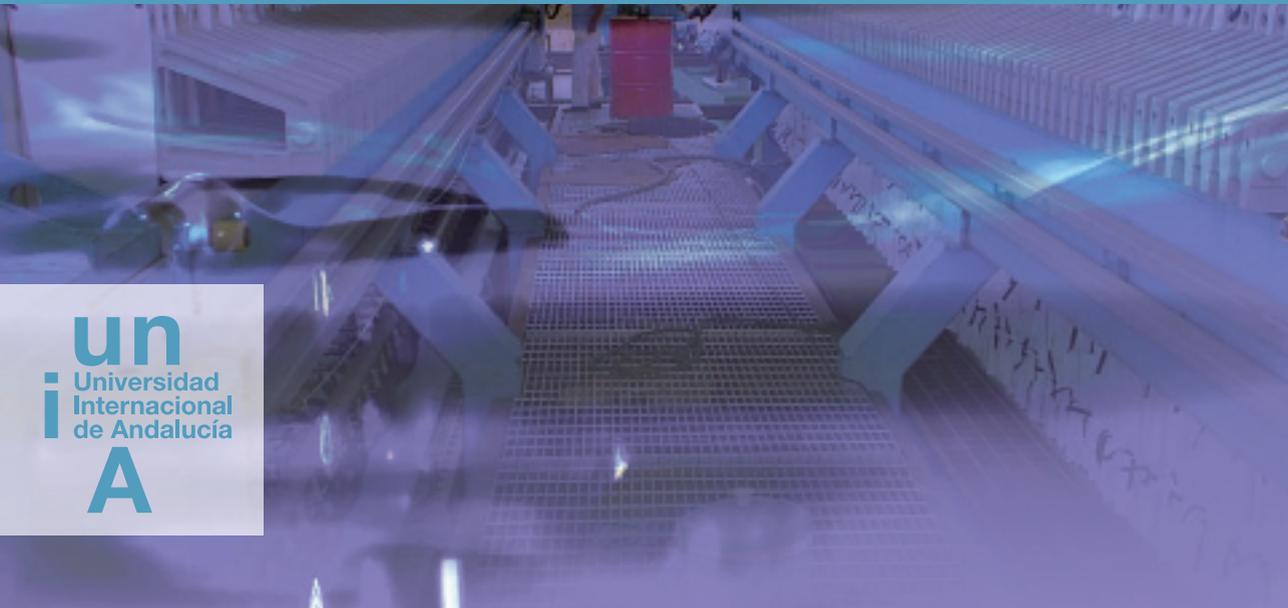




# Nuevos materiales y tecnologías para el tratamiento del agua

Francisco Carrasco y J. Ángel Menéndez Díaz (coordinadores)



**un**  
**i** Universidad  
Internacional  
de Andalucía  
**A**





# **Nuevos materiales y tecnologías para el tratamiento del agua**

EDITA: UNIVERSIDAD INTERNACIONAL DE ANDALUCÍA  
Monasterio de Santa María de las Cuevas  
Calle Américo Vespucio, 2  
Isla de la Cartuja. 41092 Sevilla  
[www.unia.es](http://www.unia.es)

COORDINACIÓN DE LA EDICIÓN:  
Francisco Carrasco y Universidad Internacional de Andalucía

COPYRIGHT DE LA PRESENTE EDICIÓN:  
Universidad Internacional de Andalucía

COPYRIGHT:  
Los autores

FECHA:  
2010

EDICIÓN: Copia en pdf de la edición en formato papel

ISBN:  
978-84-7993-202-2 (formato papel)

MAQUETACIÓN Y DISEÑO:  
Olga Serrano García

# Índice

<b>El Ciclo del agua: gestión y calidad</b> <b>Javier del Valle Melendo</b>	<b>7</b>
<b>Control de la contaminación química y biológica de las aguas residuales urbanas</b> <b>M. Sánchez-Polo, F. Carrasco-Marín, I.C. Gómez Merlo de la Fuente</b>	<b>21</b>
<b>ETAPs, su funcionamiento y diferentes tipos. Los Procesos Convencionales</b> <b>Juan Ángel Poyatos García</b>	<b>49</b>
<b>Las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs). Funcionamiento y tipos</b> <b>María J. Martín, Manel Poch</b>	<b>83</b>
<b>El problema de la gestión de lodos en EDARs</b> <b>Miguel A. Montes-Morán, J. Ángel Menéndez</b>	<b>101</b>
<b>Materiales carbonosos para el tratamiento de aguas contaminadas</b> <b>Carlos Moreno-Castilla</b>	<b>139</b>
<b>Nuevas tecnologías en el tratamiento de aguas. Procesos avanzados de oxidación</b> <b>J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, J.D. Méndez-Díaz</b>	<b>171</b>
<b>Nuevas tecnologías en el tratamiento de aguas (II) Procesos electroquímicos</b> <b>F. Montilla, R. Berenguer, A. La Rosa Toro y E. Morallón</b>	<b>217</b>
<b>Radiolisis. Una alternativa a los tratamientos convencionales de aguas urbanas y residuales</b> <b>Jesús J. López Peñalver</b>	<b>253</b>
<b>El fenómeno osmótico y la tecnología de membranas</b> <b>José Alonso Cózar</b>	<b>295</b>





# 1. El ciclo del agua: gestión y calidad

**Javier del Valle Melendo,**  
Dpto. de Geografía y Ordenación del Territorio.  
Universidad de Zaragoza.

## 1. INTRODUCCIÓN

Denominamos ciclo del agua a la dinámica natural de este elemento en el planeta, en permanente actividad y movida por la energía del sol. Todos los aspectos relacionados con el agua en la tierra están organizados en torno a dicho ciclo.

En él distinguimos dos sectores: el ascendente y el descendente:

El primero comienza con la incorporación de agua en forma de vapor a la atmósfera, desde los océanos, ríos, lagos, suelo, bosques, cultivos, etc. En ella, la dinámica general atmosférica se encarga de distribuir el agua por todo el planeta.

El segundo de los sectores comienza con la precipitación del agua existente en la atmósfera y su circulación por la superficie terrestre o bajo tierra (aguas subterráneas) hacia el océano. Ni un solo rincón del mismo queda sin recibir precipitación, pero es sensiblemente desigual e irregular tanto en el tiempo como en el espacio.

Parte de esta agua circulante se incorpora de nuevo al ciclo ascendente mediante la evapotranspiración antes de llegar al mar, mientras la restante alcanza el punto final. Aquí, en mares y océanos, la evaporación también incorpora grandes cantidades de agua a la atmósfera.

## 2. INTERVENCIONES DEL HOMBRE EN EL CICLO DEL AGUA

El hombre interviene en el ciclo ascendente, aunque de forma escasa, favoreciendo la evaporación con algunas actividades (la irrigación principalmente), mientras que lo hace de manera intensa en el descendente:

Los intentos de adelantar o aumentar la precipitación de agua desde la atmósfera hacia la tierra han sido muchos, pero en general de escasos resultados. Por ello, las principales intervenciones humanas en el ciclo del agua se concentran en el agua circulante por vía subterránea y, especialmente, en el agua superficial. Estas intervenciones, necesarias para muchas actividades socioeconómicas, provocan alteraciones de diferente tipo e

intensidad. Algunas significan cambios en las características físico – químicas del agua, es decir en su calidad. Otras no alteran estas características pero sí que producen cambios en el medio hídrico (regímenes fluviales, morfología de cauces, zonas húmedas, comunidades animales y vegetales asociadas, etc.).

Las principales intervenciones humanas en el ciclo descendente del agua son:

Sobre aguas subterráneas: extracción y contaminación desde diferentes fuentes (infiltración desde superficie, salinización de acuíferos próximos al mar, inyección de elementos extraños, etc.). Las principales consecuencias son el descenso a niveles por debajo de los naturales en el caso de acuíferos sobreexplotados, y la alteración de las características físico – químicas hasta valores que en algunos casos dejan inutilizable el agua. Estas consecuencias negativas son relativamente fáciles de limitar o evitar con un conocimiento adecuado del funcionamiento de los acuíferos y una gestión que permita su recarga e impida su degradación con sustancias extrañas.

Sobre las aguas superficiales se han venido concentrando históricamente la mayoría de las intervenciones antrópicas sobre el ciclo del agua. Éstas también las podemos resumir en extracción de caudales y contaminación, pero debido a su amplitud y variedad vamos a desarrollarlas con más detalle.

Vivimos en una sociedad que demanda cantidades importantes de agua para su uso en numerosas actividades, por lo que la extracción de caudales de su ámbito natural de circulación (cauces fluviales) es algo habitual. Tan pronto como el agua precipita sobre la tierra se intenta almacenar. Son muchos los ríos que tienen en sus cabeceras embalses de mayor o menor tamaño (Figura 1). Su función es siempre la misma: guardar agua y tenerla disponible para los momentos en que se necesite y para los usos a los que se destine.



*Figura 1: Las aguas de muchos ríos son embalsadas ya en sus tramos altos.  
Embalse de Escarra, Pirineo Aragonés. Foto: J. del Valle.*

Las alteraciones que provocan los embalses en el medio hídrico son de muy diversa índole, pero podemos destacar:

Valles anegados, en algunos casos de gran valor natural y paisajístico.

Se altera la dinámica fluvial: aguas arriba se rompe el perfil de equilibrio. Aguas abajo cambia el régimen.

Según cual sea la función del embalse, disminuye el caudal circulante.

Decantación de elementos sólidos en suspensión y paralización de arrastres de fondo. Condiciona la vida del embalse y la morfología del cauce aguas abajo. Ej: Mequinzenza 87.5 mg/l de sólidos, aguas arriba y 7.9 mg/l aguas abajo [1]

Barrera física insalvable para especies migratorias.

En los embalses hidroeléctricos se producen alteraciones derivadas de la gestión de caudales para su turbinación, comentados más adelante.

En ocasiones se aprovechan zonas naturales como lagunas o ibones (lagos de alta montaña en el Pirineo Aragonés), lo que significa su desnaturalización, pues sus características, dinámica, morfología de las orillas y comunidades animales y vegetales no son las mismas que en condiciones de naturalidad (Figura 2).



*Figura 2: Ibón de Respomuso, Pirineo Aragonés. Ejemplo de antiguo lago de alta montaña convertido en embalse para aprovechamiento hidroeléctrico. Foto: J. del Valle.*

En los tramos medios y bajos de los ríos dominan las extracciones de caudal, especialmente en ríos regulados ya en su cabecera mediante embalses y que por lo tanto tienen sus regímenes adaptados a las necesidades humanas. Las mencionadas alteraciones se producen para permitir el uso de los caudales (o en algún caso del espacio fluvial) para diferentes actividades humanas, principalmente:

a) **Regadío.** Más del 80% del agua “consumida” en España se dedica a él. Tradicionalmente se considera una actividad consuntiva, de los caudales que utiliza aproximadamente el 20% vuelve a la red fluvial a través de sobrantes. El resto se infiltra, alimentando así los flujos subterráneos, se fija en los tejidos de las plantas o se evapora y vuelve a la atmósfera. Tiene una enorme importancia socioeconómica, especialmente en países mediterráneos como España, donde la agricultura de regadío es mucho más rentable y productiva que la de secano.

Sus principales transformaciones del territorio y del medio hídrico son:

Necesita grandes cantidades de agua, por lo que requiere obras de regulación (embalses), con las consecuencias ya mencionadas, y también obras de conducción (canales, acequias, etc.).

Disminución del caudal circulante por derivación de una parte de él a las zonas irrigadas.

Alteración del régimen hídrico mediante la aportación de retornos de riego. Normalmente los ríos mediterráneos tienen periodos de aguas altas en invierno y en algunos casos en primavera, mientras las aguas bajas se producen en verano. El uso para regadío requiere almacenar agua en los embalses durante los periodos de caudal abundante, detrayéndola por lo tanto de su circulación natural, y dejar que fluya de forma controlada, hacia las zonas de regadío durante los meses de riego (normalmente de marzo a octubre), que coinciden con el periodo natural de aguas bajas en los ríos mediterráneos. Sus excedentes vuelven a los ríos, aumentando el caudal durante los meses en que éste sería mínimo en régimen natural (Figura 3).

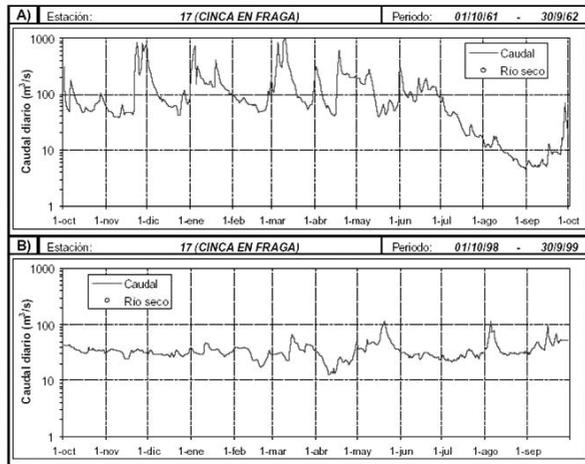


Figura 3: hidrograma del río Cinca en Fraga antes de la regulación del mismo mediante embalses (año hidrológico 61-62) y después de la misma (año hidrológico 98-99). Fuente: Confederación Hidrográfica del Ebro.

Aumento de la salinidad del agua de los ríos debido a la movilización de sales en disolución tanto en la escorrentía superficial como en los flujos subterráneos (siempre que el sustrato sea salino).

Incorporación de sustancias químicas (abonos, pesticidas, herbicidas) a las aguas subterráneas y superficiales a través de la infiltración y de la escorrentía, con la consiguiente pérdida de calidad.



*Figura 4: La agricultura es una importante consumidora de agua, especialmente en zonas de clima mediterráneo y amplio desarrollo de los regadíos. Cultivos de Arroz en las Cinco Villas (Zaragoza). Foto: C. Blázquez.*

b) **Uso Industrial y urbano.** Normalmente relacionados y asociados. Utilizan menos cantidad de agua que el riego. Tradicionalmente se han considerado también usos consuntivos, pero la gran mayoría de los caudales derivados para ellos vuelven en forma de vertidos urbanos e industriales, se infiltran al subsuelo (pérdidas de la red), incorporándose así a los flujos subterráneos o bien se evaporan desde parques y jardines o industrias.

Sus principales impactos son:

Detracción de caudales, que puede ser importante en tramos concretos y limitados, especialmente por la alta garantía que requieren estos usos, lo que obliga a contar con un sistema doble de abastecimiento: el principal para situaciones de normalidad, y el de emergencia para casos de escasez, avería, etc.

Necesidad de infraestructuras de almacenamiento y distribución para satisfacer y garantizar las necesidades.

Pérdida de calidad. La mayor parte de los caudales derivados se devuelven a los cauces, pero en ocasiones con fuerte concentración

de contaminantes orgánicos y químicos. Se trata de un grave problema global, pues se calcula que en nuestros días, a principios del siglo XXI, una cuarta parte del agua potable disponible del planeta está contaminada [2].

c) **Uso Hidroeléctrico.** Los caudales circulantes por los ríos frecuentemente se aprovechan para la generación de electricidad de origen hidráulico, renovable y que no genera emisiones a la atmósfera, pero que supone algunas modificaciones en el medio hídrico. Esta generación se puede hacer principalmente de dos formas:

Embalses con central hidroeléctrica. En este caso se producen los impactos derivados de la presencia de un embalse, ya comentados anteriormente, y además la turbinación provoca bruscos cambios de caudal así como de temperatura del agua, lo que afecta a las comunidades de fauna localizadas aguas abajo [3].

Centrales fluyentes o minicentrales. No necesitan la creación de un embalse, sino la derivación de caudales con pequeñas infraestructuras (azudes) y su conducción hasta un lugar de desnivel brusco, donde son turbinados y devueltos al río. Son frecuentes en los tramos de ríos de montaña, donde la fuerte pendiente facilita su instalación. No provocan las afecciones de la construcción de grandes embalses, sus principales efectos son [4]:

La turbinación provoca cambios bruscos en el caudal, con los mismos efectos para la fauna que los señalados en el caso de turbinación desde embalses.

La obra suele ser un obstáculo para las migraciones de los peces. Al ser de menor tamaño es más fácil construir algún dispositivo para evitarlo (escala salmonera). Sin embargo los peces se sienten atraídos por los brazos de más corriente, por lo que si la turbina está operando tienden a ir a ella y no hacia la escala.

Dejan un tramo de río de montaña, normalmente de alto valor paisajístico, con escaso caudal (dependiendo de lo que se establezca como caudal ecológico), llegando en algunos casos y periodos extremos a quedar prácticamente seco.

d) **Usos recreativos, lúdicos y deportivos.** Son de naturaleza muy diversa, principalmente se pueden desarrollar en embalses (aguas estancadas) o en ríos (aguas circulantes). En el primer caso aprovechan infraestructuras construidas para otros fines. En el segundo aprovechan tramos de características favorables por su calado, velocidad, o tranquilidad.

En general no son actividades que supongan importantes transformaciones, salvo las pequeñas infraestructuras de acceso. La excepción la constituye la navegación a motor, que conlleva problemas de contaminación, por lo que en muchos embalses está limitada o prohibida [5].

También hemos de señalar **otras alteraciones** directas en los cauces y su entorno inmediato, como:

Las *canalizaciones y construcciones de defensas* en las orillas (Figura 5) para proteger ciertas zonas de las inundaciones. Estas obras a nuestro juicio están justificadas en lugares concretos (tramos urbanos, protección de núcleos de población, etc), pero pueden provocar la limitación de extensión de la llanura de inundación (parte del cauce del río), con la consiguiente alteración de la dinámica fluvial en esos tramos: al río se le imposibilita desbordarse, por lo que aumenta su velocidad, su capacidad de erosión y de arrastre.

En estos tramos medios y bajos también es habitual que los bosques de ribera sean eliminados total o parcialmente para ser sustituidos por huertas, plantaciones de chopos, o las defensas mencionadas, con la consiguiente pérdida de los efectos favorables de esta vegetación riparia natural, que son:

- Protección de las orillas contra la erosión.
- Disminución de la velocidad y poder erosivo del agua en momentos de inundación.
- Depuración natural del agua.
- Alta biodiversidad por la presencia de numerosas especies animales y vegetales.
- Valor paisajístico.



*Figura 5: Muro defensivo en el tramo urbano del Ebro en la ciudad de Zaragoza durante la riada de febrero de 2003. Foto: J. del Valle.*

Los *dragados* para aumentar calado o capacidad de desagüe en momentos de riada. Su mayor impacto está en los cambios morfológicos que producen en los cauces, con movimiento de gravas y sedimentos, y la destrucción de hábitats de fondo, importantes para la vida animal y vegetal.

Las extracciones de áridos, directamente de los cauces o de sus inmediaciones. Implican la eliminación de la vegetación en las zonas afectadas y la alteración intensa de la morfología de éste o de las terrazas fluviales afectadas.

Estas intervenciones pueden hacerse en cualquier tramo fluvial, pero son especialmente frecuentes en tramos medios y bajos.

### **3. CONCLUSIONES**

El ciclo del agua, como dinámica natural del agua sobre el planeta, ha sido intervenido históricamente por el hombre para obtener el agua necesaria para diferentes actividades.

El ciclo del agua es un mecanismo permanente alimentado por la energía solar que organiza y estructura toda el agua del planeta y toda su dinámica en sus tres estados (sólido, líquido y gaseoso).

