mg/L utilizando el método azul de metileno, de esta manera se comparó la reducción que existía entre la concentración inicial y las concentraciones obtenidas con nitrato cálcico en condiciones de laboratorio y campo. Además de la medición de sulfuro de hidrógeno se realizaron distintas pruebas físico químicas, se destacan valores obtenidos de pH entre 6.5 y 8.5, se monitoreó la variación de oxígeno disuelto con resultados que van de 0.37 a 10.3 mg/L en muestras sin tratamiento, mientras que en muestras con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ los valores fluctuaban entre 0.37 a 22.3 mg/L evidenciando el aumento de los niveles de O_2 en las muestras, lo que corrobora la eficiencia del tratamiento.

Palabras Claves: Sulfuro de hidrógeno; aguas residuales; nitrato cálcico; tratamiento.

ABSTRACT

The main objective of this research is the minimization of hydrogen sulfide produced in the oxidation stage of wastewater treatment through the application of calcium nitrate. Samples of the influent wastewater were taken to later apply the calcium nitrate concentration previously established through experimentation. Spectrophotometry was used to measure the hydrogen sulfide concentrations of untreated samples ranging from 0.72 to 0.49 mg/L using the methylene blue method, thus comparing the reduction that existed between the initial concentration and the concentrations obtained with calcium nitrate under laboratory and field conditions. In addition to the measurement of hydrogen sulfide, different physical-chemical tests were carried out. The pH values obtained were between 6.5 and 8.5, the variation of dissolved oxygen was monitored with results ranging from 0.37 to 10.3 mg/L in untreated samples, while in samples with Ca(NO₃)₂ the values fluctuated between 0.37 and 22.3 mg/L, showing the increase in O₂ levels in the samples, which corroborates the efficiency of the treatment.

Key words: Hydrogen sulfide; wastewater; calcium nitrate; treatment.

INTRODUCCIÓN

Durante el transporte del agua residual a lo largo de las redes de saneamiento, se generan malos olores debido a la descomposición de la materia orgánica, llevada a cabo por bacterias sulfato-reductoras, que proliferan en aguas con una concentración menor de 1 mg/L de oxígeno disuelto. García (2012). Causando la generación de sulfuros y su posterior liberación a la atmósfera como H₂S, siendo este gas el principal responsable de los malos olores. Ramírez (2016). A un pH 7 el H₂S está disociado aproximadamente al 50% y a pH 6 el H₂S supone el 90% frente al 10% que corresponde al HS⁻, por lo que en condiciones ácidas hay más capacidad de generar emisiones. Dilepa et al. (2021).

El límite máximo permisible de H₂S para descargas en cuerpo de agua dulce es 0,5 mg/L según Ministerio del ambiente (2015). Existen diferentes alternativas para prevenir la formación de H₂S, una de ellas es el uso de nitrato cálcico Ca(NO₃)₂ que introduce una fuente de oxígeno en forma de nitrato. Park et al. (2014).

La determinación del H₂S se basa en la reacción con sulfuros metálicos para producir azul de metileno, la intensidad del color azul es proporcional a la concentración de sulfuro presente en la muestra como menciona Santillán & Paredes (2018).

La ecuación predominante en el presente tratamiento describe como el H₂S al unirse con Ca(NO₃)₂ forma CaSO₄ convirtiéndose en una sal cristalina imperceptible.

La importancia de esta investigación radica en utilizar Ca(NO₃)₂ como una alternativa accesible frente al problema de la contaminación en el área del tratamiento químico de las aguas residuales, no solo por la fácil obtención de esta materia prima sino también por sus grandes porcentajes de remoción que es el eje central del presente trabajo.

METODOLOGÍA

MUESTREO

Las muestras fueron recolectadas directamente del afluente en recipientes estériles de 4L y a continuación trasvasadas a recipientes de vidrio de 1L para la respectiva evaluación siguiendo el protocolo descrito en la norma NTE INEN 2 169 (1998).

CARACTERIZACIÓN INICIAL

ÓXIDO REDUCCIÓN DEL H₂S

Se utilizó la técnica de prueba y error para encontrar la concentración óptima de nitrato cálcico, se evaluaron concentraciones por triplicado desde 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 g/L en función de lo realizado por Park et al. (2014) y Carrero et al. (2015).