El hombre puede intervenir en él, pero la cantidad de agua presente

en el planeta que forma parte del ciclo del agua siempre será la misma (si no cambia por cuestiones naturales). El hombre puede cambiar su estado mediante evaporación, su circulación (de superficial a subterránea, de subterránea a superficial), almacenarla para tenerla disponible en los embalses, etc.

Por lo tanto la tradicional distinción entre usos consuntivos (consumidores de agua) y no consuntivos, es meramente teórica. Sirve para análisis a pequeña escala espacial o temporal, pero ningún uso del agua hace que desaparezca, sino que se transforma en vapor, tejido vegetal, producto industrial que incorpora agua, etc. Si aplicamos una visión global del ciclo del agua, dicha distinción no es real, pues cualquier cantidad de agua que se evapora, se incorpora de inmediato al ciclo ascendente del agua, y cualquiera fijada en tejido vegetal o producto industrial, también lo hará tarde o temprano.

Las intervenciones humanas en el ciclo del agua se han concentrado en el tramo descendente, especialmente en las aguas superficiales y, en segundo lugar, en las subterráneas.

Numerosas zonas húmedas se encuentran en nuestros días alteradas diferentes maneras como consecuencia de transformaciones en el ciclo del agua: lagos de alta montaña transformados en embalses, zonas húmedas desecadas para uso agrícola o urbanístico, o bien hiperdesarrolladas por utilizarlas como destino de escorrentías, lo que ha provocado un considerable aumento de su tamaño.



*Figura 6: Laguna de Sariñena (Huesca), antes estacional y salada, convertida en permanente, dulce y de mayor tamaño al recibir los excedentes de riego del entorno.  
Foto: J. del Valle.*

Numerosos tramos fluviales también se encuentran desnaturalizados por disminución de bosques de ribera, ocupación de llanuras de inundación, construcción de defensas y canalizaciones, alteración de las condiciones de calidad de las aguas, extracción de áridos etc.

No existe una crisis de agua debido a una disminución del recurso a escala global, pues su cantidad es esencialmente estable, sino que se observan aumentos de los diferentes usos en las sociedades, lo que significa:

- Incrementos de la presión sobre el medio hídrico en forma de: extracciones de agua superficial y subterránea, que provocan escasez puntual en momentos, lugares y tramos concretos de ríos.
- Problemas de contaminación por aporte de sustancias extrañas en proporciones elevadas, que impiden determinados usos posteriores del agua (especialmente los más exigentes en calidad, como el abastecimiento a la población).
- Transformación del medio hídrico mediante infraestructuras, cambios en los usos del suelo (especialmente de los bosques de ribera naturales hacia usos productivos) y reducción de su espacio, su calidad y su biodiversidad.

## REFERENCIAS

[1] Del Valle J. (2003). *Funciones y usos del agua en la Cuenca del Ebro*. Ed. Prames, 171 pp.

[2] Díez Hochleitner R (1995). *El agua en el mundo*. En El Campo, Servicio de Estudios del BBV.

[3] García de Jalón D. (1993). *Efecto de los embalses sobre las comunidades piscícolas*. Ecosistemas 5.

[4] García de Jalón D. (1992). *Impacto ambiental de las minicentrales hidroeléctricas*. Quercus. Octubre.

[5] Del Valle J. (2000). *Usos lúdicos en los embalses de la cuenca del Ebro*. Ed. Confederación Hidrográfica del Ebro (formato Cd).

### **Otra bibliografía recomendada**

- Aguilera F. (1995). *El agua como activo económico, social y ambiental*. En El Campo, Servicio de Estudios del BBV.

- Del Valle J, Ollero A, Sánchez M. (2007). *Atlas de los ríos de Aragón*. Ed. Prames, 560 pp.

- SEO (1996), *Ríos de Vida, el Estado de conservación de las riberas fluviales en España*.





## 2. Control de la contaminación química y biológica de las aguas residuales urbanas

**M. Sánchez-Polo, F. Carrasco-Marín**

Departamento de Química Inorgánica,  
Universidad de Granada.

**I.C. Gómez Merlo de la Fuente**

Aguas y Servicios de Motril de la Costa Tropical.

## 1. DEFINICIÓN

Según la Ley 29/1985 publicada el 2 de Agosto BOE 243 (10/10/85), se define contaminación acuática como:

*“La acción y el efecto de introducir materias o formas de energía, o inducir condiciones en el agua que, de modo directo o indirecto, impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con los usos posteriores o con su función ecológica”*

Existen muchas definiciones de contaminación, si embargo, la que ofrece la legislación española es especialmente adecuada ya que no se centra únicamente en la problemática sanitaria derivada de la misma.

## 2. COMPOSICIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES

La composición de los caudales de aguas residuales de una comunidad depende del tipo de sistema de recogida que se emplee, y puede incluir los siguientes componentes:

- *Agua residual doméstica* (o sanitaria). Procedente de zonas instalaciones comerciales, públicas y similares.
- *Agua residual industrial*. Agua residual en la cual predominan vertidos industriales.
- *Infiltración y aportaciones incontroladas*. Agua que entra tanto de manera directa como indirecta en la red de alcantarillado. La infiltración hace referencia al agua que penetra en el sistema a través de juntas defectuosas, fracturas y grietas o paredes porosas. Las aportaciones incontroladas corresponden a aguas pluviales que se descargan a la red por medio de alcantarillas pluviales, drenes de cimentación, bajantes de edificios y tapas de pozos de registro.
- *Aguas pluviales*. Aguas resultantes de la escorrentía superficial.

Para la evacuación de las aguas residuales y pluviales se emplean tres tipos de redes de alcantarillado: redes sanitarias, pluviales y unitarias. En los casos en que se recoge por separado las aguas residuales (red sanitaria) y las pluviales (red de pluviales), los

caudales de aguas residuales están compuestos por: (1) agua residual doméstica, (2) agua residual industrial y (3) infiltración y aportaciones incontroladas. En los casos en los que se emplea una única red de alcantarillado (red unitaria), debemos añadir las aguas pluviales a estos tres componentes. En ambos casos, los porcentajes atribuibles a cada uno de los componentes dependen de las características particulares de la zona y de la época del año.

### 3. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS Y BIOLÓGICAS DEL AGUA RESIDUAL

En la Tabla 1 se muestran las principales propiedades físicas del agua residual así como sus principales constituyentes químicos y biológicos, y su procedencia. Es conveniente observar que muchos parámetros que aparecen en la tabla están relacionados entre ellos. Por ejemplo, una propiedad física como es la temperatura afecta tanto a la actividad biológica como a la cantidad de gases disueltos en el agua residual.

Tabla 1. Composición química y biológica del agua residual.

Características	Procedencia
<b>Propiedades físicas:</b>	
Color	Aguas residuales domésticas e industriales, degradación natural de materia orgánica
Olor	Agua residual en descomposición, residuos industriales
Sólidos	Agua de suministro, aguas residuales domésticas e industriales, erosión del suelo, infiltración y conexiones incontroladas
Temperatura	Aguas residuales domésticas e industriales
<b>Constituyentes químicos:</b>	
<b>Orgánicos:</b>	
<i>Carbohidratos</i>	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales

<i>Grasas animales, aceites y grasas</i>	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales
<i>Pesticidas</i>	Residuos agrícolas
<i>Fenoles</i>	Vertidos industriales
<i>Proteínas</i>	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales
<i>Contaminantes prioritarios</i>	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales
<i>Agentes tensoactivos</i>	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales
<i>Compuestos orgánicos volátiles</i>	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales
<i>Otros</i>	Degradación natural de materia orgánica
<b><i>Inorgánicos:</i></b>	
<i>Alcalinidad</i>	Aguas residuales domésticas, agua de suministro, infiltración de agua subterránea
<i>Cloruros</i>	Aguas residuales domésticas, agua de suministro, infiltración de agua subterránea
<i>Metales pesados</i>	Vertidos industriales.
<i>Nitrógeno</i>	Residuos agrícolas y aguas residuales domésticas
<i>pH</i>	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales
<i>Fósforo</i>	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales; aguas de escorrentía
<i>Contaminantes prioritarios</i>	Aguas residuales domésticas, industriales y comerciales
<i>Azufre</i>	Agua de suministro; aguas residuales domésticas, comerciales e industriales
<b><i>Gases:</i></b>	
<i>Sulfuro de hidrógeno</i>	Descomposición de residuos domésticos
<i>Metano</i>	Descomposición de residuos domésticos
<i>Oxígeno</i>	Agua de suministro; infiltración de agua superficial

<b>Constituyentes biológicos:</b>	
<i>Animales</i>	Cursos de agua y plantas de tratamiento
<i>Plantas</i>	Cursos de agua y plantas de tratamiento
Protistas:	
<i>Eubacterias</i>	Aguas residuales domésticas, infiltración de agua superficial, plantas de tratamiento
<i>Arqueobacterias</i>	Aguas residuales domésticas, infiltración de agua superficial, plantas de tratamiento
<i>Virus</i>	Aguas residuales domésticas

## 4.1 PARÁMETROS DE CONTROL EN LA CALIDAD DEL AGUA

### 4.1.1. Parámetros físico-químicos

En este caso son parámetros que se basan en el estudio de los factores fisicoquímicos del agua y se llevan a cabo mediante una toma de muestras de los sistemas acuáticos, con la determinación de sus características físicas y con análisis de sus componentes químicos. Estos métodos dan una información valiosa, pero se refiere únicamente al instante en que se obtuvo la muestra; por lo tanto, pueden dar resultados muy alarmantes o, al contrario, pasar desapercibidos ciertos factores que pueden ser decisivos para un uso determinado del agua.

#### 4.1.1.1 Materiales en suspensión

Las aguas residuales, tanto industriales, excepto las utilizadas como agua de refrigeración, como las agropecuarias y urbanas, están cargadas de materiales en suspensión. Estos materiales según su densidad y las características del medio receptor, son depositados en distintas zonas de éste, produciendo una contaminación mecánica. En el caso de las aguas superficiales, el origen de estos materiales en suspensión no es sólo el efluente de las actividades humanas, sino que, en muchos casos, son debidos a la erosión acelerada de los suelos que sigue a un proceso de deforestación, pastoreo abusivo, o mala práctica agrícola, dando lugar a la obstrucción de cursos de aguas a la colmatación de

embalses. La determinación de, los materiales suspendidos en el agua se realizará por técnicas de filtración o centrifugación.

#### **4.1.1.2. Color**

Algunos productos de desecho, sobre todo elementos de la industria papelera, de curtidos, textil, etc., alteran considerablemente el color de las aguas. Esto tiene como consecuencia una grave contaminación estética, además de dificultar los procesos de fotosíntesis e intercambios de oxígeno. La determinación de color se realiza, básicamente, por dos métodos: el método del platino-cobalto, y la comparación con discos coloreados.

#### **4.1.1.3. Turbidez**

La turbidez del agua es debida a la presencia de materias en suspensión finamente divididas: arcillas, limos, granos de sílice, materia orgánica, etc. La apreciación de la abundancia de estas materias mide el grado de turbidez. La turbidez es tanto mayor cuanto mayor es la contaminación del agua, por lo que es un indicador de interés en el control de la eficacia de los procesos de depuración. Las medidas de turbidez se realizan utilizando el efecto Tyndall, la opacidad (ley de absorción de Beer-Lambert) o el índice de difusión.

#### **4.1.1.4. Temperatura**

Influye en la solubilidad de las sales y sobre todo en la de los gases y en la disociación de las sales disueltas, y por lo tanto en la conductividad eléctrica y en el pH del agua. Existe una estrecha relación entre la densidad del agua y su  $T^a$ , por lo que cualquier alteración de ésta modifica los movimientos de mezcla de diferentes masas de aguas. Es un parámetro de gran utilidad desde el punto de vista industrial (agua de refrigeración), para calcular los intercambios térmicos que tienen lugar en el medio.

#### **4.1.1.5. pH**

Mide la concentración de iones hidrógeno en el agua. Un pH elevado indica una baja concentración de iones  $H^+$ , y por tanto una alcalinización del medio. Por el contrario, un pH bajo indica una acidificación del medio. Estas variaciones tienen una repercusión muy importante sobre las biocenosis existentes. Las determinaciones del pH del agua se realizan por métodos

colorimétricos o electrométricos; estos últimos se utilizan para medidas más precisas.

#### **4.1.1.6. Conductividad eléctrica**

La conductividad, que varía en función de la temperatura, está estrechamente ligada a la concentración de sustancias disueltas y a su naturaleza. Las sales minerales son, en general, buenas conductoras; las materias orgánicas y coloidales tienen escasa conductividad. Por lo tanto, para las aguas residuales, esta medida no da una idea precisa de la carga contaminante, aunque sí orienta en lo que se refiere a sus posibles usos en aplicaciones agrarias.

#### **4.1.1.7. Potencial de óxido-reducción (rH)**

El potencial óxido-reductor (rH) de un agua es el logaritmo decimal, cambiado de signo, de la presión P (en atmósferas) del hidrógeno gaseoso en equilibrio con el hidrógeno molecular disuelto en la solución. Es un parámetro o indicador que permite hacer observaciones interesantes en las estaciones de depuración.

- Las aguas residuales urbanas recién recolectadas, tienen un rH aproximado a 100 mV.
- Un medio reductor (fosa séptica, etc.), presenta un rH inferior a 40 mV.
- Los valores de rH comprendidos entre 15 y 25 mV caracterizan un medio aerobio que favorece la oxidación de los compuestos orgánicos.
- Los valores de rH entre 13 a 15 mV definen la zona de transición entre un medio aerobio y otro anaerobio.

#### **4.1.1.8. Contaminación orgánica**

La diversa naturaleza de los componentes orgánicos y de los estados de degradación en que se presentan, desaconseja el empleo de un solo indicador para evaluar la contaminación orgánica del agua. Consideramos que dicha evaluación ha de resultar de la comparación y yuxtaposición de los resultados obtenidos al medir los distintos constituyentes de la materia orgánica. La oxidación de los compuestos orgánicos para dar anhídrido carbónico y agua, implica un consumo de oxígeno del agua que es renovado a partir del oxígeno del aire. Los compuestos carbonados sirven de alimento a los microorganismos aerobios; el nitrógeno oxidado (Nitritos, nitratos, amoníaco), es utilizado por las nitrobacterias

y nitrosomas. Estas reacciones pueden, en un medio pobre en oxígeno a expensas no sólo de los nitratos y nitritos, sino de los sulfatos, dando lugar a sulfuro de hidrógeno.

Estos fenómenos de oxidación que tienen lugar en la naturaleza son difíciles de reproducir en laboratorio, y sobre todo es muy difícil llegar a la degradación última de la materia orgánica. No obstante, algunos test como la DBO, el ensayo del olor, etc., permiten apreciar el fenómeno por vía biológica. Sin embargo, para lograr la oxidación completa de los compuestos orgánicos, se han desarrollado métodos químicos que utilizan reactivos más o menos energéticos, con una metodología precisa. Los métodos basados en el carbono, denominador común en la materia orgánica son los más desarrollados, aunque precisan de una instrumentación algo compleja. Las ventajas que presentan es la de ser aplicables a todos los compuestos orgánicos, por lo que permiten apreciar completamente la contaminación, sobre todo en presencia de compuestos difícilmente oxidables.

#### ***a) Carbono orgánico total (COT)***

Es un indicador de los compuestos orgánicos, fijos o volátiles, naturales o sintéticos, presentes en las aguas residuales (celulosa, azúcares, aceites...). Su medida facilita la estimación de la demanda de oxígeno ligada a los vertidos y establece una correlación con la DBO (demanda bioquímica de oxígeno). En presencia de sustancias nitrogenadas, la medida del COT está menos sujeta a interferencias por dichas sustancias que la medida de la DTO (demanda total de oxígeno).

#### ***b) Demanda total de oxígeno (DTO)***

La demanda total de oxígeno mide el consumo de oxígeno según las siguientes reacciones químicas, que se desarrollan por combustión catalítica de la materia orgánica,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ . En las mismas condiciones, los compuestos azufrados se oxidan, dando  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  en una relación fija.

#### ***c) Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)***

La DBO expresa la cantidad de oxígeno necesaria para biodegradar (degradación por microorganismos) las materias orgánicas. Este parámetro ha sido objeto de continuas discusiones; sin embargo,

mejorando y precisando las condiciones del pH y de la temperatura, y de la salinidad, constituye un método válido de estudio de los fenómenos naturales de degradación de la materia orgánica. Las dificultades de aplicación e interpretación de los resultados y de reproducción, son inherentes al carácter biológico del método. Hay que considerar que la oxidación de las materias orgánicas no es el único fenómeno que tiene lugar en la biodegradación; A ésta se debe añadir la oxidación de los nitritos y de las sales amoniacales, así como el consumo de oxígeno por los procesos de asimilación y de formación de nuevas células. Por lo tanto, en la medida de este parámetro se producen variaciones según las especies de microorganismos según su concentración y edad, según la presencia de bacterias nitrificantes y según la presencia de protozoos consumidores de oxígeno y que se alimentan de bacterias. La DBO, en la práctica, permite apreciar la carga del agua en materias putrescibles y su poder autodepurador, y de ello se puede deducir la carga máxima aceptable. Este indicador se aplica principalmente en el control del tratamiento primario en las estaciones depuradoras.

#### ***d) Demanda química de oxígeno (DQO)***

Ciertas sustancias presentes en las aguas residuales, al verterse en un curso de agua, captan parte del oxígeno existente debido a la presencia de sustancias químicas reductoras. Estas necesidades de oxígeno, al margen de todo proceso biológico, se denomina "Demanda Química de Oxígeno" o DQO. La demanda puede ser muy rápida, como es el caso de los sulfitos en presencia de un catalizador, y entonces recibe el nombre de DIO, demanda inmediata de oxígeno, o más lenta, llamándose demanda de oxígeno por autooxidación, DAO. La medida de la DQO es una estimación de las materias oxidables presentes en el agua, cualquiera su origen orgánico mineral (hierro ferroso, nitritos, amoníaco, sulfuros y cloruros). Es un test particularmente útil para apreciar el funcionamiento de las estaciones depuradoras. La DQO es función de las características de los compuestos presentes de sus proporciones respectivas, de las posibilidades de oxidación, etc, por lo que la interpretación y la reproducción de los resultados no son satisfactorios más que bajo unas condiciones metodológicas bien definidas y estrictas. Este indicador no es fiable en presencia de cloruros.

#### **e) Nitrógeno total**

El nitrógeno orgánico presente en el agua se encuentra formando parte de compuestos tales como proteínas, polipéptidos y aminoácidos. El método Kjeldahl permite la transformación en amoníaco de los compuestos de origen biológico citados anteriormente, pero no de los compuestos nitrogenados de origen industrial (oximas, hidracinas y derivados, semicarbanatos..., etc), ni el nitrógeno procedente de los nitritos y nitratos. Para determinar estos últimos hay que practicar una reducción en medio alcalino. El nitrógeno total es la suma del nitrógeno presente en los compuestos orgánicos aminados y en el amoníaco. El nitrógeno orgánico se calcula por la diferencia entre el total y el nitrógeno amoniacal.

#### **f) Nitrógeno amoniacal**

Se han desarrollado diversos métodos analíticos para determinar la concentración de iones amonio en el agua. En general, para las aguas de superficie, para las aguas destinadas al uso doméstico y para las aguas residuales poco cargadas, se utiliza cualquiera de los siguientes métodos del azul de indofenol.

#### **g) Determinación de nitritos**

Según el origen de las aguas el contenido de nitritos varía, y el método utilizado para su determinación es distinto. Así, en aguas con contenido superior a 50g/l se emplea el método del reactivo de Zambelli. Para contenidos inferiores el método de la sulfanamida presenta mayor sensibilidad.

### **4.1.1.9. Determinación de los compuestos y elementos tóxicos**

Los riesgos de toxicidad varían según su naturaleza y concentración, basándose los conocimientos actuales en observaciones clínicas y en experiencia animal. Los riesgos para el hombre son muy difíciles de precisar, dado que las dosis a determinar son muy pequeñas. Métodos convencionales como; Colorimetría, Absorción atómica, Polarografía, etc., no evalúan los riesgos a largo plazo, y sobre todo los relacionados con la carcinogénesis, teratogénesis, efectos nitrogenados y sinérgicos, haciendo intervenir estos últimos no sólo cada tóxico considerado aisladamente sino el efecto nocivo global. Estos análisis se deben completar con análisis bacteriológicos y biológicos.

#### 4.1.2. Métodos biológicos

Se fundamentan en el estudio de las comunidades de animales y de plantas acuáticas. Dado que cada biocenosis o cada comunidad responden a las condiciones físico-químicas del medio donde vive, cualquier alteración de éstas induce cambios que se manifiestan en la sustitución de unas especies por otras, o por la variación del número y proporción de cada una de ellas.

Por tanto, la caracterización biológica del agua parte de la determinación del grado de alteración de la condición biológica de la misma cuando se introducen sustancias tóxicas, materia orgánica que pueda descomponerse, o cualquier forma de energía.

En el análisis biológico del agua se siguen dos direcciones o métodos:

- Los que establecen organismos típicos para cada tipo y grado de contaminación, llamados organismos indicadores. En esta línea se sitúan los “métodos bacteriológicos” y los fundamentados en el “sistema de los saprobios”.
- Los que estudian las comunidades acuáticas y las principales características del medio, esto es, la variación de la estructura de la comunidad biótica con los cambios producidos en el medio. A este segundo grupo pertenecen los “índices biocénóticos” y los “índices de diversidad, tróficos y comparativos”.
- Otra serie de métodos que detectan la variación de la calidad del agua, se basa en determinadas propiedades fisiológicas de los organismos.

Entre éstas podemos encontrar:

- La demanda suplementaria de Knopp.
- Determinación de la Actividad del sedimento según Caspers.
- Método de valoración de la biomasa (BMT).
- Método para determinar la toxicidad del agua: Test de toxicidad.

Las dificultades y los límites e insuficiencias que se presentan en el momento de aplicar estos métodos biológicos, han inducido una preocupación investigadora creciente hacia un método simple,

rápido, preciso y generalizable a cualquier tipo de contaminación. En limnología se dispone de muchos métodos biológicos de estudio de calidad de las aguas que exigen unos conocimientos muy especializados por parte de taxónomos, ecólogos, microbiólogos, matemáticos, etc., pero los métodos prácticos que podrían aplicar técnicos con una formación media adecuada, son muy limitados. Otro de los inconvenientes que presentan estos métodos propuestos es la relatividad de los “criterios de calidad”, que habrían que establecer en función de los “tipos ecológicos” de los sistemas acuáticos a estudiar, y que se caracterizan a todos los niveles de la cadena alimenticia por unas biocenosis determinadas.

Por último, y a pesar de los inconvenientes citados, hay que resaltar a favor de los indicadores biológicos la posibilidad que ofrecen para detectar y evaluar la intensidad y extensión de la contaminación a largo plazo. Esto es debido a que las biocenosis acuáticas conservan los síntomas de alteración de las propiedades físico-químicas del agua una vez transcurrida la fase aguda de la contaminación. Por otro lado existe cada vez mayor número de microcontaminantes de síntesis, para los que la determinación de los efectos biológicos globales es menos aleatoria que el análisis físico-químico de unas sustancias de naturaleza mal conocida, y que actúan en cantidades extremadamente pequeñas

## **5. EFECTOS DE LOS PARÁMETROS DE CONTROL EN LAS ESTACIONES DEPURADORAS DE AGUAS RESIDUALES SOBRE EL MEDIO AMBIENTE**

A continuación vamos a describir las modificaciones que puede sufrir el medio por los distintos parámetros de contaminación controlados en el vertido de aguas residuales urbanas a los cuerpos acuáticos.

### **5.1. MATERIA OXIDABLE**

En un medio receptor las bacterias actúan del mismo modo que en una planta de tratamiento, degradan la materia orgánica consumiendo oxígeno. Este hecho provoca que la concentración de oxígeno disuelto, principal responsable de la vida en el medio, se pueda reducir por el metabolismo bacteriano. Así, una mayor

disponibilidad de materia orgánica provoca un mayor crecimiento bacteriano y, por tanto, una reducción en la concentración de oxígeno disuelto. En la Figura 1 se presenta, a modo de ejemplo, la evolución de la concentración de oxígeno disuelto en un río en función del tiempo transcurrido desde el vertido o bien en función de la distancia al punto de vertido. En esta Figura se observan varias curvas, I) la curva de oxidación corresponde al oxígeno consumido por las bacterias al degradar la materia orgánica y II) la curva de aireación al oxígeno adquirido por transferencia desde el aire; así si medimos el oxígeno disuelto en el agua en sucesivos puntos del cauce encontraremos III) la curva de pérdida neta de oxígeno, y en esta curva el punto más significativo será el punto de concentración mínima, denominado punto crítico. La concentración en este punto nunca debe ser inferior a 3 mg/L ya que es la concentración que necesitan los peces más resistentes para sobrevivir. En concentraciones inferiores a 2 mg/L pueden comenzar a producirse procesos anaeróbicos de putrefacción en las aguas, con generación de malos olores y muerte de algunos organismos.

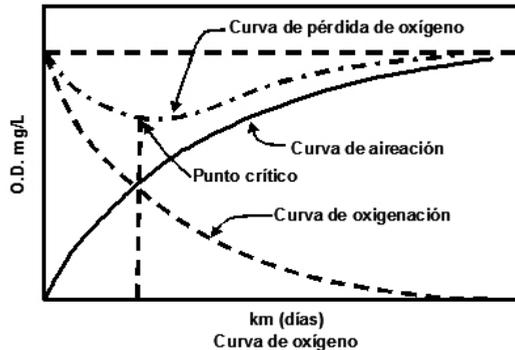


Figura 1. Evolución de la concentración de oxígeno disuelto en función del tiempo transcurrido.

Las curvas de DBO y oxígeno disuelto están muy relacionadas, ambas curvas dependen del caudal (mas caudal implica mas dilución y más turbulencia) y de la temperatura (la solubilidad del oxígeno es inversamente proporcional a la misma) ya que con ella aumenta la actividad de las bacterias. Una representación de estas curvas la tenemos en la Figura 2.

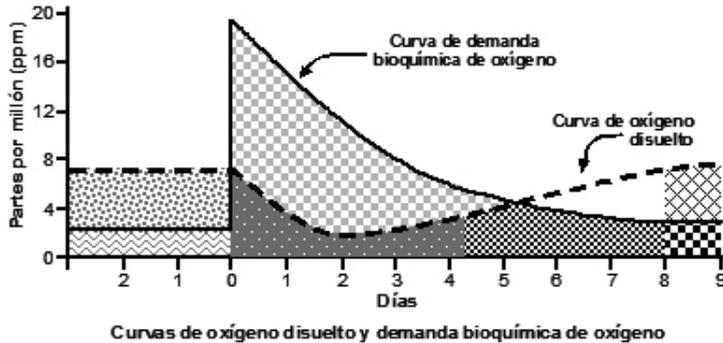


Figura 2. Curvas de oxígeno disuelto y demanda biológica de oxígeno.

## 5.2. SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN

El vertido de sólidos en suspensión al medio acuático puede provocar graves perjuicios medioambientales. Los sólidos en suspensión se depositan en el fondo del cauce, por lo que el máximo espesor se presenta cerca del punto de vertido. Esta deposición tiene tres efectos sobre el medio: (I) Colmata el fondo e interfiere en la recarga de los acuíferos, (II) actúa directamente sobre la biota, impidiendo la fotosíntesis de las algas y la respiración de peces y larvas, y (III) es un depósito de materia orgánica que consumirá oxígeno disuelto, provocando los mismos efectos que se han discutido en el apartado anterior. El efecto provocado por el vertido de sólidos en suspensión al medio acuático se refleja en la Figura 3. Así, en el punto de vertido se produce una turbidez muy elevada lo que impide el crecimiento de las algas por falta de luz y, por tanto, produce un aumento en el crecimiento de mohos. La recuperación del sistema se produce aguas abajo una vez se ha normalizado el medio, y se reduce la turbidez del mismo.

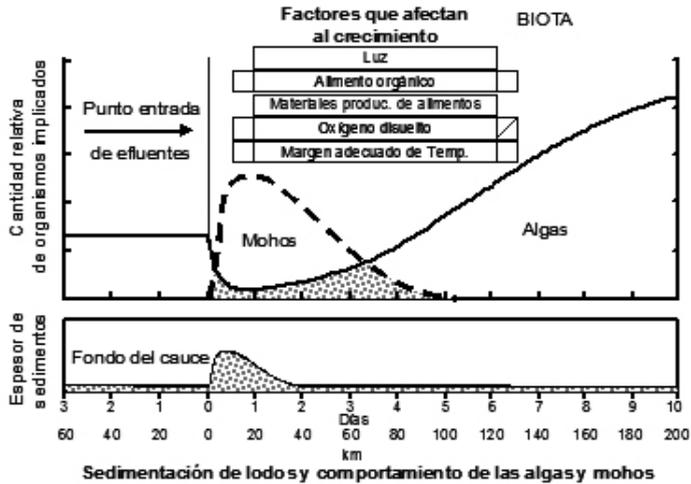


Figura 3. Sedimentación de lodos y comportamiento de las algas y mohos.

### 5.3. EUTROFIZACIÓN

En ecología el término eutrofización, designa el enriquecimiento en nutrientes de un ecosistema. El uso más extendido se refiere específicamente al aporte más o menos masivo de nutrientes inorgánicos en un ecosistema acuático. Eutrofo se llama a un ecosistema o un ambiente caracterizado por una abundancia anormalmente alta de nutrientes.

El desarrollo de la biomasa en un ecosistema viene limitado, la mayoría de las veces, por la escasez de algunos elementos químicos, como el nitrógeno en los ambientes continentales y el fósforo en los marinos, que los productores primarios necesitan para desarrollarse y a los que llamamos por ello factores limitantes. La contaminación puntual de las aguas, por efluentes urbanos, puede aportar cantidades importantes de esos elementos faltantes. El resultado es un aumento de la producción primaria (fotosíntesis) con importantes consecuencias sobre la composición, estructura y dinámica del ecosistema. La eutrofización produce de manera general un aumento de la biomasa y un empobrecimiento de la diversidad. Además, si el crecimiento de algas es importante, el exceso de materia orgánica producido por la muerte de las

mismas puede provocar el consumo del oxígeno disuelto durante la degradación de éstas.

#### 5.4. BIOTA

El conjunto de especies y el número de individuos puede sufrir variaciones importantes después de un vertido de aguas residuales urbanas, Figura 4.

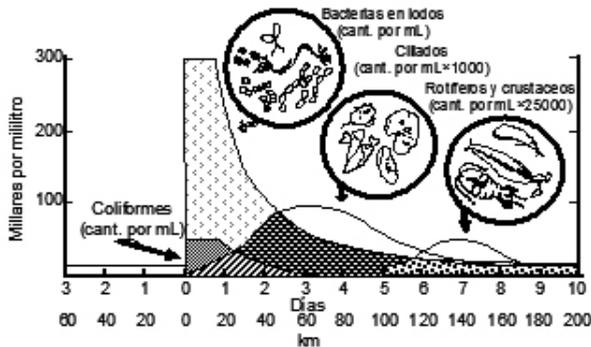


Figura 4. Distribución de la población de microorganismos después de un vertido.

En ella se puede observar el aumento de la población bacteriana que encontramos después de un vertido, así las bacterias crecen de forma exponencial ya que encuentran un medio idóneo, con alimento suficiente, los protozoos y ciliados inicialmente pocos en número se alimentan de las bacterias, por lo que su población también crece. A medida que se consume la materia orgánica disminuye la población de bacterias debido a la falta de alimento y a la depredación; los predadores de las bacterias (ciliados) también tienen sus predadores (rotíferos y crustáceos), con lo que se genera una cadena trófica.

La fluctuación del número de especies y la variación en la población también es importante (Figura 5).

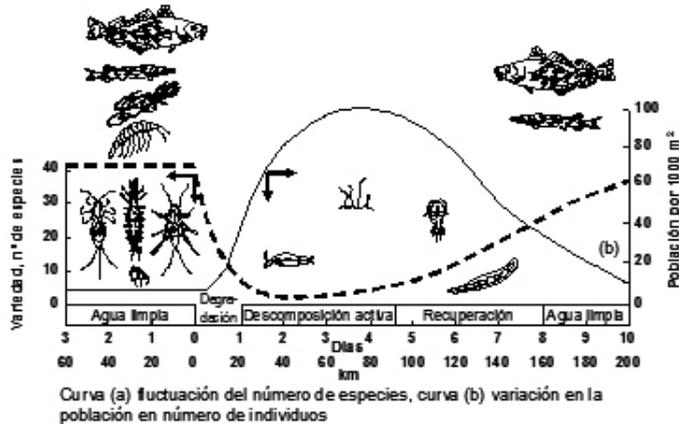


Figura 5. Fluctuación del número de especies y la variación en la población de individuos

Un vertido provoca la disminución de oxígeno y un aumento de la población bacteriana que consume la materia orgánica, los organismos sensibles a la disminución de oxígeno o a la acumulación de compuestos tóxicos u inhibidores, emigran o se mueren, con lo que la variedad de especies disminuye, el número de individuos aumenta ya que bacterias y otros seres unicelulares crecen de manera exponencial con la existencia de alimento y después de éstas sus depredadores siguiendo la cadena trófica. Actualmente, este fenómeno es de gran interés para la confección de controles biológicos de calidad de las aguas después de un vertido.

## 6. VERTIDO

En este apartado se quiere hacer referencia a la amplia legislación vigente que hay que cumplir en el vertido de aguas residuales tratadas al medio. Se ha incluido normativa tanto Estatal, Autonómica como Comunitaria y para finalizar se han resumido en varias Tablas los límites máximos de vertido para los parámetros de control estudiados.

- Constitución Española de 27 de diciembre de 1978 (diversos preceptos sobre política económica y ambiental, y distribución de competencias entre Administraciones territoriales)

- Código Civil (diversos preceptos sobre aguas públicas y aguas privadas, que deben interpretarse a la luz de la Ley de Aguas)
- Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas.
- Real Decreto 2473/1985, de 27 de diciembre por el que se aprueba la tabla de vigencias a que se refiere el apartado 3 de la disposición derogatoria de la Ley 29/1985.
- Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento de dominio público hidráulico que desarrolla los títulos preliminar, I, IV, V, VI, VII de la Ley 29/1985.
- Real Decreto 927/1988, de 29 de julio, por el que se aprueba el Reglamento de la Administración Pública del agua y de la planificación hidrológica, en desarrollo de los títulos II y III de la Ley de aguas.
- Orden de 24 de septiembre de 1992, por la que se aprueban las Instrucciones y Recomendaciones Técnicas Complementarias para la elaboración de los planes hidrológicos de las cuencas intercomunitarias.
- Real Decreto 1315/1992, de 30 de octubre, por el que se modifica parcialmente el Reglamento del dominio público hidráulico.
- Real Decreto 1541/1994, de 8 de julio, por el que se modifica el anexo nº 1 del Reglamento de Administración Pública del agua y de la planificación hidrológica.
- Ley Orgánica 10/1995, de 20 de noviembre, del Código Penal (delitos contra el medio ambiente y los recursos naturales).
- Real Decreto 1664/1998, de 24 de julio, por el que se aprueban los planes hidrológicos de cuenca.
- Real decreto 2618/1986, de 24 de diciembre, por el que se aprueban medidas referentes a acuíferos subterráneos al amparo del artículo 56 de la Ley de Aguas.
- Ley 4/1989, de 27 de marzo, de conservación de los espacios naturales y de la flora y fauna silvestres (determinados preceptos referidos a la protección de las especies acuáticas)
- Real Decreto 134/1994, de 4 de febrero, por el que se adoptan medidas especiales para la gestión de los recursos hidráulicos, al amparo del artículo 56 de la Ley de Aguas.
- Real Decreto 734/1988, de 1 de julio, por el que se establecen Normas de calidad de las aguas de baño.
- Orden de 23 de diciembre de 1986, por la que se dictan Normas Complementarias en relación con las autorizaciones

de vertidos de aguas residuales.

- Orden de 12 de noviembre de 1987, sobre Normas de emisión, objetivos de calidad y métodos de medición de referencia relativos a determinadas sustancias nocivas o peligrosas que puedan formar parte de determinados vertidos.
- Real Decreto 1310/1990, de 29 de octubre, por el que se regula la utilización de lodos de depuradora en el sector agrario.
- Orden de 27 de febrero de 1991, por la que se modifica el anexo V de la orden de 12 de noviembre de 1987, relativo a Normas de emisión, objetivos de calidad y métodos de medición de referencia, para vertidos de determinadas sustancias peligrosas.
- Orden de 28 de junio de 1991, por la que se amplía el ámbito de aplicación de la orden de 12 de noviembre de 1987 a cuatro sustancias nocivas y peligrosas que pueden formar parte de determinados vertidos.
- Orden de 25 de mayo de 1992, por la que se modifica la orden de 12 de noviembre de 1987 sobre Normas de emisión, objetivos de calidad y métodos de medición de referencia relativos a determinadas sustancias nocivas o peligrosas contenidas en los vertidos de aguas residuales.
- Orden de 26 de octubre de 1993, sobre utilización de lodos de depuradora en el sector agrario.
- Real Decreto 484/1995, de 7 de abril, sobre medidas de regulación y control de vertidos.
- Resolución de 28 de abril de 1995, de la secretaria de estado de medio ambiente y vivienda, por la que se dispone la publicación del acuerdo del consejo de ministros de 17 de febrero de 1995, por el que se aprueba el plan nacional de saneamiento y depuración de aguas residuales.
- Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las Normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-Ley 11/1995 por el que se establecen las Normas aplicables al tratamiento de aguas residuales urbanas.
- Resolución de 25 de mayo de 1998, de la secretaria de estado de aguas y costas, por la que se declaran las zonas sensibles en las cuencas hidrográficas intercomunitarias.
- Real Decreto 2116/1998, de 2 de octubre, por el que se modifica el Real Decreto 509/1996, de desarrollo del Real

- Decreto-Ley 11/1995.
- Directiva del consejo 90/313/CEE, de 7 de junio de 1990, sobre libertad de acceso a la información en materia de medio ambiente. ( 23 de junio de 1990).
- Directiva del consejo 85/337/CEE, de 27 de junio de 1985, relativa a la evaluación de las repercusiones de determinados proyectos públicos y privados sobre el medio ambiente. ( 5 de julio de 1985).
- Reglamento (CE) nº 1488/94 de la comisión, de 28 de junio de 1994, por el que se establecen los principios de evaluación del riesgo para el ser humano y el medio ambiente de las sustancias existentes de acuerdo con el Reglamento (CE) nº 793/93 del consejo (diario oficial de las comunidades europeas, número L 161, de 29 de junio de 1994).
- Directiva 96/61/CE del consejo, de 24 de septiembre de 1996, relativa a la prevención y al control integrado de la contaminación. (10 de octubre de 1996).
- Decisión de la comisión 1999/391/CE, de 31 de mayo de 1999, sobre el cuestionario referente a la directiva 96/61/CE, del consejo, relativa a la prevención y control integrados de la contaminación. (15 de junio de 1999).
- Reglamento de actividades molestas, insalubres, nocivas y peligrosas, aprobado por decreto 2414/1961, de 30 de noviembre de 1961 ( BOE 292, de 7 de diciembre de 1961).
- Real Decreto legislativo 1302/1986, de 28 de junio, de evaluación de impacto ambiental. (BOE 155, de 30 junio de 1986).
- Real Decreto 1131/1988, de 30 de septiembre, por el que se aprueba el Reglamento para la ejecución del Real Decreto legislativo 1302/1986, de 28 de junio, de evaluación de impacto ambiental. (BOE 239, de 5 de octubre de 1988).
- Ley 7/1994, de 18 de mayo, de Protección Ambiental. (BOE 156, de 1 de julio de 1994).
- Decreto 292/1995, de 12 de diciembre, por el que se aprueba el Reglamento de evaluación de impacto ambiental de la comunidad autónoma de Andalucía. (BOJA 166, de 28 de diciembre de 1995).
- Directiva del consejo 80/68/CEE, de 17 de diciembre de 1979, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas. (26 de enero de 1980).
- Resolución del consejo CEE, de 7 de febrero de 1983,

relativa a la lucha contra la contaminación de las aguas. (17 de febrero de 1983).