Para la cuantificación de H₂S se utilizó el método de azul de metileno descrito en Standard Methods 4500-S2- D/HACH 8131 (2017), transcurridas 24 horas se realiza la primera medición. El proceso de oxido reducción se realizó en condiciones de laboratorio y en condiciones de campo.

VARIABLES FÍSICO QUÍMICAS

Se monitorearon variables físico químicas relevantes para el tratamiento de aguas residuales como: Oxígeno disuelto, turbiedad, pH, DBO y DQO.

OXÍGENO DISUELTO

Para el oxígeno disuelto la muestra de agua residual a evaluar se colocó en un vaso precipitado de 500 mL, posteriormente se midió con un multiparámetro HACH HQ430d obteniendo resultados en unidades de mg/L, descrito en ISO 17289 (2014).

TURBIEDAD

Para la turbiedad se colocó 10 mL de muestra en un vial evaluándolo en el turbidímetro HACH 2100Q expresando los valores en NTU de acuerdo al método de USEPA 180.1 (1993).

pH

El pH se midió en la muestra sin tratamiento de nitrato cálcico y después de 24 horas aplicado el tratamiento, con un potenciómetro digital como lo menciona Dileepa et al. (2021) en su investigación.

DBO

Se realizó la prueba de sSe realizó la prueba de DBO₅ para las muestras que se encontraban en envases de 1L situados en condiciones de laboratorio y campo, colocando 160 mL de muestra de agua residual previamente tratada con nitrato cálcico en un envase ámbar, como reactivos se utilizó hidróxido de litio y almohadillas tampón de nutrientes DBO, finalmente se llevó a la incubadora de DBO donde los resultados obtenidos en el BOD TRAK II son expresados en mg/L. Standard Methods 5200-COD /HACH (2017).

DQO

En la prueba de DQO se utilizó solución digestora que contiene dicromato de potasio en una solución de ácido sulfúrico al 50%. Se trabajó con viales HACH de rango medio (20-1500 ppm), agregando 2 mL de agua destilada y 2 mL de muestra en cada vial, se agitan y se coloca en el termoreactor durante dos horas, pasado el tiempo los viales se retiran a una rejilla de enfriamiento durante aproximadamente 15 minutos, finalmente los valores obtenidos en el espectrofotómetro se expresan en mg/L. Standard Methods 5210- BOD /HACH (2017).

MICROBIOTA

Rukhsar et al. (2022) menciona en su investigación la implementación de microalgas del tipo *Scenedesmus Almeriensis*, enfatizando así la importancia de la microbiota en la biorremediación con aguas residuales.

Para esta prueba se tomó una alícuota de la muestra tratada para proceder a observar por medio del microscopio si existiría la presencia de este tipo de microalgas en función de lo realizado por Candela (2016).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

H₂S

Las concentraciones iniciales de sulfuro de hidrógeno oscilaron entre 0.49 y 0.72 mg/L. Se encontró que la concentración de nitrato cálcico idónea para las características del agua problema empleada fue de 0.6 g/L, es decir, al cuarto día de tratamiento con esta

concentración disminuyó hasta 0.11 mg/L (78%), por otro lado, con 0,8 g/L disminuyó al 0.20 mg/L (61%). Los valores obtenidos se asemejan a la publicación de Jefferson et al. (2002).

Una vez fijada la concentración de nitrato cálcico se siguió el procedimiento descrito en la metodología para obtener los resultados en las muestras a condiciones de laboratorio y campo.

Se pudo observar que la capacidad de reducción del sulfuro de hidrógeno llega al 78% en los cuatro días que se realizó la prueba, lo cual coincide con lo mencionado por Park et al. (2014).