- Directiva 86/278/CEE, de 12 de junio de 1986, relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en la agricultura. (4 de julio de 1986).
- Directiva del consejo 86/280/CEE, de 12 de junio de 1986, relativa a los valores límite y los objetivos de calidad para los residuos de determinadas sustancias peligrosas comprendidas en la lista 1 del anexo de la directiva 76/464/CEE.
- Directiva del consejo 91/271/CEE, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. (30 de mayo de 1991).
- Ley 14/1986, de 25 de abril, General de Sanidad. (BOE nº 102, de 29 de abril de 1986).
- Ley 46/1999, de 13 de diciembre, de modificación de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de aguas. (BOE nº 298, de 14 de diciembre de 1999).
- Resolución de 23 de abril de 1969 (dirección general de puertos), sobre Normas provisionales para proyectos y ejecución de instalaciones depuradoras y de vertido de aguas residuales al mar en las costas españolas (BOE nº 147, de 20 de junio de 1969; BOE nº 185, de 4 de agosto de 1969).
- Orden de 22 de noviembre de 1993 sobre utilización de lodos de depuración. (BOJA nº 137, de 18 de diciembre de 1993).
- Directiva del consejo 91/271/CEE, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de aguas residuales urbanas (DOCE num. I 135, de 30 de mayo de 1991).
- Decreto 14/1996, de 16 de enero, por el que se aprueba el Reglamento de la calidad de las aguas litorales. (BOJA 19, de 8 de febrero de 1996).
- Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de contaminación.
- Reglamento 166/2006 de 18 de enero del Parlamento Europeo y del Consejo.

En función de los objetivos de calidad fijados para el medio receptor, los vertidos se limitarán dependiendo de la capacidad de absorción de la carga contaminante, sin que ello produzca una alteración significativa del medio, según lo dispuesto en el artículo 57 de la Ley de Costas.

De forma general no serán autorizados vertidos cuya carga contaminante supere los límites establecidos en el Decreto 14/1996 anexos I y II.

En las Tablas 2 y 3 se resumen los límites de para los distintos parámetros de control estudiados de acuerdo con la legislación vigente.

Tabla 2. Parámetros generales.

<b>Parámetro</b>	<b>V. Media Mensual</b>	<b>V. Media Diaria</b>	<b>V. Puntual</b>
pH	5,5-9,5	5,5-9,5	5,5-9,5
Color (1)	1:40	1:40	1:40
Sólidos en suspensión (mg/l)	300	400	500
Materia sedimentable (ml/l)	2	3	4
Sólidos gruesos	Ausente	Ausente	Ausente
Sólidos flotantes	Ausente	Ausente	Ausente
DBO5 (mg/l)	300	400	500
DQO (mg/l)	450	600	750
C.O.T (mg/l)	150	200	250
Turbidez (NTU)	150	250	400
Temperatura (°C) (2)	Incremento de $\pm 3^{\circ}\text{C}$	Incremento de $\pm 3^{\circ}\text{C}$	Incremento de $\pm 3^{\circ}\text{C}$
Cloro residual total (mg/l)	0,2	0,5	1
Aluminio (mg/l)	3	6	10
Sulfuros (mg/l)	1	2	4
Sulfitos (mg/l)	1	2	4
Nitratos (mg de $\text{NO}_3^-/\text{l}$ )	75	100	150
Aceites y grasas (mg/l)	25	40	75
Hidrocarburos no polares (mg/l)	15	20	40
Fenoles (mg/l)	3	15	15

Aldehídos (mg/l)	1	2	3
Detergentes (mg/l)	5	20	50
Pesticidas (mg/l)	0,4	1,2	2,5
Toxicidad (equitox)	50	50	50
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (mg/l)	0,01	0,02	0,05
Organoclorados (kg AOX/TAD) (3)	1	1	1

(1) No perceptible sobre un espesor de 10 cm, con la dilución indicada en más del 10% del valor de referencia en unidades de Co-Pt.

(2) A 100 metros del punto de vertido y 1 metro de profundidad

(3) TAD; Toneladas de pasta pesada en seco

Tabla 3. Parámetros sustancias peligrosas.

Parámetro	V. Media Mensual	V. Media Diaria	V. Puntual
Cadmio (mg/l)	0,2	0,4	1
Mercurio (mg/l)	0,05	0,2 (1) y 0,1 (2)	0,2 (1) y 0,1 (2)
Hexaclorociclohexano (HCH) (mg/l)	2	4	8
Tetracloruro de carbono (mg/l)	1,5	3	6
DDT (mg/l)	0,2	0,4	0,8
Pentaclorofenol (mg/l)	1	2	3
Aldrín y derivados (mg/l)	0,002	0,01	0,02
Cloroformo (mg/l)	1	2	4
Hexaclorobenceno (HCB) (mg/l)	1 (3) y 1,9 (4)	2 (3) y 3,8 (4)	4 (3) y 7,6 (4)
Hexaclorobutadieno (HCBd) (mg/l)	1,5	3	6
1,2-dicloroetano (EDC) (mg/l) (5)	2,5	5	10
Tricloroetileno (TRI) (mg/l) (5)	0,5	1	2

Percloroetileno (PER) (mg/l) (5)	1,25	2,5	5
Triclorobenceno (TCB) (mg/l) (5)	1	2	4
Cinc (mg/l)	3	6	10
Cobre (mg/l)	0,5	2,5	4
Níquel (mg/l)	3	6	10
Cromo total (mg/l)	0,5	2	4
Cromo VI (mg/l)	0,2	0,4	0,5
Plomo (mg/l)	0,5	1	2
Selenio (mg/l)	0,05	0,1	0,2
Arsénico (mg/l)	1	3	5
Estaño (mg/l)	10	15	20
Titanio (mg/l)	1	3	5
Fósforo total (mg/l)	40	50	60
Cianuros (mg/l)	0,5	1	2
Fluoruros (mg/l)	10	15	20
Amoníaco (mg de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /l)	60	80	100

(1) Sector de electrólisis de los cloruros que utiliza células de cátodos de mercurio.

(2) Sectores diferentes del de electrólisis de los cloruros alcalinos.

(3) Producción y transformación de HCB

(4) Producción de percloroetileno y de tetracloruro de carbono por percolación.

(5) Límites de vertido diferentes para diversos tipos de industrias (Orden de 28 de octubre de 1992)

Para aguas residuales urbanas depuradas será de aplicación la directiva 91/271/CEE, del Consejo de 21 de mayo de 1991, siendo incorporado su ordenamiento jurídico interno a través del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas y posterior desarrollo en Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo.

En las Tablas 4 y 5 se resumen los requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas. Se aplicará el valor de concentración o el porcentaje de reducción.

Tabla 4. Requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas.

Parámetro	Concentración	Porcentaje mínimo de reducción (1)	Método de medida de referencia
DBO5 (2)	25 (mg/l O <sub>2</sub> )	70-90,40 de conformidad con el apartado 3 del artículo 5 RD Ley (3)	Muestra homogeneizada, sin filtrar ni decantar. Determinación del oxígeno disuelto antes y después de cinco días de incubación a 20°C± 1°C, en oscuridad. Aplicación de un inhibidor de la nitrificación.
DQO	125 (mg/l O <sub>2</sub> )	75	Muestra homogeneizada, sin filtrar ni decantar. Dicromato potásico.
Sólidos en suspensión	35 (mg/l) (4). 35 de conformidad con el apartado 3 del art. 5 RD Ley (3) (más de 10.000 h-e). 60 de conformidad con el apartado 3 del art. 5 RD Ley (3) (de 2.000 a 10.000 h-e)(3)	90 (4). 90 de conformidad con el apartado 3 del art. 5 RD Ley (3) (más de 10.000 h-e). 70 de conformidad con el apartado 3 del art. 5 RD Ley (3) (de 2.000 a 10.000 h-e)(3)	Filtración de una muestra representativa a través de una membrana de filtración de 0,45 micras. Secado a 105°C y pesaje. Centrifugación de una muestra representativa (durante cinco minutos como mínimo, con una aceleración media de 2.800 a 3.200 g), secado a 105°C y pesaje.

(1) Reducción relacionada con la carga del caudal de entrada.

(2) Este parámetro puede sustituirse por otro: COT o DTO, se puede establecer una correlación entre DBO5 y el parámetro sustituto.

(3) Se refiere a los supuestos en regiones consideradas de alta montaña contemplada en el apartado 3 del artículo 5 del Real Decreto Ley 11/1995, de 28 de diciembre.

(4) Este requisito es optativo.

Además de los requisitos anteriores, cuando los vertidos de instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas se realizan en zonas sensibles cuyas aguas sean eutróficas o tengan tendencia a serlo en un futuro próximo, se limitarán uno o los dos parámetros recogidos en la siguiente tabla.

Tabla 5. Requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas en zonas sensibles.

Parámetro	Concentración	Porcentaje mínimo de reducción (1)	Método de medida de referencia
<i>Fósforo total</i>	<i>2 (mg/l de P) de 10.000 a 100.000 h-e 1 (mg/l de P) más de 100.000 h-e</i>	80	<i>Espectrofotometría de absorción molecular.</i>
<i>Nitrógeno total (2)</i>	<i>15 (mg/l de N) de 10.000 a 100.000 h-e (3) 10 (mg/l de N) más de 100.000 h-e (3)</i>	70-80	<i>Espectrofotometría de absorción molecular.</i>

(1) Reducción relacionada con la carga del caudal de entrada.

(2) Nitrógeno total equivalente a la suma de nitrógeno Kjeldahl total (N orgánico y amoniacal), nitrógeno en forma de nitrato y nitrógeno en forma de nitrito.

(3) Estos valores de concentración constituyen medias anuales según el punto 3º del apartado A) 2 del anexo III del RD 509/1996. No obstante los requisitos relativos al nitrógeno pueden comprobarse mediante medias diarias cuando se demuestre, de conformidad con el apartado A) 1 del anexo III del RD 509/1996, que se obtiene el mismo nivel de protección. En ese caso, la media diaria no deberá superar los 20 mg/l de nitrógeno total para todas las muestras, cuando la temperatura del efluente del reactor biológico sea superior o igual a 12 °C. En sustitución del requisito relativo a la temperatura, se podrá aplicar una limitación del tiempo de funcionamiento que tenga en cuenta las condiciones climáticas regionales.

Para fomentar una mejora del comportamiento medioambiental y el conocimiento sobre emisiones y transferencias de contaminantes se ha establecido un registro europeo de emisiones, Reglamento (CE) N° 166/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, por el que se modifican las Directivas 91/689/CEE y 96/61/CE del Consejo. En el anexo II del citado Reglamento se limitan las emisiones anuales de los principales contaminantes que se encuentran en las aguas residuales urbanas depuradas y transferidas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto: CTQ2007-61324/PPQ) y de la Junta de Andalucía (Proyecto: RNM3823).

## BIBLIOGRAFÍA

1. Metcalf & Eddy (1995). *“Ingeniería de aguas residuales”*. Ed. Mc Graw Hill. 3º edición. 1485 p.p.
2. Hernandez Muñoz, A. (1994). *“Depuración de aguas residuales”*. Ed. Paraninfo, S.A. 3º edición revisada y ampliada.
3. Geraed, K.. (1999). *“Ingeniería ambiental”* Ed. Mc-Graw Hill.
4. Collado Lara, R.. (1992). *“Depuración de aguas residuales en pequeñas comunidades”* Ed. Paraninfo, S.A.
5. Stenko. (1996). *“Tratamiento de aguas residuales”*
6. Degremont. (1979) *“Manual técnico del agua”*. Ed. Urmo S.A. Ediciones.
7. Romero Rojas, J.A.. (1999). *“Tratamiento de aguas residuales por lagunas de estabilización”*.Ed. Escuela Colombiana de Ingeniería.
8. Calvo, M.. (1994). *“Tecnologías naturales para el uso y tratamiento de aguas residuales urbanas”*. Ed. J.L.S.
9. Gamrasni M.A.. (1985) *“Aprovechamiento agrícola de aguas negras”* Ed. Limusa.
10. Cortés Díaz, Jose Maria. (2006). *“Técnicas de prevención de riesgos laborales”* Ed. Tebar-Flores.
11. Tar. (2007). *“Manual básico de diseño y mantenimiento”* 2º edición actualizada“. Escuela Politécnica de Sevilla.
12. Revistas técnicas: *Saneamiento, tecnología del agua, residuos.*





# 3. ETAPs, su funcionamiento y diferentes tipos. Los procesos convencionales

**Juan Ángel Poyatos García**  
Aguas y Servicios de la Costa Tropical de Granada.

## 1. INTRODUCCIÓN

La calidad higiénico-sanitaria de las aguas puestas a disposición de la población para su consumo es de vital importancia para la salud y el desarrollo económico, siendo una de las características comunes a todas las sociedades desarrolladas.

En la actualidad, los requisitos de calidad de las aguas de consumo se recogen en el RD 140/2003, de 7 de febrero (BOE 45/2003), tras la incorporación al derecho español de la Directiva 98/83/CE. Esta nueva reglamentación es el resultado de las políticas de prevención de la salud y de la extensión en el conocimiento de los contaminantes de las aguas y de sus efectos sobre la salud de las personas y el medio ambiente.

Su objetivo primordial es el de mejorar la calidad del agua puesta a disposición de los consumidores, lo que consigue con la definición de nuevos parámetros y valores paramétricos, establecidos en base a las recomendaciones de la OMS, y en motivos de salud pública según el principio de prevención, por lo que se reducen las concentraciones admisibles de sustancias potencialmente perjudiciales para la salud.

Se limita la presencia en el agua de consumo de sustancias que no se encuentran en la misma de forma natural y que pueden proceder de los tratamientos aplicados (subproductos, reacciones secundarias, ...) y de los materiales de construcción instalados en las infraestructuras de abastecimiento, por migración de sustancias.

Los bajos límites establecidos para la presencia en aguas de consumo de metales (plomo, níquel, cobre, ...), y la inclusión de otras sustancias orgánicas como trihalometanos (subproductos de la utilización del cloro como agente desinfectante), ..., tienen repercusiones muy importantes en la gestión de los abastecimientos y están exigiendo a los actores implicados (Administración, gestores, consumidores, ...) un esfuerzo de adaptación y la incorporación de nuevas tecnologías y procedimientos en el tratamiento del agua.

Desde el punto de vista sanitario, el objetivo a alcanzar en esta actividad de tratamiento de las aguas de consumo humano se concreta en el art. 5 del citado RD 140/2003:

*El agua de consumo deberá ser salubre y limpia*

*A efectos de este RD, un agua de consumo humano será salubre y limpia cuando no contenga ningún tipo de microorganismo, parásito o sustancia, en una cantidad o concentración que pueda suponer un riesgo para la salud pública y cumpla con los requisitos especificados en las partes A y B del anexo I.*

En la aplicación práctica de este objetivo, se debe considerar además la eficiencia de los procesos utilizados, con el fin de producir agua de consumo de la mayor calidad posible al menor coste económico (inversiones necesarias + costes de explotación).

### **Parámetros y Valores Paramétricos**

La calidad del agua de consumo se define mediante la determinación de 53 parámetros analíticos, como sustancias aisladas o suma de algunas de ellas (ver anexo I de RD 140/2003) clasificados en:

Parte A:	Parámetros Microbiológicos	3
Parte B:	Parámetros Químicos	27
Parte C:	Parámetros Indicadores	19
Parte D:	Radioactividad	4

Respecto de anteriores reglamentaciones, la inclusión de hasta 20 nuevas sustancias limitadas y la reducción de los valores paramétricos permitidos constituye un claro ejemplo de los avances para la seguridad sanitaria del agua de consumo, y del carácter claramente preventivo de la legislación actual.

### **Sustancias presentes en las Aguas Naturales**

A su paso por el suelo, por la superficie de la tierra o incluso a través del aire, el agua se contamina y se carga de materias en suspensión o en solución: partículas de arcilla, residuos de

vegetación, organismos vivos (plancton, bacterias, virus), sales diversas (cloruros, sulfatos, bicarbonatos de calcio y magnesio, hierro, manganeso...), materias orgánicas (ácidos húmicos, fúlvicos, microcontaminantes, ...), gases disueltos, .... Por otro lado, en su transporte o durante su uso, el agua puede causar alteraciones en los materiales con los que se pone en contacto, como corrosión de los metales (acero, hierro, ...) o la disolución de materiales calizos o de hormigón.

Por todo lo anterior, en el agua podemos encontrar:

-**Materias flotantes** (sólidos de menor densidad del agua) generalmente de origen vegetal o restos de cualquier tipo y **Sólidos en suspensión** (sólidos insolubles de dimensión superior a 0,5 mm), que pueden producir obstrucciones en tuberías o equipos y se eliminan con facilidad relativa en función de su tamaño en etapas iniciales o Pretratamientos (rejillas de desbaste, tamices, desarenadores, ...).

- **Turbiedad** (o turbidez), que se mide como la interferencia producida al paso de la luz, provocada por materias muy finas en suspensión de origen diverso (arcilla, limos, coloides orgánicos,...). Aunque se trata de un parámetro indicador, es clave en el tratamiento de aguas y es la referencia del tratamiento convencional del agua: coagulación-floculación, decantación y filtración. La turbiedad origina el rechazo del agua (debe ser inferior a 1,0 unt a salida de ETAP, y a 5,0 unt en el grifo del consumidor tras su paso por las redes de distribución), y valores altos se asocian a la aparición de bacterias y virus. Además, los compuestos orgánicos que la forman en parte tienen un efecto adsorbente sobre los plaguicidas, dificultando su eliminación.

- El **Color** o aspecto visual amarillento en las aguas de bebida está producido por materia orgánica coloidal o disuelta generalmente de origen vegetal. Coloraciones rojizas y negras proceden de hierro y manganeso divalentes que se oxidan y precipitan por la adición de cloro u otros oxidantes. La importancia del color en el agua de consumo es de carácter organoléptico, y su presencia se asocia a agua peligrosa para la salud. El **Olor** y **Sabor** del agua se relacionan con contaminaciones o presencia de productos metabólicos o de

descomposición de organismos vivos en el agua: algas, hongos,..., aunque algunos compuestos químicos, en cantidades muy pequeñas, pueden generar malos olores, como los clorofenoles formados por el uso del cloro en presencia de precursores.