CARACTERIZACIÓN INICIAL Y FINAL DE VARIABLES FÍSICO QUÍMICAS

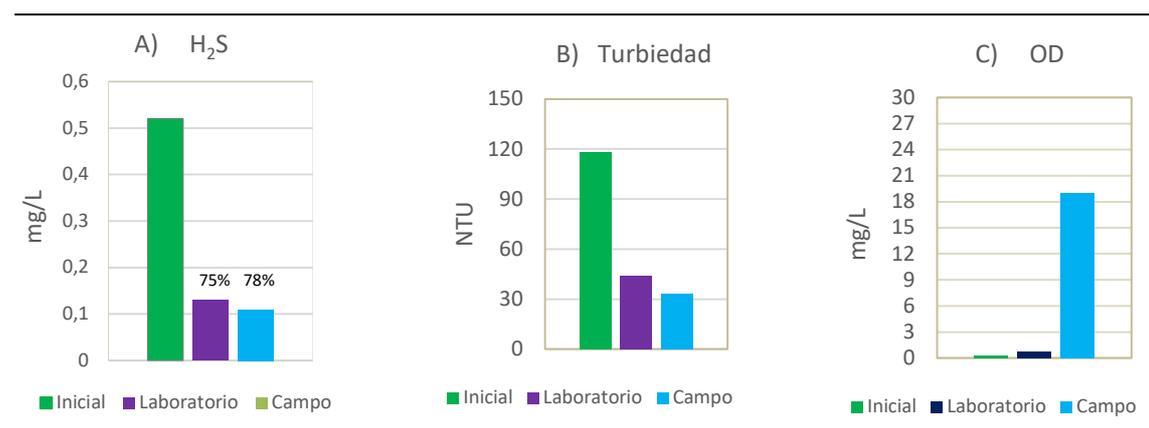


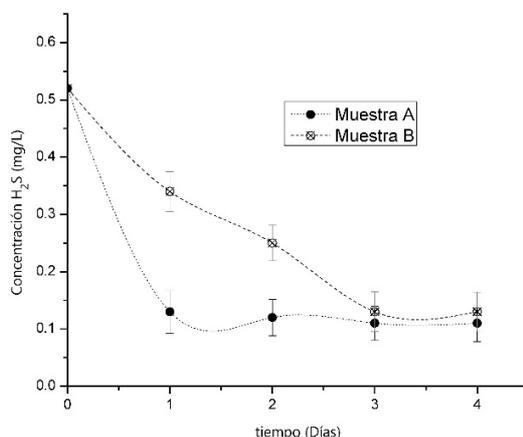
Figura 1. Variación inicial y al cuarto día de H₂S, turbiedad y OD en muestras de laboratorio y campo

Se destaca en la figura 1A el porcentaje de remoción del H₂S de 75% en laboratorio y 78% en campo, siendo estos valores similares a la investigación realizada por Park et al. (2014).

La figura 1B representa el cambio brusco en la disminución de la turbiedad al cuarto día, siendo de 63% en laboratorio y 72% en campo, esto se asemeja a lo descrito por Ramírez (2016). Que explica que el nitrato cálcico puede ser utilizado como floculante.

Finalmente, en la figura 1C se aprecia un incremento notable en el resultado del OD al cuarto día de la muestra de campo, teniendo en cuenta el papel relevante que tiene la fotosíntesis dentro del proceso Santillán & Paredes (2018).

CINÉTICA DE LAS VARIABLES

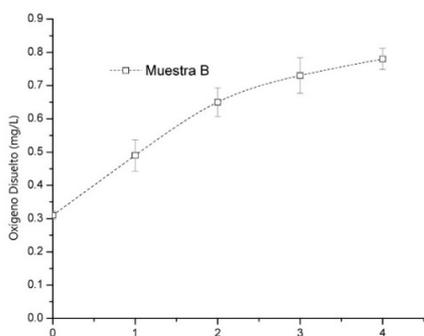


Gráfica 1. Cambio en la concentración del H₂S

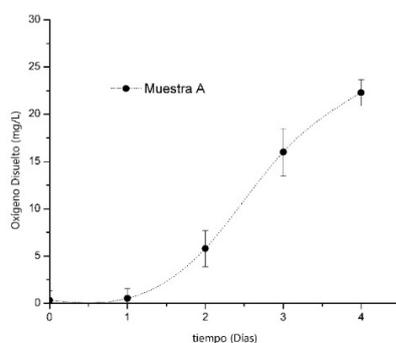
En la gráfica 1 se aprecia el decrecimiento del H₂S en condiciones de campo (muestra A) y laboratorio (muestra B).