**-Materias orgánicas.** Algunas materias orgánicas son la causa del color y del mal sabor del agua al favorecer el desarrollo de organismos (algas, hongos y bacterias) que se fijan en las paredes de las tuberías y segregan sustancias malolientes. Pueden formar compuestos de olor desagradable (cloraminas) al reaccionar con el cloro añadido al agua para la desinfección. Un agua rica en materias orgánicas es siempre sospechosa de contaminación bacteriológica o química.

**-Bacterias.** El agua puede ser vehículo de transmisión de enfermedades hídricas por la presencia de bacterias y virus que provocan enfermedades de elevada mortandad, por lo que es imprescindible la desinfección de la misma. La bacteriología del agua se basa en la investigación de gérmenes del grupo coliforme (*Escherichia Coli*), y de otros gérmenes esporulados, que se consideran indicadores de una contaminación por materias fecales. El valor paramétrico para estos microorganismos es de ausencia total en aguas de consumo.

**-Dureza total,** producida por iones calcio y magnesio en solución y que genera inconvenientes en la distribución de agua (obstrucciones por cal), y en el uso del agua (mala cocción de legumbres, aumento en el consumo de jabones, ...). Relacionado con el contenido de bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) de calcio y magnesio, se encuentra el contenido de  $\text{CO}_2$  y el pH, en el conocido como **equilibrio carbónico** del agua, que además determina si las aguas son *agresivas* o *incrustantes*.

- Los **Cloruros** presentes en aguas procedentes de pozos costeros salinizados dan sabor salado al agua y en grandes cantidades la hacen corrosiva. Los **Sulfatos** aportan un sabor amargo al agua y en combinación con magnesio pueden producir efectos laxantes.

**-Nitrógeno,** la presencia de grandes cantidades de nitrógeno amoniacal indica generalmente una contaminación reciente por

materias orgánicas en descomposición. Al pasar el agua a través del suelo y bajo la influencia de ciertas bacterias, el nitrógeno amoniacal se transforma en nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) y nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ).

-**Metales**, tales como Cu, Zn, Pb, Se, Hg, Cr,..., con diferentes implicaciones sanitarias.

-**Microcontaminantes**, en muchos casos procedentes de la contaminación difusa del medio o de vertidos, o por reacciones minoritarias de compuestos presentes en el agua con los oxidantes utilizados en el tratamiento. Desde el punto de vista sanitario, estas sustancias se consideran cancerígenas, por lo que se limita su presencia en aguas de consumo con carácter preventivo. Se controlan compuestos como: benceno, benzo( $\alpha$ )pireno, bromato, 1,2-dicloroetano, microcistina, Plaguicidas (aldrín, dieldrin, heptacloro, heptacloro epóxido,...), Trihalometanos (cloroformo, bromodichlorometano, dibromocloroetano y bromoformo), tricloro y tetracloroetano, acrilamida, epíclorhidrina, cloruro de vinilo, ...

### Generalidades sobre Tratamiento de Aguas

En la mayoría de los casos, la consecución de un agua apta para el consumo a partir de aguas naturales requiere combinar varios tratamientos elementales, cuyas bases pueden ser físicas, químicas o biológicas. A mayor tamaño de partícula, más sencillo es el proceso a aplicar, por lo que el orden lógico es eliminar en primer lugar las materias en suspensión, luego sustancias coloidales y después las sustancias disueltas (de origen mineral o compuestos orgánicos). Como última etapa, en muchos casos se realizan tratamientos de afino o acondicionamiento.

Los procesos más utilizados en ETAPs se pueden agrupar, de forma muy simplificada, en la siguiente tabla:

<b>Materias Flotantes</b>	<b>PRETRATAMIENTOS</b>
Sólidos en Suspensión	- Rejas, Tamices, ...
	- Desarenadores, microtamices, sedimentación, ...
Turbidez	COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN

Color	DECANTACIÓN
	FILTRACIÓN
Materia Orgánica	OXIDACIÓN
Plaguicidas	Carbón Activo
Bacterias	DESINFECCIÓN (oxidación)
Aceites y Grasas	Pretratamiento (flotación)
Dureza	Precipitación Química y Decantación-Filtración
Sales disueltas:	Ultrafiltración
(cloruros, sulfatos, nitratos)	Intercambio iónico
	ÓSMOSIS INVERSA
Metales	Métodos específicos y Ósmosis inversa
Ajuste de pH	Adición de ácidos o bases

En función de la calidad del agua de partida, se deberán de aplicar unos métodos u otros para conseguir poner a disposición de los consumidores agua apta para el consumo, es decir, que cumpla con los requisitos establecidos en el RD 140/2003.

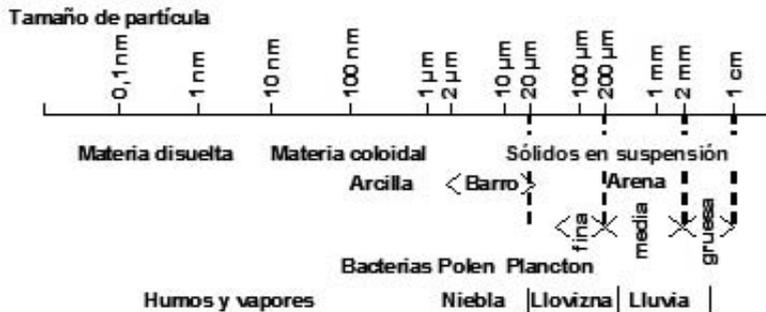
El tratamiento más sencillo que puede realizarse a un agua es el de desinfección, generalmente con hipoclorito sódico (NaClO) por su fácil dosificación. Como único tratamiento, sólo se puede aplicar a aguas de muy buena calidad, sin contaminantes ni sólidos, por lo que prácticamente se descartan las aguas superficiales y sólo es aplicable a aguas subterráneas sin turbidez.

La **línea de tratamiento convencional**, que se aplica a la mayoría de las aguas de abastecimiento consta de los siguientes procesos: Pretratamiento (filtración mecánica), Precloración, Coagulación-Floculación-Decantación, Filtración y Desinfección.

En función de las características de partida del agua y de la presencia de microcontaminantes o de otros problemas de calidad pueden ser necesarias etapas adicionales: descarbonatación, remineralización, ajuste de pH, utilización de carbón activo, ..., u otros procesos específicos.

## 2. PRETRATAMIENTOS PROCESOS DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN

Debido a la gran variedad de tamaño de las partículas sólidas presentes en las aguas, incluso para un determinado tipo de contaminación, su separación no es sencilla y no puede basarse únicamente en el peso de las partículas o en métodos de filtración directa. En la Figura 1 aparecen distintos tamaños de partícula de sólidos presentes en el agua.



Las partículas mayores de  $0,1 \mu\text{m}$  ( $100 \text{ nm}$ ) se encuentran en forma de dispersión grosera y como **sólidos en suspensión** (arcillas, arenas, restos vegetales, ...), mientras que las partículas de tamaño inferior a  $0,001 \mu\text{m}$  ( $1 \text{ nm}$ ) se hallan en **disolución verdadera** (sales disueltas). Aunque no son límites estrictos, en el rango intermedio de tamaños se encuentran en las aguas naturales materias orgánicas e inorgánicas que no están disueltas, y que constituyen los **sistemas dispersos o coloidales**. Una propiedad de estos coloides en general es la de provocar la dispersión de la luz mediante efecto Tyndall, dando lugar a la turbidez o falta de transparencia del agua y por otro, su alta capacidad para la adsorción de sustancias, tanto orgánicas como inorgánicas. Estas características, hacen que su eliminación sea muy importante en el tratamiento de las aguas de consumo. Otra propiedad de los coloides es la de presentar una alta carga superficial, lo que los hace particularmente estables en el medio acuoso, ya que se repelen entre sí y no existe floculación mutua entre ellos.

En relación con la estabilidad de los coloides y su tendencia a permanecer en ese estado disperso, revisamos la Tabla 2, en la

que para diversos materiales se relaciona el diámetro de partícula y su facilidad de sedimentación (medida como el tiempo necesario para caer 1 m en el seno del agua).

<b>Diámetro de Partícula</b>	<b>Material</b>	<b>Tiempo de Sedimentación</b>	
(mm)		(orden de magnitud)	
10,00000	Grava	1	segundo
1,00000	Arena	10	segundos
0,10000	Arena fina	2	minutos
0,01000	Arcilla	2	horas
0,00100	Bacteria	8	días
0,00010	Partícula coloidal	2	años
0,00001	Partícula coloidal	20	años

*Tabla 2. Tamaño de partícula y facilidad de sedimentación*

Las partículas coloidales presentan una extraordinaria estabilidad y resistencia a la decantación, lo que supone que en la práctica sea imposible retirarlas del agua por este método. Sin embargo, son muy sensibles a la adición de electrolitos al medio acuoso, que ocasiona, en determinadas ocasiones, la precipitación de la disolución coloidal, siendo esta propiedad el origen de los procesos de **coagulación-floculación**.

## 2.1 Pretratamientos

Al inicio del tratamiento, las aguas brutas se suelen someter, en función de la calidad de agua inicial, a varios procesos físicos o mecánicos que permiten retirar las materias de mayor tamaño. Las operaciones más usuales son: Desbaste, Tamizado, Desarenado, Desengrase y Predecantación. Otra operación inicial es la Aireación.

Desbaste y Tamizado: Las operaciones de desbaste se realizan mediante rejillas de retención de sólidos, y según su tamaño se clasifican en: Predesbaste (separación entre barrotes de 50 a 100

mm), Desbaste medio, (10-25 mm de separación) y Desbaste fino (3-10 mm de espacio libre entre láminas). Las rejillas utilizadas en estas operaciones se ensucian y atascan progresivamente al ir reteniendo los objetos de grandes dimensiones, por lo que se debe proceder a su limpieza periódica, que puede ser manual o automática. En algunas ocasiones, tras el desbaste se puede introducir una etapa de **Tamizado**, que puede considerarse como una filtración sobre soporte delgado. Según la dimensión de los orificios de paso se distinguen macro y microtamizado.

El Desarenado tiene por objeto extraer del agua bruta partículas de tamaños superiores a 200  $\mu\text{m}$ , como grava, arena y partículas minerales más o menos finas. La eliminación de grasas (Desengrase) suele realizarse por flotación tras insuflar aire en los equipos de eliminación de arenas (desarenadores). En cualquier caso, esta etapa de desarenado-desengrase es más habitual en tratamiento de aguas residuales.

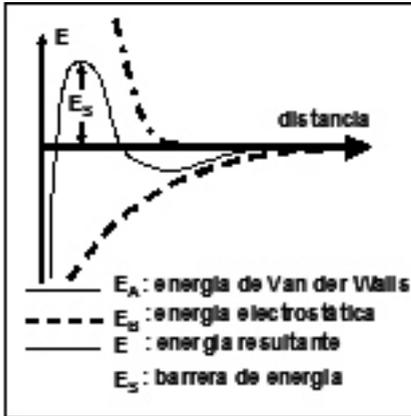
Aunque no se trata de una separación de sólidos, también se encuentran en las fases iniciales de una línea de tratamiento, procesos de Aireación o preoxidación, que consiste en favorecer el intercambio agua-aire, indicados si el agua contiene gases en exceso ( $\text{SH}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , ...) o si tiene defecto de oxígeno ( $\text{O}_2$ ).

## 2.2 Procesos de Coagulación-Floculación

Una vez eliminados la mayor parte de los sólidos en suspensión, nos ocupamos de las suspensiones coloidales, que son responsables de la turbidez y color del agua y capaces de adsorber sustancias orgánicas e inorgánicas, por lo que constituyen un objetivo básico de los tratamientos de potabilización. Las suspensiones coloidales presentan una alta carga superficial, que las hace muy estables en el medio acuoso, pero por otro lado, se conoce desde la antigüedad que la adición de un electrolito permite desestabilizar y precipitar los coloides.

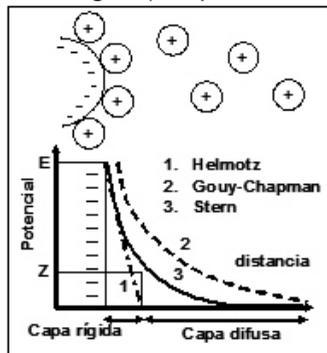
Debido a su alta carga superficial, en una suspensión coloidal coexisten dos tipos de fuerzas: Fuerzas de atracción de Van der Waals (EA), ligadas a la estructura y a la forma de los coloides, así como a la naturaleza del medio, y Fuerzas de repulsión electrostática (EB), relacionadas con las cargas superficiales de los coloides.

La estabilidad de la suspensión coloidal depende del balance de estas fuerzas de atracción y de repulsión, cuya resultante ( $E = E_A + E_B$ ) se puede representar de forma gráfica en función de la distancia entre partículas coloidales. Para desestabilizar la suspensión y



favorecer la aglomeración progresiva de las partículas y por tanto, su floculación, es necesario superar la barrera energética  $E_S$ , lo que es viable reduciendo las fuerzas de repulsión electrostática (Figura 2). Los mecanismos de estabilidad y de coagulación de las partículas coloidales se explican mediante Teoría de la Doble Capa.

Los coloides presentes en el agua bruta están generalmente cargados negativamente (por imperfecciones de la estructura cristalina, por ionización de grupos químicos periféricos, ...). Para neutralizar esta carga negativa de superficie, los iones positivos presentes en el agua forman una capa alrededor del coloide. La Teoría de STERN, considera la existencia de una **doble capa** (Figura 3). En la primera capa, adherida al coloide, se produce una caída de potencial rápida, definida y constante en función del coloide y de las características del agua (temperatura, ...).



La segunda capa es más difusa y se extiende en el fluido, con una disminución más lenta del potencial. En esta capa, procesos de agitación térmica permiten el libre movimiento de las partículas,

aunque la distribución de iones positivos y negativos no es uniforme debido al campo electrostático de la superficie. La caída de potencial en esta capa difusa se conoce como Potencial Zeta, y depende de la naturaleza del coloide y de los iones en disolución.

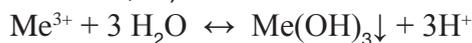
Este parámetro es esencial en los procesos de coagulación, ya que rige el desplazamiento de los coloides y su interacción mutua; así, cuanto menor sea el potencial Z de un coloide, el proceso de coagulación será más favorable. En la práctica, todos los coloides del agua son electronegativos, presentando valores de potencial Z de entre -14 y -30 mV. Según la teoría de la doble capa; la coagulación consiste en la anulación del potencial Z.

El proceso de coagulación-floculación o de agregación de partículas coloidales se realiza en varias etapas, iniciándose con la reacción del reactivo coagulante y el agua (procesos de ionización, hidrólisis y polimerización) para dar lugar a entidades poliméricas del tipo “Cation-O-OH”. Estos iones se incorporan a la capa difusa y comprimen la doble capa, acercándolas y desestabilizándolas; además, se producen fenómenos de adsorción específica en la superficie de la partícula, reduciendo el potencial Z. La desestabilización del coloide implica uniones de iones a la superficie de la partícula y de uniones entre partículas coloidales a través de las especies poliméricas de coagulante. La aglomeración de las partículas descargadas en microfloculos, y luego en floculos más voluminosos y ya decantables es la floculación.

En técnica de aguas se reserva el término **coagulación** para el proceso de desestabilización de los coloides, y el de **floculación** para la agregación de entidades coagulante-coloide, que posteriormente sedimentan por su mayor peso.

Algunos aspectos prácticos de la Coagulación-Floculación

Los coagulantes minerales, debido a las reacciones de hidrólisis, modifican las características fisicoquímicas del agua a tratar (pH, conductividad, ...):



El pH es la variable más importante en el proceso de coagulación, existiendo un pH óptimo que resulta de un compromiso entre el

pH necesario para la coagulación (ligado a la naturaleza de los coloides) y el pH necesario para la floculación (relacionado con la formación de flóculos de hidróxido de hierro o de aluminio). En general, el pH óptimo corresponde al mínimo de solubilidad del hidróxido considerado (optimización de la floculación). El pH y la solubilidad mínima están influidas por la fuerza iónica del agua y la presencia de compuestos orgánicos, como los ácidos húmicos. En algunas aguas, el ajuste del pH de coagulación-floculación requiere de la adición de ácidos o bases.

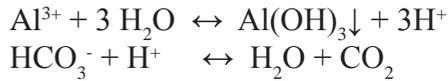
Catión	pH óptimo de coagulación-floculación
Al <sup>3+</sup>	6,0-7,4
Fe <sup>3+</sup>	Mayor de 5

Las sustancias utilizadas en el tratamiento de aguas destinadas a la producción de aguas de consumo humano están reguladas por la Orden SCO/3719/2005, de 21 de noviembre. Los reactivos coagulantes permitidos se recogen en la Tabla 3.

Sales de Aluminio	Sulfato de aluminio
	Cloruro de aluminio
	Hidroxiclорuro de aluminio
	Hidroxiclorosulfato de aluminio
	Alúmina activada granulada (óxido de aluminio)
Polímeros de Aluminio	Aluminato de sodio (óxido de aluminio y sólido)
	Polihidroxiclорuro de aluminio
	Polihidroxiclorosulfato de aluminio
	Polihidroxiclorosilicato de aluminio
Sales de Hierro	Polihidroxisulfatosilicato de aluminio
	Cloruro de hierro III
	Sulfatos de hierro II y de hierro III
Sales mixtas Al <sup>3+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	Clorosulfato de hierro III
	Cloruro de aluminio y de hierro III
	Hidroxiclорuro de aluminio y de hierro III
Otros	Sulfato de aluminio y de hierro (III)
	Hierro recubierto con alúmina granular activada

Tabla 3. Reactivos coagulantes incluidos en Orden SCO/3719/2005

Cuando se adicionan sales de aluminio al agua, tiene lugar una reacción de hidrólisis con formación de hidróxido de aluminio y liberación de acidez, que reacciona con los bicarbonatos del agua:



En el caso del sulfato de aluminio estas reacciones se simplifican en:

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{HCO}_3^- \leftrightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3 \text{SO}_4^{2-} + 6 \text{CO}_2$$

La dosificación necesaria para la clarificación de aguas superficiales oscila entre 10 y 150 g/m<sup>3</sup>, expresados como producto sólido de grado comercial ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ).

Otros compuestos extensamente utilizados son los **polímeros de aluminio**, que presentan varias ventajas sobre las sales de aluminio, tales como, una coagulación más eficaz, una floculación más rápida y una producción de fangos menor, entre otras. La unidad básica sería  $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ , y se pueden preparar toda una serie de compuestos cuyo tamaño aumenta con el grado de hidroxilación (ratio R: OH/Al). Los productos comerciales tienen como fórmula general:  $\text{Al}_n(\text{OH})_p \text{Cl}_q (\text{SO}_4)_r$  y se caracterizan por un ratio OH/Al entre 0,4 y 0,6. Son menos ácidos que las sales de aluminio convencionales y su estabilidad se asegura por la presencia de grupos sulfato que inhiben la polimerización espontánea del compuesto.

La mezcla, la agitación o la turbulencia favorecen las colisiones entre las partículas desestabilizadas, que forman entre sí uniones más fuertes. En este proceso, el objetivo es conseguir un flóculo del mayor peso y cohesión posible para facilitar su eliminación posterior, por decantación o filtración directa, y para ello se utilizan los **reactivos floculantes**.

Estos reactivos actúan a nivel de velocidad de reacción (floculación más rápida) o de calidad del flóculo (más volumen, peso y cohesión). En un principio se utilizaban **polímeros minerales** como la sílice activada, y **polímeros naturales** (almidón, alginatos, ...), surgiendo después **polímeros orgánicos de síntesis** que aumentaron la eficiencia del proceso.

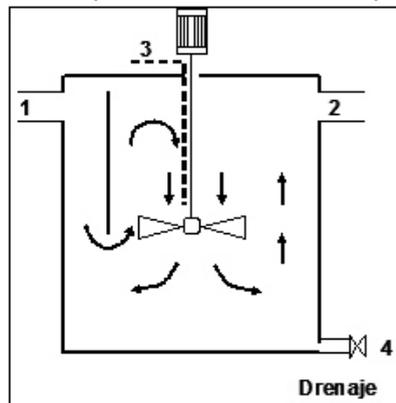
Si volvemos a la Orden SCO/3719/2005 de sustancias utilizadas en el tratamiento de aguas de consumo, encontramos los siguientes reactivos floculantes:

Floculantes minerales	Bentonita
	Silicato de sodio
Floculantes orgánicos (polímeros naturales)	Alginato de sodio
	Almidones modificados
Floculantes orgánicos (de síntesis)	Poli (cloruro de dialildimetilamonio)
	Poliacrilamidas aniónicas y no iónicas
	Poliacrilamidas catiónicas
	Poliaminas

Tabla 4. Reactivos floculantes incluidos en Orden SCO/3719/2005

A nivel práctico es importante considerar que la coagulación y floculación son procesos sucesivos en el tiempo, y que la floculación sólo será eficaz sobre un flóculo ya formado, y esto es importante en Planta al elegir los puntos de dosificación de cada uno de los reactivos, y los equipos en los que se producen estas reacciones.

Para asegurar la coagulación, que debe producirse en un tiempo inferior al segundo, el reactivo debe ser dispersado de forma instantánea en el seno del agua. En muchos casos, sólo se utiliza la turbulencia originada por un vertedero, aunque es muy recomendable disponer de una cámara de mezcla con agitación forzada. Son equipos o tanques de obra civil que conocemos como coaguladores o **cámara de coagulación**.



En función del diseño, se utilizan tiempos de retención de 1 a 3 minutos y velocidades de agitación que varían entre 250 y 1000s<sup>-1</sup>. El reactivo se adiciona en el punto de mayor turbulencia, junto al agitador. Una vez lograda la coagulación, el agua con flóculos

pasa a otros equipos: **floculadores**, que son depósitos o cubas provistas de sistemas de agitación lenta. El diseño de estos equipos se caracteriza por el tiempo de retención y el gradiente de velocidades de líquido y flóculos. Por ejemplo, para flóculos de hidróxidos metálicos, la velocidad de los elementos móviles del equipo no debe ser superior a 40 cm/s.

### 3. DECANTACIÓN

Se distinguen dos tipos de partículas que pueden ser retiradas del agua por decantación: partículas granulares (gravas, arenas, arcillas) y partículas floculadas. Las partículas granulares decantan sin interaccionar entre ellas, con una velocidad constante. En cambio, las partículas floculadas, procedentes de anteriores etapas de coagulación-floculación, sí interaccionan entre ellas y se aglutinan incrementando su velocidad de decantación, en lo que se denomina *sedimentación difusa*. En el caso de concentraciones muy altas de partículas floculadas, se produce un máximo de interacción entre ellas, en un proceso conocido como *sedimentación frenada o en pistón*.

Una **partícula granular** en suspensión en un líquido en reposo se encuentra sometida a la fuerza de la gravedad y a una fuerza resistente, relacionada con la viscosidad del fluido. En un tiempo despreciable en relación a la duración de la sedimentación, se alcanza un equilibrio y la partícula decanta con una velocidad prácticamente constante:  $V_0$ , que depende directamente de su masa, y de forma indirecta del número de Reynolds del fluido (agua). En la práctica, el líquido no está en reposo, y si el flujo del agua es vertical, como en un decantador, para que una partícula discreta decante, su velocidad de sedimentación deberá ser mayor que la velocidad ascensional del agua.

En un equipo de flujo horizontal como el de la Figura 4, de longitud  $L$  y sección vertical  $S$  (donde  $H$  es la altura de agua y  $I$  la anchura), la velocidad de una partícula que se encuentre en la superficie en el momento de su entrada tiene dos componentes: la velocidad horizontal del fluido:  $V_1$  (igual a  $Q/S$ ), y  $V_0$  (velocidad de sedimentación).

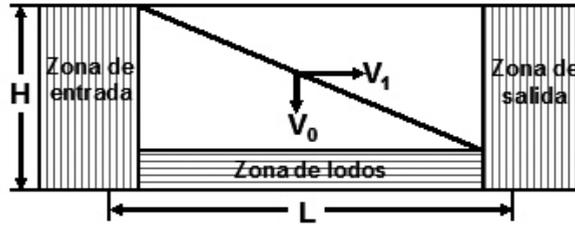


Figura 4. Esquema de decantación de partículas granulares en flujo horizontal

La partícula será retenida en el tanque si el tiempo que tarda en caer ( $H/V_0$ ) es menor que el tiempo que tarda en salir ( $L/V_1$ ), es decir:

$$V_0 / H > V_1 / L; \quad V_0 / H > (Q / H \cdot l) / L; \quad V_0 > Q / S_H; \text{ y } \quad V_0 > V_H$$

donde  $S_H$  es la superficie horizontal del tanque y  $V_H$  la velocidad de Hazen o **carga hidráulica superficial**. Según el razonamiento anterior, cualquier partícula con velocidad de sedimentación ( $V_0$ ) mayor que  $V_H$  quedará retenida en el tanque, y esto es independiente de la profundidad H del tanque (desarenador, decantador, ...). En este razonamiento, estamos prescindiendo de factores reales que afectan el proceso, tales como turbulencias de entrada y salida, almacenamiento del sedimento, gradientes de velocidad originados por la extracción del sedimento, ...

En el caso de **partículas floculadas**, que ya han pasado por un proceso anterior de coagulación-floculación, hablamos de *sedimentación difusa*. Aquí, encontramos que las partículas interactúan entre sí y la velocidad de sedimentación  $V_0$  aumenta durante la permanencia de la partícula en el tanque de flujo horizontal. Este proceso ocurre cuando la concentración de materia floculada es mayor de 50 mg/l, y su eficiencia no depende sólo de la carga hidráulica superficial ( $V_H$ ), sino del tiempo de retención. Cuando la concentración de flóculos aumenta, la interacción entre las partículas es muy importante y se obstruyen entre ellas, se adhieren y forman una interfase entre el líquido sobrenadante y la zona de flóculos. Esta es la situación habitual en fangos activados (reactores biológicos de EDARes) y en suspensiones tras floculación química, con concentraciones por encima de 500 mg/l; es la *sedimentación en pistón o frenada*.

### 3.1 Práctica de la Decantación

El esquema básico de un decantador dinámico (operación en continuo) se recoge en la Figura 5. Suelen incorporar un reactor o zona más o menos definida en la se produce la verdadera floculación y precipitado de las sustancias a eliminar. Este tipo de aparatos, en general cilindro cónicos tienen una zona central cilíndrica o torre en la que se inyecta el agua con reactivos en su parte superior (1), descendiendo el flujo hidráulico hacia el fondo con forma de campana, lo que permite que los fangos sean retenidos en el fondo del decantador, mientras que el agua clarificada asciende hacia la superficie (2).

Como vimos anteriormente, para que se depositen los fangos es necesario que la velocidad de caída de las partículas ( $V_p$ ) sea superior a la carga hidráulica superficial  $V_H$  ( $Q/S$ ), (también denominada *velocidad ascensional*, que tiene un claro sentido físico en los decantadores de flujo vertical). Los decantadores pequeños van provistos de fondos que tienen una inclinación de 45 a 60°, para que los fangos puedan evacuarse, de forma continua o intermitente, por su parte inferior (3).

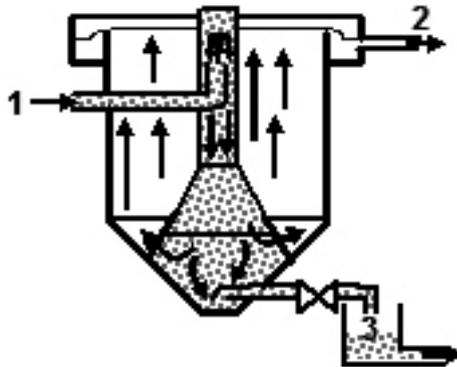


Figura 5. Decantador

En el caso de decantadores de mayor superficie de decantación (30 a 40 m<sup>2</sup>), no pueden utilizarse pendientes tan pronunciadas, por lo que los fangos decantados se retiran mediante un sistema mecánico de raspado de fondo, que los reúne en una fosa central.

En tratamiento de aguas, a estos decantadores se les llama *estáticos*, pero no en cuanto al flujo del agua, sino por el hecho que todos los fangos producidos se retiran del decantador mediante purga, mientras que existen otros métodos de decantación dinámica en los que se mantiene dentro del decantador una parte del fango producido, y que se denominan de *contacto de fangos*. Por esto, si hablamos de **decantadores estáticos con barrido mecánico** de fangos, como el de la Figura 6, seguimos hablando de decantación dinámica (operación en continuo) pero sin contacto de fangos.

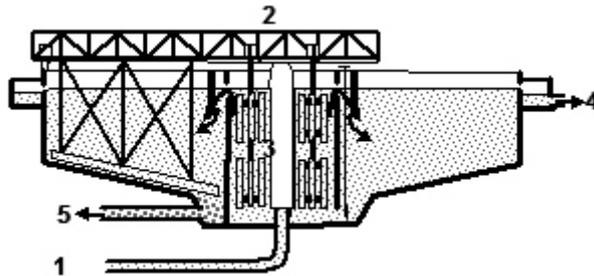


Figura 6. Floculador/Decantador estático circular con puente y rasquetas de fondo: 1. Entrada agua bruta, 2. Puente del decantador, 3. Zona de floculación; 4. Salida de Agua Decantada y 5. Purga de fangos.

El sistema de barrido mecánico del fondo del decantador avanza solidario con una estructura en superficie que conocemos como *puente del decantador*, y permite concentrar los fangos en una o varias fosas especiales, donde espesan, logrando una reducción del volumen a extraer. La velocidad de las rasquetas de barrido del fondo depende del porcentaje y densidad de los sólidos a eliminar. En los decantadores circulares de barrido rotatorio, las velocidades periféricas de los brazos son de 1 a 3 cm/s en el caso de aguas de abastecimiento, y de 2 a 6 cm/s en aguas residuales.

### 3.2 Decantadores con contacto de fangos

Se caracterizan porque se reutiliza una parte del fango formado, que se adiciona al agua del decantador para favorecer la producción de nuevos fangos. La idea básica es aumentar la concentración de flóculos en determinadas zonas del decantador de forma que aumenten las posibilidades de encuentro entre las partículas y su interacción, mejorando la floculación. El movimiento del agua en el

decantador, su agitación, debe ser suficiente para conseguir una buena mezcla del agua a tratar, reactivos y fangos, aunque lenta para evitar la rotura del flóculo ya formado.

Para conseguir que los fangos se mezclen con el líquido se utilizan dos procedimientos:

- **Decantadores de recirculación de fangos**, donde los fangos se separan del agua clara en una zona de decantación y se recirculan haciéndoles pasar a una zona de mezcla provista de un sistema de agitación mecánica (tipos Accelator y Turbocirculator) o hidráulica (Circulator).
- **Decantadores de lecho de fangos**, donde no se pretende que circule el fango, sino mantenerlo en forma de una masa en expansión que el agua debe atravesar de abajo a arriba, de manera regular y uniforme. La agitación, muy lenta, tiene lugar en el punto de introducción del agua a tratar. Son decantadores de tipo Pulsator.

Aunque existen muchas variaciones en su estructura y operativa, uno de los decantadores de recirculación de fangos más extendido es el decantador Accelator (ver Figura 7). Los decantadores de recirculación de fangos suelen ser circulares, con un parte central o zona de reacción en disposición tronco cónica invertida o cilíndrica en la que entra el agua a tratar con los reactivos ya adicionados, rodeada de una zona de decantación. Estas zonas están comunicadas por arriba y por abajo.

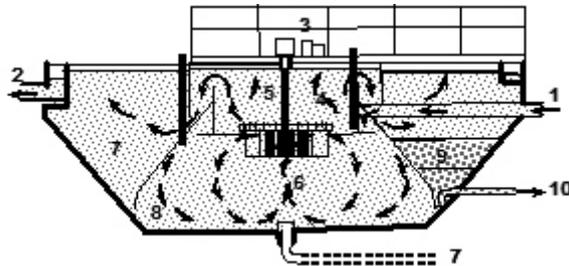


Figura 7. Decantador Accelator: 1. Entrada agua bruta, 2. Salida agua tratada, 3. Puente del decantador, 4. Turbina, 5. Zona de mezcla 1ª, 6. Zona de mezcla 2ª, 7. Agua clarificada, 8. Recirculación de fangos, 9. Concentrador de fangos, 10. Fangos en exceso y 11. Vaciado.

En la zona de reacción se favorece el proceso de coagulación-floculación, para lo que se dispone de una turbina, de movimiento lento, instalada en la parte superior de la zona de reacción (5), que a su vez hace que el agua pase a la zona de decantación (7). El régimen se estabiliza en esta zona y se posibilita la separación del fango hacia el fondo del equipo, volviendo por circulación inducida (8), a la zona central. De esta forma, se produce un enriquecimiento del fango y se logra una mayor rapidez en la floculación y la formación de un precipitado denso. El agua clarificada se recoge mediante canales en superficie. El parámetro crítico de funcionamiento de estos aparatos es la velocidad de agitación de la turbina central que en realidad, controla la tasa de recirculación.

En la **decantación con lecho de fangos**, el flujo de agua debe atravesar una nube de fangos en forma de suspensión concentrada sin que su velocidad ascensional arrastre al fango hacia arriba y lo disgregue perjudicando la decantación. Para evitarlo, se diseñan equipos basados en el comportamiento de esta nube de fangos como un resorte, de forma que la entrada del agua se realiza de una forma intermitente, introduciendo un fuerte caudal durante un tiempo muy corto seguido de un periodo de reposo prolongado. En un primer momento, todo el fango es arrastrado hacia arriba, aunque durante el periodo de reposo siguiente, se deposita de una forma regular para conseguir una masa de fango homogénea. La aplicación industrial de estas experiencias da lugar al decantador tipo **Pulsator**, con el que se consiguen velocidades ascensionales, es decir, capacidad de tratamiento, de 2-4 m/h, en función de las características de los materiales en suspensión (ver Figura 8).

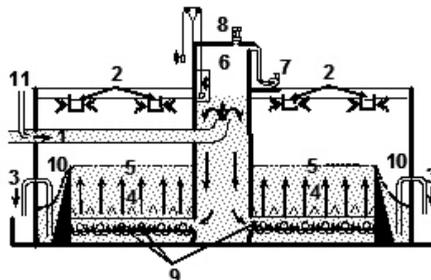


Figura 8. Decantador Pulsator: 1. Entrada agua bruta, 2. Salida agua tratada, 3. Extracción de fangos, 4. Tranquilizadores, 5. Nivel superior del lecho de fangos, 6. Campana de vacío, 7. Bomba de vacío, 8. Válvula automática rompe-vacío, 9. Sistema de reparto de agua de entrada fangos, 10. Concentradores de fangos y 11. Adición de reactivos.

El agua entra en primer lugar en una torre central que se va llenando paulatinamente al hacer vacío en ella hasta alcanzar un nivel determinado, de 0,60 a 1 m por encima del nivel de agua en el decantador. En este momento, la torre se pone a presión atmosférica por apertura de la válvula 8, provocando la salida del volumen de agua disponible, que en una pulsación impulsa el agua a gran velocidad a través de los distribuidores del fondo. El agua a tratar atraviesa el manto de fangos produciendo un intenso contacto entre flóculos y la elevación de la capa de fangos, que en el periodo de reposo vuelve a decantar de forma homogénea. Los fangos en exceso se retiran por gravedad mediante los concentradores laterales (10) y el adecuado sistema de purga. Estos aparatos se regulan, de forma que el vaciado de la campana al decantador se efectúe en 5 a 10 segundos, en tanto que el tiempo de llenado de esta campana dura de 30 a 40 segundos.

### 3.3 Decantación lamelar

Una mejora del rendimiento de decantación se logra aplicando el principio de la **decantación lamelar**, que consiste en separar las partículas en suspensión de un fluido al pasar a través de láminas inclinadas, que facilitan la sedimentación de las partículas al favorecer su deslizamiento hacia el fondo del aparato.

La introducción de láminas en un decantador mejora su funcionamiento al aumentar la superficie de decantación (SH), y reducir VH (carga hidráulica superficial). La eficacia de sedimentación de un sistema lamelar es proporcional a la proyección horizontal de sus unidades lamelares consideradas individualmente. Este parámetro se determina según la ecuación:  $A = L \cdot B \cdot \cos \alpha$ , donde A es el superficie total de decantación, L la longitud de las lamelas, B su anchura y  $\alpha$  el ángulo de inclinación de las lamelas respecto de la horizontal.

Según experiencias contrastadas, las lamelas más efectivas son tubulares cilíndricas o hexagonales (en forma de panal de abejas) con un ángulo de inclinación comprendido entre 35 y 60°, y diámetro interno entre 25-50 mm. El sistema lamelar incrementa la velocidad ascensional hidráulica hasta un 50% con relación a un decantador dinámico convencional, lo que supone velocidades de 6-7 m/h e incrementos notables en el caudal de tratamiento del decantador.

## 4. FILTRACIÓN

La filtración es otro proceso de separación de sólidos del agua, fundamentado en el paso de una mezcla sólido-líquido a través de un medio más o menos poroso (filtro) que retiene total o parcialmente los sólidos y deja pasar los líquidos (filtrado). En tratamiento de aguas, se persigue retirar partículas en suspensión que son demasiado pequeñas para decantar, y que por ejemplo, han escapado de una anterior etapa de decantación.

Dependiendo del tamaño de los sólidos a retener en relación a los poros del filtro, la filtración tiene lugar principalmente en la superficie del medio filtrante, y se denomina *filtración superficial* o en torta, o también sobre soporte. Si las materias tienen una dimensión inferior a los poros, quedarán retenidas en el interior de la masa porosa, y en este caso se denomina filtración en profundidad, o a través de un lecho filtrante, que es el sistema más utilizado en una ETAP convencional.

Los procesos de filtración no son simples, sino que en función de las características de las partículas a retener y del material filtrante utilizado, pueden intervenir varios fenómenos o mecanismos: de transporte, de fijación y de desfijación

En la operación de los filtros es muy importante conocer **la pérdida de carga** del filtro, que representa la dificultad del agua para atravesar el lecho de material filtrante, y que aumenta a medida que las materias retenidas obstruyen los poros del filtro. En un filtro en operación se observa como con el tiempo va subiendo la altura de agua sobre el lecho del filtro hasta que se colmata por completo, no filtra más agua y rebosa.