Al primer día de tratamiento los valores tienden a disminuir de 0.13 a 0.34 mg/L en la muestra A y B respectivamente. En los siguientes días, la disminución de la muestra A alcanzó un mínimo de 0.11 mg/L y la muestra B un valor de 0.13 mg/L, lo que demuestra la eficiencia del tratamiento en las primeras 24 horas, corroborando lo descrito por Park et al. (2014). Por otro lado, en la investigación de Lai et al. (2020) la disminución del H₂S con Ca(NO₃)₂ tuvo valores mínimos de 0,30 mg/L considerando que esta investigación, fue evaluada sólo en condiciones controladas de laboratorio. En otro estudio realizado por Jefferson et al. (2002) se utilizó H₂O₂ para la mitigación del H₂S obteniendo resultados menos satisfactorio, los cuales se encontraban por encima de 0,45 mg/L.

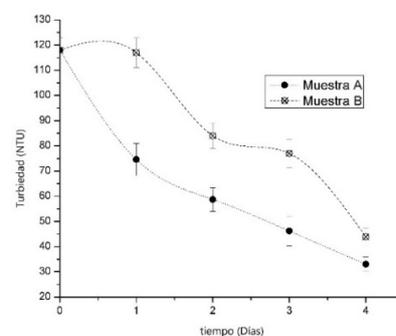
En general, el sulfuro de hidrógeno se puede mitigar por medio de distintos tratamientos, siendo la aplicación de Ca(NO₃)₂ el método alternativo más viable, ya que representa un alto porcentaje de remoción del mismo.



Gráfica 2. Cambio en la concentración del oxígeno disuelto de muestra A.



Gráfica 3. Cambio en la concentración del oxígeno disuelto de muestra B.



Gráfica 4. Cambio en la concentración de turbiedad, Muestras (A y B)

Las gráficas (2, 3 y 4) indican los resultados de las muestras con tratamiento en campo (muestra A) y en laboratorio (muestra B) monitoreadas desde el punto inicial hasta el final del tratamiento.

La medición de OD (gráfica 2 y 3) reveló que el primer día después de la adición de nitrato cálcico se obtuvieron valores de 0.52 mg/L y aumentó drásticamente hasta 22.3 mg/L en la muestra A, por el contrario, en la muestra B se incrementó continuamente de 0.49 a 0.78 mg/L, siendo posiblemente la temperatura parámetro responsable del cambio brusco en la muestra A, resultados similares fueron encontrados por Carrero et al. (2015).

La gráfica 4 ilustró la disminución de la turbiedad en 74.6 NTU de la muestra A al primer día, frente a 117 NTU de la muestra B, estos valores siguieron disminuyendo continuamente, alcanzando un mínimo de 33 NTU en muestra A y 43.9 NTU en muestra B al cuarto día. Bravo (2017) en su publicación destaca la propiedad floculante del nitrato cálcico, aspecto importante a considerar en tratamiento de aguas residuales.

Con respecto a la variación de pH los resultados estuvieron entre 6.5 y 8.5 permaneciendo dentro de este rango después de 24 horas, valores cercanos fueron encontrados en la investigación de Dileepa et al. (2021), demostrando que el pH ácido incrementa la emisión del H₂S en aguas residuales.

TABLA 1. ANÁLISIS DE DBO Y DQO

| DQO Laboratorio (mg/L) | DQO Campo (mg/L) | DBO ₅ Laboratorio (mg/L) | DBO ₅ Campo (mg/L) |
|------------------------------|------------------------|---|-------------------------------------|
| 129 | 159 | 24 | 65 |
| 135 | 150 | 29 | 58 |
| 130 | 163 | 30 | 60 |

Los resultados de la tabla 1 fueron analizados por triplicado al final del tratamiento en las distintas condiciones climáticas. Obteniendo valores máximos para el DQO de 130 a 163 mg/L en muestras de campo y laboratorio respectivamente, por otro lado, los valores de DBO₅ en campo y laboratorio llegaron a un máximo de 30 a 60 mg/L.

Los valores hallados en la presente investigación se encuentran dentro de los límites de descarga a un cuerpo de agua dulce descritos en Ministerio del ambiente (2015).