Los procesos de filtración no son simples, sino que en función de las características de las partículas a retener y del material filtrante utilizado, pueden intervenir varios fenómenos o mecanismos: de transporte, de fijación y de desfijación, estando disponibles diferentes modelos matemáticos para estudiar los fenómenos de filtración. Uno de ellos, utilizado para explicar los fenómenos de paso de un líquido a través de un medio poroso es la Ley de Darcy,

utilizada para explicar los fenómenos de paso de un líquido a través de un medio poroso.

$$V = \frac{K}{\eta} \frac{\Delta P}{\Delta H} = \frac{1}{R\eta} \frac{\Delta P}{\Delta H}$$

donde V: Velocidad de filtración, K: Permeabilidad de la capa filtrante,  $\Delta P$ : Pérdida de carga a través del medio filtrante,  $\Delta H$ : altura de la capa filtrante considerada,  $\eta$ : viscosidad dinámica del agua y R: Resistencia a la filtración de la capa filtrante. La pérdida de carga del filtro es proporcional a la velocidad de filtración, a la viscosidad dinámica del agua y a la profundidad del lecho filtrante, e inversamente proporcional a la permeabilidad del medio.

#### 4.1 Práctica de la Filtración

La **filtración sobre lecho filtrante** está indicada cuando debe retenerse una cantidad grande de materias, de tamaño de partícula relativamente pequeño, como es el caso de la Filtración de agua coagulada y decantada, en la que la mayor parte de los flóculos ya han sido eliminados por decantación, por lo que en realidad el filtro es un tratamiento de afino (según RD 140/2003, la turbidez a salida de ETAP debe ser inferior a 1 ntu).

En función de la composición del material filtrante, la filtración puede realizarse sobre una capa de material homogéneo, sobre varias capas homogéneas de diferentes granulometrías o sobre capas de material heterogéneo. Un material filtrante se caracteriza por varios parámetros, entre los que destacan su talla efectiva y coeficiente de uniformidad, que condicionan el campo de aplicación del material. Una talla efectiva de 0,9 a 1,35 mm es la que se utiliza generalmente, en capa homogénea, para la filtración de aguas decantadas o poco turbias con coagulación sobre filtro, para obtener velocidades de filtración de 15-20 m/hora.

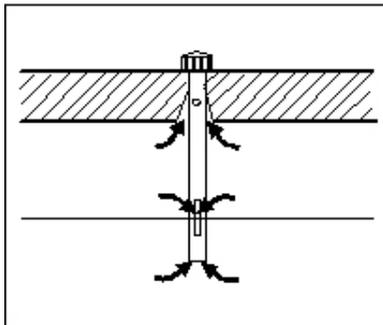
El material más ampliamente utilizado para los lechos filtrantes es la **arena silíceo**, aunque también se encuentran otros materiales como antracita o mármol, granate, pizarra, ..., sobre todo en lechos heterogéneos, y más recientemente, carbón activo granulado, cuando se quiere reducir la contaminación orgánica y mejorar la

calidad final del agua respecto de sus características organolépticas (olor, sabor, ...) por sus propiedades como adsorbente.

Un filtro en operación se atasca a medida que su lecho se carga de materias retenidas (avance del frente de filtración) hasta alcanzar un valor excesivo o una calidad de filtrado no aceptable, siendo necesario proceder a su lavado. La **operación de lavado** es de gran importancia, ya que si no es eficaz puede producirse el atascamiento permanente de zonas del filtro, reduciendo el paso del agua y aumentando la pérdida de carga. Además, estas zonas de acumulación de fangos pueden ser zonas de proliferación de microorganismos, alterando la calidad del agua tratada. Por otro lado, un lavado incorrecto puede producir ordenaciones por tamaño del material filtrante y afectar el rendimiento del filtro.

Para lavar el material filtrante se somete al lecho a una corriente de agua en dirección contraria a la de filtrado, destinada a separar las impurezas retenidas en los poros y arrastrarlas hacia el canal de evacuación. Al mismo tiempo, el material filtrante debe ser agitado en el interior de la corriente de agua. El método más utilizado es el lavado con agua y aire, utilizados sucesivamente.

El **fondo de los filtros** es un punto especialmente delicado de su diseño, al tener que cumplir dos importantes funciones, por un lado retener el material filtrante y por otro, dejar pasar el agua de la forma más uniforme posible. El sistema más utilizado en esta técnica de filtración es el lecho de boquillas sobre planchas impermeables (hormigón), que consiste en la instalación de boquillas de material plástico con ranuras estrechas que impiden el paso de material filtrante. Estas boquillas (o toberas) pueden desembocar en una



red de tubos que evacuan el agua filtrada, o caer directamente sobre un falso fondo (Figura 9). Normalmente, se disponen unas 50 boquillas/m<sup>2</sup> de falso fondo, que permiten un paso a contracorriente de aire en torno a 1 m<sup>3</sup>/hora por boquilla (Figura 10).

*Figura 9. Tobera en operación de lavado, con retorno de aire y agua de lavado a contracorriente desde falso fondo.*

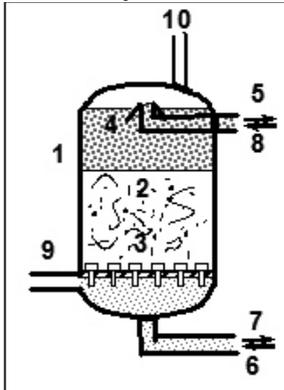


Figura 10. Filtros tipo aquazur en ETAP Motril (Granada)

#### 4.2 Aparatos de Filtración (lecho filtrante)

Los filtros de lecho utilizados en tratamiento de aguas se clasifican en Filtros a presión, cuando el agua se introduce en el filtro a presión para disponer de una elevada pérdida de carga y/o una velocidad elevada de filtración, y Filtros abiertos, cuando la presión sobre el filtro se materializa por una cierta altura de agua con superficie al aire libre, de nivel fijo o variable.

Los **filtros a presión** tienen sus principales elementos encerrados en un recipiente cilíndrico, generalmente metálico o de material plástico, al que llega el agua a presión. Pueden clasificarse en filtros lavables sólo con agua, o lavables con agua y aire, y por su diseño pueden ser filtros verticales y horizontales.



En la Figura 11 se muestra el esquema de un filtro vertical lavable por aire y agua, en el que el lecho filtrante, homogéneo en toda su altura, descansa sobre un falso fondo metálico perforado provisto de toberas. El funcionamiento en operaciones de filtración o de lavado es similar al de los filtros abiertos y las velocidades de filtración oscilan entre 15 y 25 m/h.

Figura 11: 1. Cuerpo del filtro, 2. Masa filtrante, 3. Suelo y toberas, 4. Placas deflectoras, 5. Entrada de agua bruta, 6. Salida de agua filtrada, 7. Entrada de agua de lavado, 8. Salida de agua de lavado, 9. Entrada de aire de lavado y 10. Venteo.

La mayor parte de las instalaciones de filtración destinadas al abastecimiento de agua de consumo humano utilizan **filtros abiertos** de hormigón como el de la Figura 10. Estos filtros están formados por los siguientes elementos:

- Un depósito de hormigón abierto de 6 a 100 m<sup>2</sup> de superficie.
- Un falso fondo de hormigón con las boquillas de recogida y lavado.
- Una capa filtrante situada sobre el falso fondo.
- Uno o varios canales de entrada de agua bruta, dotados de vertederos o compuertas.
- Uno o varios canales de recogida de agua de lavado.
- Conducciones de agua bruta, agua de lavado y agua filtrada.
- Dispositivos de control y/o medida de caudal, altura y pérdida de carga.

Los filtros abiertos funcionan generalmente entre 4 y 20 m/h y se clasifican en filtros rápidos clásicos o filtros de baja carga, que trabajan a velocidades de filtración comprendidas entre 5 y 10 m/h, y filtros de gran velocidad o filtros de alta carga, que trabajan a velocidades de filtración comprendidas entre 7 y 20 m/h.

## 5. OXIDACIÓN-DESINFECCIÓN

Los fenómenos de oxidación-reducción son muy útiles en tratamiento de aguas, debido a la existencia de especies oxidadas o reducidas, cuya reducción u oxidación respectivas origina otras especies, poco solubles, que se separan por sedimentación o precipitación posterior. En los **procesos de oxidación** se suelen agrupar tres acciones bien diferenciadas que se consiguen a escala industrial con los mismos reactivos químicos:

- a) Oxidación química de sustancias inorgánicas y orgánicas.
- b) Rotura de moléculas orgánicas
- c) Eliminación de la población microbiana presente en el agua o Desinfección

Los reactivos oxidantes más empleados son el **cloro gas** y los **hipocloritos, dióxido de cloro, ozono y permanganato potásico** ( $\text{KMnO}_4$ ).

En la **oxidación de especies químicas** que se encuentran disueltas en estado reducido encontramos ejemplos como la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , cuya presencia en el agua de consumo provoca coloraciones y turbidez, y que son oxidados a hidróxidos poco solubles por la acción de los reactivos oxidantes, permitiendo su separación. Otras reacciones son la eliminación de amonio, la de nitrito por oxidación a nitrato, la oxidación de sulfuros hacia sulfatos, ...

Otra acción de los reactivos oxidantes se relaciona con la **rotura total o parcial de moléculas orgánicas** más o menos complejas, que en general, son responsables de problemas de olor y sabor en aguas tratadas, y que por oxidación se transforman en moléculas más pequeñas que no presentan estos problemas. La mayor aromaticidad de los compuestos comporta una mayor dificultad en su rotura, lo que hace menos efectivos a los derivados de cloro que al resto (dióxido de cloro, ozono y permanganato). La eliminación de sustancias aromáticas y otras es un campo de desarrollo de otras técnicas de oxidación avanzada, basadas en la utilización de

$\text{O}_3$ /Carbón activo,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{UV}/\text{O}_3$ .

La **desinfección** de los suministros de agua a la población es la consecuencia más importante del uso de reactivos oxidantes en el tratamiento, al eliminar virtualmente enfermedades como el cólera, fiebres tifoideas y la disentería. La desinfección consiste en la destrucción de los microorganismos que puedan estar presentes en el agua, patógenos o no, al objeto de evitar la transmisión de enfermedades hídricas.

La eficacia de un desinfectante depende de varios factores, entre los que destacan el tipo y concentración de los organismos a destruir, por su diferente resistencia a la acción de los desinfectantes y las características físico-químicas y temperatura del agua.

De forma resumida, un desinfectante adecuado debe cumplir las siguientes condiciones:

- Capacidad para destruir los organismos presentes en un tiempo de contacto razonable y en la gama de temperaturas habitual de las aguas naturales.
- Fácil disponibilidad del reactivo (coste razonable) y de aplicación segura y exacta.
- No comunicar al agua propiedades tóxicas o desagradables, o generar subproductos de reacción que puedan suponer un riesgo para la salud.
- Capacidad del desinfectante para permanecer en el agua en una concentración residual que evita posibles contaminaciones en la red de distribución.
- Disponer de técnicas de valoración rutinarias para el control de la desinfección.

De todos los procesos o reactivos utilizados en desinfección de aguas, es el **cloro** y **sus derivados** el que mejor se adapta a las condiciones anteriores, lo que unido a su fácil implantación y bajo coste de inversión, hacen que sea extensamente utilizado. El **ozono**, también de elevado poder oxidante, no tiene capacidad para ejercer una acción desinfectante residual en el agua y tiene un mayor coste de inversión y explotación, aunque presenta menos problemas que el cloro en un tema de máxima actualidad: los subproductos de la desinfección.

En la Tabla 5 se presenta un resumen de la eficacia de varios agentes oxidantes:

*Reactivos Oxidantes más usuales*

Elemento a eliminar	Aire	Cl <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	KMnO <sub>4</sub>
Hierro	+	++	++	+++	+
Manganeso	0	+	++	+++	+++
Color	0	+	+	++	0
Olor y Sabor	+	±	+	+++	0
Amonio	0	+	0	0	0
Materia orgánica	0	+	+	+	0
Sustancias reducidas	0	++	++	++	+
DESINFECCIÓN	0	++	++	++	+

## 5.1 El cloro y sus derivados

El cloro es el reactivo oxidante y desinfectante por excelencia en tratamiento de aguas. Su acción microbicida se explica por destrucción de rutas bioquímicas vitales para los microorganismos. La cloración puede efectuarse mediante cloro molecular o alguno de sus productos derivados.

- **Cl<sub>2</sub>**. Es la forma de menor coste de explotación en instalaciones de gran demanda de producto, aunque por su toxicidad es necesario cumplir ciertos requisitos de seguridad en su almacenamiento y dosificación.

- **Hipoclorito sódico** “lejía” (NaClO), en forma líquida, e **Hipoclorito cálcico** (Ca(ClO)<sub>2</sub>) en forma sólida. Se utilizan en instalaciones más pequeñas.

- **Dióxido de cloro** (ClO<sub>2</sub>). Este reactivo se genera in situ por reacción de cloro o ácido clorhídrico sobre clorito sódico, y su acción desinfectante es comparable a la del cloro molecular. Se suele utilizar en sustitución del cloro en aguas que contienen fenoles, para evitar la formación de clorofenoles, de sabor desagradable.

- Las **Cloraminas**, producidas en la combinación del cloro con amoníaco u otras sustancias nitrogenadas. Son antisépticos muy estables, cuya acción es menos rápida que la del cloro, pero que subsisten en el agua durante un tiempo más prolongado.

El cloro gas no puede utilizarse directamente, sino que se disuelve en el agua según varias reacciones sucesivas, alcanzando un equilibrio entre distintas especies en pocos segundos:

$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HClO} \leftrightarrow \text{ClO}^- + \text{H}^+$ . Las concentraciones de las especies presentes dependen del pH, siendo su poder bactericida máximo en forma de **HClO** (pH 6,5-7,5). El cloro reacciona con los compuestos que contienen amonio formando varias cloraminas, que también tienen carácter oxidante y propiedades bactericidas (mono, di y tricloroamina: NH<sub>2</sub>Cl, NHCl<sub>2</sub> y NCl<sub>3</sub>).

En la práctica, distinguimos entre cloración simple, Precloración (ETAP), Postcloración (ETAP) y Recloración (Depósitos).

Se conoce como **cloración simple** a la aplicación de cloro al agua que no se somete a ningún otro tratamiento, por lo que es necesario asegurar el suficiente tiempo de contacto y la existencia de cloro residual libre. Se utiliza en aguas exentas de contaminación por materias en suspensión, como en el caso de agua de sondeos o manantiales. En este caso, salvo que el tamaño de la instalación fuera suficiente, es frecuente el uso de hipoclorito sódico por su fácil dosificación.

La **Precloración** en ETAP consiste en aplicar cloro al agua antes de someterla a cualquier otro proceso de tratamiento, con lo que se consigue:

- Mejorar la filtrabilidad del agua al reducir el peligro de colmatación por algas.
- Mejorar la coagulación.
- Oxidación de los materiales que producen color, olor y sabor, con la consiguiente mejora de las características organolépticas.
- Oxidar los iones ferrosos y manganosos, cuyos precipitados pueden recogerse en la decantación.
- Oxidar el amoníaco, aunque cuando la cantidad es excesiva puede hacer inaplicable el tratamiento debido a la necesidad de utilizar dosis muy elevadas de cloro.
- Oxidar los nitritos a nitratos.

El proceso de **Postcloración** consiste en añadir cloro al agua después de que esta haya sido sometida a todas las etapas de tratamiento, normalmente en el efluente de la filtración o en depósito. Por regla general, se emplean tiempos de contacto mínimos de 20 a 30 minutos y la dosificación de reactivo que asegure una concentración de cloro residual libre de al menos 0,2 mg/l en la red de distribución. Se conoce como **Recloración** a la aplicación de cloro al agua en uno o varios puntos de la red de distribución, lo que es habitual cuando el sistema de distribución es largo (depósitos intermedios, redes de distribución extensas, ...) y el residual en salida de planta es insuficiente para controlar la reaparición de bacterias.

## 5.2 Subproductos de la desinfección con cloro

En las últimas décadas, la implantación en los países desarrollados de políticas preventivas de salud pública ha llevado a una creciente preocupación por la presencia en aguas de consumo de sustancias minoritarias que a largo plazo, pudieran suponer un riesgo para la salud. En este contexto, se sitúa la preocupación por los subproductos de la desinfección del agua con derivados de cloro (**Trihalometanos**), y su inclusión en la reglamentación sanitaria como parámetros a controlar y de concentración limitada en las aguas de consumo.

Los THMs son derivados del metano con sustituyentes halogenados. Los más comunes en aguas de bebida son: cloroformo ( $\text{HCCl}_3$ ), bromodiclorometano ( $\text{HCBBrCl}_2$ ), dibromoclorometano ( $\text{HCBBr}_2\text{Cl}$ ) y bromoformo ( $\text{CHBr}_3$ ), en este orden de importancia. Estos compuestos aparecen como subproductos de las reacciones de oxidación del cloro, que reacciona con compuestos orgánicos precursores como los ácidos húmicos contenidos en la fracción orgánica de las aguas brutas superficiales. Se originan tras una compleja serie de reacciones químicas que conducen a la rotura de los anillos aromáticos y a generar compuestos mono y dicarbonados simples con sustituyentes halogenados, en especial, cloro, bromo y yodo.

En la formación de THM colaboran todas las sustancias polifenólicas del agua, e incluso algas, especialmente en aguas superficiales con un alto grado de eutrofización. Incrementos de temperatura, de pH, de contenido en bromuros y yoduros, y de las dosis de cloro aplicadas en el tratamiento del agua conducen a la formación de cantidades importantes de THM. Otros reactivos oxidantes, como ozono, dióxido de cloro y cloraminas generan menos THM.

Los THMs son depresores del sistema nervioso central y pueden afectar negativamente a las funciones hepáticas y renales. Se consideran potencialmente cancerígenos y el consumo de aguas con alto contenido de estos compuestos se relaciona con la aparición de episodios de cáncer hepático. A partir de enero de 2009, el RD 140/2003 reduce el límite permitido para la Suma de THMs a 100  $\mu\text{g/l}$ .

Otros subproductos son los **ácidos haloacéticos (HAA:** mono, di y tricloroacéticos, mono y dibromoacéticos, ...), formados por reacción del cloro con la materia orgánica presente en agua bruta, y que pueden encontrarse en mayores proporciones que los THMs, en función del pH. También se producen **Haloacetonitrilos (HAN), haloaldehídos y halocetonas** son otros subproductos minoritarios. Como producto de la reacción del cloro con compuestos fenólicos aparecen los **clorofenoles**, siendo los más comunes: 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol.

### 5.3 Oxidación y Desinfección con Ozono

La necesidad de adecuación a la norma para cumplir con los límites establecidos en THMs está potenciando la utilización de oxidantes alternativos para sustituir a los derivados del cloro, entre los que destaca el **ozono**.

Se utiliza a la entrada de la ETAP (Precloración) y no origina THMs al lograr la oxidación completa de la materia orgánica. El Ozono ( $O_3$ ) es un gas de color azul, olor picante e inestable, que debe generarse *in situ* durante el tratamiento. En tratamiento de aguas tiene unas aplicaciones similares a las del cloro y presenta algunas ventajas:

- Reduce y elimina los problemas de color, olor y sabor de forma más eficaz que el cloro, especialmente los fenoles del agua, sin dejar los olores y sabores residuales característicos del cloro y sus derivados.
- Es un oxidante eficaz en la eliminación de hierro y manganeso y en la oxidación de materias orgánicas, con acción sobre los detergentes.
- Presenta una acción desinfectante muy eficaz, menos sensible a las variaciones de pH y temperatura, y muy rápida, por lo que requiere periodos de contacto muy cortos. Es más fuerte que el cloro frente a esporas y virus, y algo menor frente a bacterias vegetativas.
- Su manejo es menos peligroso que el del cloro, aunque sus costes de inversión y explotación son más elevados.