MICROALGAS

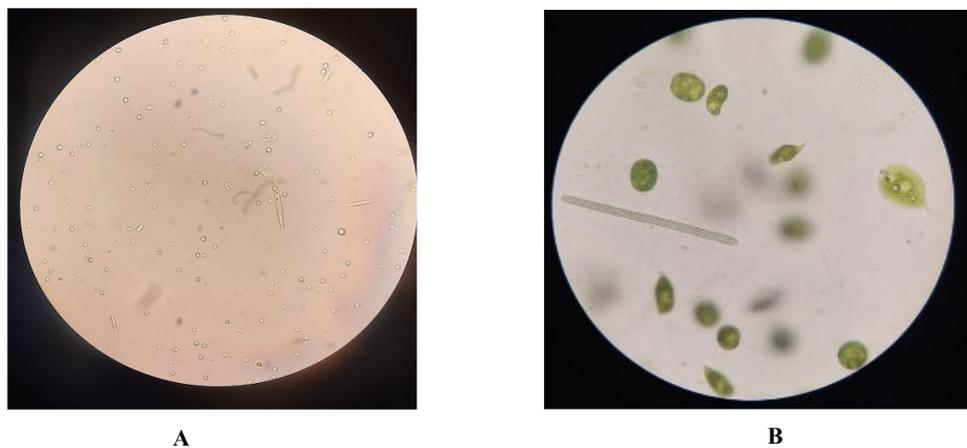


Figura 2. Microalgas sin tratamiento (A) y con tratamiento (B) de nitrato cálcico.

En la figura 2 se visualiza la diferencia de la muestra sin tratamiento y con tratamiento de nitrato cálcico a la concentración de 0.6 g/L establecida previamente, destacando la presencia de microalgas del tipo *Scenedesmus Almeriensis*, corroborando que el tipo de microalgas observadas es beneficiosa en aguas residuales según lo indica Candela (2016).

CONCLUSIONES

La finalidad de la investigación era disminuir el sulfuro de hidrógeno por medio de la aplicación de nitrato cálcico, para esto se estableció la concentración idónea a utilizar, realizando pruebas por triplicado para encontrar que a una concentración de 0.6 mg/L iba a ocasionar la disminución de 0.11mg/L en muestras de campo y 0.13 mg/L en muestras de laboratorio, el tiempo que se monitorearon las muestras fue de cuatro días, posterior a este permanecían los valores constantes.

En todo tratamiento de aguas residuales también es de suma importancia monitorear distintas variables fisicoquímicas, más si se utiliza un nuevo método, por lo tanto, se monitorearon el pH, turbiedad, oxígeno disuelto, DBO y DQO, los resultados de estas pruebas se encuentran dentro de los rangos permisibles de la norma TULSMA, demostrando que la aplicación de nitrato cálcico no será perjudicial para los cuerpos de agua dulce.

Finalmente, la aplicación de nitrato cálcico también favorece a la microbiota, ya que como fue demostrado en la figura de microalgas sin tratamiento (A) y con tratamiento (B) de nitrato cálcico, existe mayor presencia de microalgas con la aplicación del tratamiento que sin el mismo. Convirtiéndose la aplicación de nitrato cálcico en una alternativa eficiente en el tratamiento de aguas residuales.

REFERENCIAS

- Asami, H., Golabi, M., & Albaji, M. (Mayo de 2021). *Simulation of the biochemical and chemical oxygen demand and total suspended solids in wastewater treatment plants: Data-mining approach*. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126533>
- Baird, R., Eaton, A., & Rice, E. (2017). *Standar Methods for the examination of water and wastewater*. Obtenido de https://www.academia.edu/38769108/Standard_Methods_For_the_Examination_of_Water_and_Wastewater_23nd_edition
- Bravo, M. (2017). *Coagulantes y floculantes naturales usados en la reducción de turbidez, sólidos suspendidos, colorantes y metales pesados en aguas residuales*. Obtenido de <https://repository.udistrital.edu.co/handle/11349/5609>
- Candela, R. (2016). *Las microalgas y el tratamiento de aguas residuales: conceptos y aplicaciones*. Obtenido de <https://repository.unad.edu.co/bitstream/handle/10596/12170/91541023.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Carrero, M., Fajardo, V., Tomás, F., & Basiero, J. (2015). Uso de nitrato cálcico para minimizar la producción de H₂S en la red de saneamiento de Peñíscola. 39 - 44 .
- Dileepa, R., Bal, K., Kastl, G., & Arumugam, S. (Agosto de 2021). *The role of pH on sewer corrosion processes and control methods*. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146616>
- García, J. (2012). *Estudio de la eliminación y de la prevención de la generación de sulfuros en redes de saneamiento*. Obtenido de https://www.upct.es/hidrom/publicaciones/Tesis_pfc/redes_de_saneamiento%20.pdf
- Gurudatta, S., Anubhuti, S., Priyanka, S., & Virendra, K. (2021). *Impact of climate change on freshwater ecosystem*. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820200-5.00017-8>
- Hach company . (2000). *MANUAL DE ANALISIS DE AGUA*.
- Hoang, H., Esmacil, N., & Bott, A. (Septiembre de 2021). *Bioaugmentation of seafood processing wastewater enhances the removal of inorganic nitrogen and chemical oxygen demand*. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2021.736818>
- INEN. (1998). *Agua: Calidad del agua, muestreo, manejo y conservación de muestras* . Obtenido de <https://www.normalizacion.gob.ec/buzon/normas/2169.pdf>
- Jefferson, B., Hurst, A., Stuetz, R., & Parsons, A. (Marzo de 2002). A comparison of chemical methods for the control of odours in wastewater. *Institution of Chemical*

Engineers, 93-98.

Korchuganova, O., Afonina, I., Prygorodov, P., Mokhonko, V., & Kanarova, K. (Agosto de 2018). *Utilization of lime-softening sludge to obtain calcium nitrate*. Obtenido de <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.141007>

Lai, J., Cheng, M., Huang, R., Yu, G., Chong, Y., Li, Y., & Zhong, Y. (Noviembre de 2020). *Mechanism of ammonium sharp increase during sediments odor control by calcium nitrate addition and an alternative control approach by subsurface injection*. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109979>

Lin-Lan, Z., Dawei, Y., Jian, Z., Fei-fei, L., Yin-Hu, W., Tian-Yuan, Z., . . . Hong-Ying, H. (Octubre de 2018). *The characteristics and influencing factors of the attached microalgae cultivation*. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.006>

Ministerio del ambiente. (Noviembre de 2015). Registro oficial N° 387. Edición especial . Quito. Obtenido de https://www.gob.ec/sites/default/files/regulations/2018-09/Documento_Registro-Oficial-No-387-04-noviembre-2015_0.pdf

Park, K., Lee, H., Phelan, S., Liyanaarachchi, S., Marleni, N., Navaratna, D., . . . Shu, L. (2014). Mitigation strategies of hydrogen sulphide emission in sewer. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1 - 11. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/journal/international-biodeterioration-and-biodegradation>

Ramírez, M. (2016). “*VIABILIDAD DE UN PROCESO PARA LA ELIMINACIÓN CONJUNTA DE H₂S Y NH₃ CONTENIDO EN EFLUENTES GASEOSOS*”. Obtenido de <https://estrucplan.com.ar/viabilidad-de-un-proceso-para-la-eliminacion-conjunta-de-h2s-y-nh3-contenido-en-efluentes-gaseosos-parte-7/>
REFORMA TEXTO UNIFICADO LEGISLACION SECUNDARIA, MEDIO AMBIENTE, LIBRO VI. (Noviembre de 2015). Obtenido de <https://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2018/05/Acuerdo-097.pdf>

Rukhsar, S., Afshan, R., Soumya, P., Niteen, D., & Ravishankar, P. (2022). *Microalgae: Classification, bioactives, medicinal properties, industrial applications, and future prospectives*. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823499-0.00004-3>

Sani, I., & Gozen, E. (2017). *Effluent prediction of chemical oxygen demand from the astewater treatment plant using artificial neural network application*. . Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.procs.2017.11.223>

Santillán, L., & Paredes, L. (2018). *Eliminación de sulfuro de hidrógeno por microorganismos sobre lodos activados en las aguas residuales de la industria alimentaria*. Obtenido de <https://doi.org/10.17163/lgr.n27.2018.09>