La producción de ozono se basa en la reacción química teórica:  
 $3 \text{O}_2 + \text{Energía} \leftrightarrow 2 \text{O}_3$ , que se realiza en equipos específicos a partir de oxígeno puro.

La dosificación del oxígeno ozonizado al agua a tratar se realiza mediante difusores de gas instalados en cámaras de contacto llenas del agua a ozonizar, y estancas. Las dosis típicas son del orden de 0,5 a 2,0 g/m<sup>3</sup>, según la demanda de ozono determinada en el laboratorio, y con tiempos de contacto de entre 4 y 6 minutos.

## AGRADECIMIENTOS

A mis compañeros del Departamento Técnico de *Aqualia*.

## REFERENCIAS

- Ministerio de la Presidencia. RD 140/2003, de 7 de febrero. BOE nº 45, de 21 de febrero de 2003.
- Ministerio de Sanidad y Consumo. Orden SCO/3719/2005, de 21 de noviembre. BOE nº 287, de 1 de diciembre de 2005.
- Consejería de Salud de la Junta de Andalucía. Programa de Vigilancia Sanitaria y Calidad del Agua de Consumo de Andalucía. Sevilla. 2005.
- Ondeo-Degremont. *Water Treatment Handbook*. 7ª Ed. 2007.
- Marín Galvín, R. *Química, Microbiología, Tratamiento y Control Analítico de Aguas. Una introducción al tema*. Universidad de Córdoba. 1996.

# 4.

## Las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs).

### Funcionamiento y tipos

**María J. Martín, Manel Poch**  
Laboratorio de Ingeniería Química y Ambiental (LEQUIA).

## 1. INTRODUCCIÓN

Las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) son las instalaciones utilizadas para tratar el agua, una vez utilizada, y evitar o minimizar su posible impacto en el medio ambiente.

Aunque se pueden encontrar referencias de tratamientos de aguas residuales a lo largo de la historia, las primeras EDARs tal como las concebimos actualmente aparecen en Inglaterra a finales del siglo XIX, con el objetivo de proporcionar algún tipo de tratamiento a las aguas fecales, con el objetivo de “sanearlas” para evitar que pudieran causar enfermedades. Inicialmente, el agua se hacía pasar (percolar) por un filtro de piedras en el que se iban desarrollando colonias de microorganismos que utilizaban la materia orgánica como sustrato. La correspondiente disminución de la materia orgánica, hacía disminuir el consumo de oxígeno cuando el agua llegaba al río, evitando o reduciendo la existencia de zonas anóxicas, que provocan una degradación del medio.

Así, a mediados de los años 20 del siglo XX, se empiezan a realizar estudios que determinan el impacto de estas instalaciones en el medio, desarrollándose los modelos de calidad del agua, que permiten cuantificar cual es la cantidad de materia orgánica que puede asimilar el medio receptor y proporcionar criterios de cuál es la cantidad de materia orgánica que debe ser eliminada por la EDAR. A partir de este momento, se va diluyendo la percepción saneamiento, por la de depuración.

Este objetivo de reducir la materia orgánica, se mantiene a lo largo de los años, como el criterio fundamental para diseñar las EDARs, lo que da lugar al proceso más ampliamente utilizado y conocido con el nombre de “lodos activados”. Posteriormente, a lo largo de los años 60 se empieza a constatar el problema que provocan los nutrientes presentes en el agua residual, en cuanto elementos precursores del proceso de eutrofización. Ello implica la necesidad de replantearse los sistemas de tratamiento de las EDARs, bien eliminando el fósforo, bien eliminando el nitrógeno presente en el agua residual. Más recientemente, la constatación de la importancia del recurso aguas, especialmente en zonas áridas como lo son algunas regiones de nuestro país, está llevando a la progresiva

reutilización del agua de salida de las EDARs con diferentes usos, lo que conlleva la necesidad de establecer nuevos tratamientos para satisfacer las demandas de los nuevos usuarios.

Actualmente nos encontramos con instalaciones que eliminan fundamentalmente materia orgánica y otras que reducen la concentración de nutrientes (cuyo número aumentará de forma significativa en los próximos años en el marco del Segundo Plan Nacional de Calidad de las Aguas, que incrementa de forma significativa el número de masas de agua declaradas zonas sensibles lo que implica la necesaria reducción de nutrientes en las EDAR que vierten en los mismos) utilizando la mayoría de ellas, diferentes variantes del proceso de lodos activados, y por otro lado, algunas instalaciones que vierten todas sus aguas a un medio receptor, mientras aumenta el porcentaje de EDAR cuyas aguas de salida son reutilizadas posteriormente.

El objetivo de este capítulo es el de presentar cuales son las razones que han llevado a este tipo de configuraciones, cuales son las alternativas existentes en este momento e indicar algunas de las tendencias que se están empezando a vislumbrar en un futuro próximo.

## **2. EL AGUA DE ENTRADA. EL AGUA DE SALIDA**

El agua de entrada a una EDAR urbana corresponde a la suma de aguas residuales domésticas y/o la mezcla de las mismas con aguas residuales industriales y/o aguas de escorrentía pluvial. Considerándose aguas domésticas aquellas procedentes de zonas de vivienda y de servicios, generadas principalmente por el metabolismo humano y las actividades domésticas. Por su parte, se consideran industriales todas las aguas residuales vertidas desde locales utilizados para efectuar cualquier actividad comercial o industrial, que no sean aguas residuales domésticas ni aguas de escorrentía pluvial.

El agua residual de entrada presenta variabilidad en cuanto a su cantidad y calidad. Hay que tener en cuenta que la entrada de la EDAR corresponde al agua residual vertida a las alcantarillas

y que tanto la actividad doméstica como la industrial presentan patrones de comportamiento diferenciados a lo largo del día. Así la mayoría de las EDAR suelen presentar dos picos de caudal de entrada, uno correspondiente al uso del agua por la mañana y otro correspondiente a la tarde. Por contra, el caudal de agua durante las horas de la madrugada es muy bajo.

En lo que respecta a la calidad del agua, ésta se encuentra condicionada por el porcentaje de agua industrial, agua que además puede aportar contaminantes que no sean asimilables por la EDAR urbana, o incluso tóxicos. Es para prevenir esta circunstancia que los responsables del saneamiento establecen normativas que limitan las concentraciones que pueden verter las industrias al alcantarillado municipal. Por lo que hace referencia al agua doméstica, su composición se asume (en los países de nuestro entorno) que no presenta importantes variaciones, considerándose que un habitante genera alrededor de 60 g/DBO/día de materia orgánica.

Con la aplicación de estas normativas, la calidad de las aguas residuales a depurar en las EDAR urbanas, puede situarse en un intervalo como el presentado en la tabla 1, que se mantiene en diferentes poblaciones de nuestro entorno.

Tabla 1. Valores promedio de calidad del agua de entrada a una EDAR

Componente	Intervalo	Valor típico
Sólidos totales (mg ST / L)	375-1800	740
Suspensión (mg SS / L)	120-360	230
Fijos Volátiles	30-80 90-280	55 175
Sedimentables (mL/L)	5-20	10
Disueltos (mg SD / L)	250-800	500
Materia orgánica (mg O <sub>2</sub> / L)		
DBO <sub>5</sub>	110-400	210
DQO	200-780	400
COT	80-290	150
Nitrógeno total (mg N / L)	20-85	40
Nitrógeno orgánico	8-35	20
Amonio	12-50	20
Nitritos y nitratos	0	0
Fósforo total (mg P / L)	4-15	8
Orgánico	1-5	3
Inorgánico	3-10	5
pH	6,7-7,5	7

Simultáneamente, hay que citar que, cada vez más, empieza a tomar importancia la presencia de sustancias no generadas por el metabolismo humano (los llamados contaminantes emergentes), y que corresponden a productos relacionados con la salud (presencia de ibuprofeno, antibióticos), con la belleza (aditivos presentes en geles y champús), o incluso con otras actividades (ya hay publicaciones que establecen rankings de poblaciones en función de la presencia de derivados de la cocaína en las aguas residuales).

Por lo que hace referencia al agua de salida, hay que indicar en primer lugar que el número de parámetros a considerar ha variado con el tiempo. Inicialmente, el objetivo era conseguir que el agua de salida tuviera un buen aspecto (ausencia de sólidos y de turbidez). Posteriormente, con la aparición de métodos de análisis más eficientes, se establecieron indicadores de la materia orgánica (DBO, DQO) y los sólidos en suspensión (SS) que son

todavía los más utilizados y los que prevé la legislación. A estos indicadores se han ido incorporando los nutrientes, limitándose las concentraciones de nitrógeno y fósforo. Estos parámetros son los que se encuentran regulados en la Directiva 91/271 que es la aplicada actualmente y cuyos valores se encuentran en la Tabla 2. Respecto al agua vertida a medio acuático, todavía no se establecen límites en los contaminantes emergentes.

*Tabla 2. Establecimiento de límites de calidad a la salida de las EDAR (Directiva 91/271)*

Parámetro	Concentración	Porcentaje mínimo de reducción
Demanda bioquímica de oxígeno (DBO <sub>5</sub> )	25 mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup>	70-90 %
Demanda química de oxígeno (DQO)	125 mg O <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup>	75 %
Sólidos en suspensión	35 mg SS·L <sup>-1</sup>	90 %
Nitrógeno total	15 mg N·L <sup>-1</sup> 10 mg N·L <sup>-1</sup> (> 100.000 h. eq.)	70-80 %
Fósforo total	2 mg P·L <sup>-1</sup> 1 mg P·L <sup>-1</sup> (> 100.000 h. eq.)	80 %

### 3. ESQUEMAS DE TRATAMIENTO

Para tratar adecuadamente las aguas residuales y poder alcanzar los niveles fijados en la reglamentación, se pueden establecer diferentes combinaciones de las operaciones unitarias que se han ido desarrollando a lo largo del tiempo, lo que da lugar a diferentes diagramas de proceso, aunque estos pueden esquematizarse siguiendo una secuencia global de tratamiento. Una primera etapa de tratamiento del agua, con operaciones físicas de separación, para reducir los eliminar los sólidos en suspensión (**tratamiento primario**) y una segunda etapa, con tratamiento biológico, para eliminar (o reducir) del agua la materia orgánica y nutrientes (**tratamiento secundario**). A estos tratamientos se añaden **los terciarios** cuando se prevé la re-utilización del agua, y los **tratamientos de lodos** para la gestión de los lodos generados en el tratamiento secundario.

Un esquema general de una instalación se presenta en la figura 1

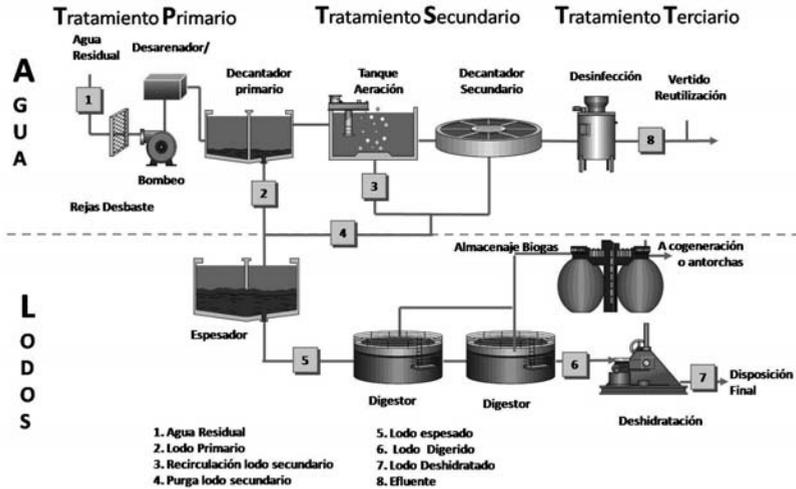


Figura 1. Esquema general del diagrama de flujo de una EDAR

### 3.1. Tratamiento primario

En primer lugar, se establece una etapa denominada **pretratamiento**, donde se realiza un primer desbaste de los sólidos arrastrados por el agua residual a lo largo de su recorrido por el alcantarillado y colectores. La finalidad del pretratamiento es evitar posibles obturaciones posteriores, así como eliminar el efecto abrasivo de estos materiales sobre mecanismos, como las bombas y válvulas, que irán apareciendo en el proceso. Esta operación física se suele realizar mediante una secuencia de rejillas (con diferente paso de luz). Mientras que la rejilla de gruesos eliminan sólidos entre 6 y 30 mm, las de finos con un paso de luz habitual entre 1,6 y 6 mm los sólidos más pequeños que han traspasado las rejillas anteriores (arena, colillas, preservativos, hojas...) y que todavía podrían provocar problemas de abrasión. Son de limpieza automática, activándose periódicamente un mecanismo que arrastra los sólidos retenidos hasta una cinta móvil que los transporta a un contenedor.

La adición de un **desarenador/desengrasador**, a continuación, permite separar las arenas más finas y las grasas o aceites,

aprovechando la mayor velocidad de sedimentación de las primeras y la flotación de las segundas, lo que se favorece aportando un caudal controlado de aire. Este aire insuflado también permite limpiar de los granos de arena la materia orgánica que puedan llevar adherida y que pudiera provocar malos olores por putrefacción en los depósitos de recogida de las arenas. No hay que olvidar que el objetivo del proceso es separar las arenas y grasas, pero evitando la separación de materia orgánica que se eliminará en tratamientos posteriores. El tiempo de residencia del agua en este equipamiento ha de ser superior a 10 minutos en condiciones de caudal medio.

Este pretratamiento, se complementa con una etapa de **sedimentación primaria**, para dar lugar al tratamiento primario. En esta etapa, se hace circular el agua durante un período entre 1 y 2 horas en un decantador para separar la materia orgánica sedimentable, así como el resto de arenas o partículas inorgánicas que no han quedado retenidas en el pretratamiento. En esta operación se aprovecha la fuerza de la gravedad que hace que una partícula más densa que el agua tenga una trayectoria descendente, depositándose en el fondo del decantador.

Esta operación será más eficaz cuanto mayor sea el tamaño y la densidad de las partículas a separar del agua, es decir, cuanto mayor sea su velocidad de sedimentación, siendo el principal parámetro de diseño para estos equipos. Su forma es variable, en función de las características de las partículas a sedimentar, aunque predominan las formas circulares. En la figura 2 se presenta un esquema de su funcionamiento. El agua entra en el sedimentador, normalmente por el centro y por debajo de la zona de agua clarificada y se van desplazando hacia la periferia, disminuyendo la cantidad de sólidos que se van acumulando en el fondo del depósito de donde son recogidos para su posterior procesamiento en la zona de tratamiento de lodos.

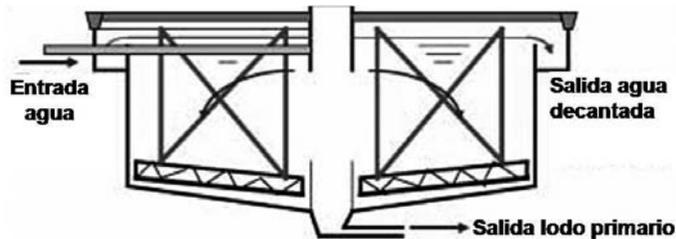


Figura 2 Esquema de funcionamiento de un sedimentador primario

### 3.2 Tratamiento secundario (eliminación de materia orgánica)

Se suele denominar al tratamiento secundario como el corazón de la instalación. Es en este lugar donde se mantiene en contacto el agua a tratar con una población de microorganismos (la llamada biomasa) que utilizan la materia orgánica como sustrato para la obtención de energía y la síntesis de nuevo material celular.

El proceso se puede realizar en condiciones aerobias o anóxicas, y por parte de microorganismos en suspensión o fijados sobre un soporte. De las posibles configuraciones la más habitual es aquella en la que el proceso se lleva a cabo en condiciones aerobias y con biomasa en suspensión, en lo que se ha denominado el proceso de fangos activos (Figura 3).

El hecho de que el proceso se realice en condiciones aerobias, implica la necesidad de establecer un mecanismo de aporte de aire (que garantice niveles de oxígeno disuelto en el medio normalmente superiores a 1.5 mg/l) y posteriormente un sistema de separación de la biomasa en suspensión que permita obtener una agua clarificada (con una concentración inferior a los 35 mg/l de sólidos).

En las condiciones de operación que se producen en el reactor se transforma la fracción soluble de la materia orgánica en un material insoluble (los microorganismos) hecho que facilita su posterior separación con una simple sedimentación. La mayor parte de los microorganismos separados en el decantador se retornan hacia el reactor biológico para mantener el nivel de depuración necesario, mientras que una parte es apartada diariamente del sistema y

enviada a la línea de fangos, para evitar un aumento y envejecimiento excesivo de la biomasa presente en el sistema. Estas dos acciones clave para garantizar el correcto desarrollo del proceso de fangos activos, son las llamadas recirculación y purga.

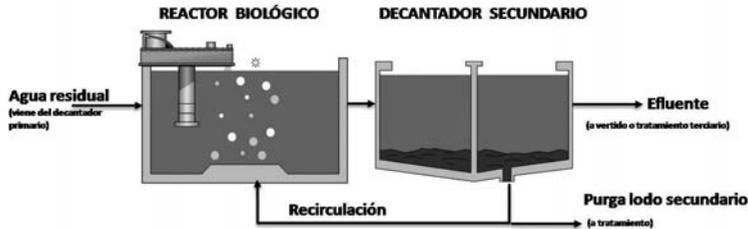


Figura 3. Esquema del proceso de fangos activos

Los microorganismos presentes en el sistema son del mismo tipo que los presentes en sistemas naturales, pero las especiales condiciones que se dan dentro del reactor y el decantador comportan la selección de determinadas especies. La población que se establece presenta una característica especial: su capacidad de formar flóculos y decantar cuando se detiene la agitación. Este hecho es debido a la presencia de polímeros extracelulares que son segregados por los microorganismos presentes. Es el flóculo, en cuanto agrupación de diferentes especies en equilibrio, el que asume el papel principal en el proceso de fangos activos, no sólo por ser el responsable directo sobre la correcta separación entre el agua tratada y los sólidos, sino por su influencia sobre otras operaciones del proceso como la deshidratación de fangos, la incorporación de material coloidal en el flóculo o la mayor resistencia de los microorganismos a cambios bruscos motivados por la presencia de compuestos tóxicos.

### 3.3. Tratamiento secundario (eliminación de nitrógeno)

Para eliminar biológicamente el nitrógeno del agua residual hay que adaptar el sistema convencional de lodos activos a las diferentes condiciones en que tiene que llevarse a cabo el proceso. En este caso tiene lugar en dos etapas.

La primera etapa (**nitrificación**) consiste en la conversión del amonio influente a nitrato, en condiciones aerobias. Esta etapa se puede llevar a cabo en el mismo sistema donde se produce la

eliminación de materia orgánica modificando el tiempo de residencia de los microorganismos para evitar la eliminación de las bacterias nitrificantes que crecen más lentamente. La segunda etapa (**desnitrificación**) convierte estos nitratos generados en nitrógeno gas que se emite a la atmósfera. En este caso, las condiciones requeridas son la ausencia de oxígeno molecular y la presencia de una fuente de materia orgánica.

En cualquier planta convencional existen microorganismos nitrificantes, pero dependiendo de las condiciones ambientales, su actividad es muy baja. Se ha demostrado la existencia de una relación entre la DBO i el nitrógeno kjeldahl total (NKT) respecto a la fracción de microorganismos nitrificantes presentes en el medio. Si esta relación entre la DBO<sub>5</sub> y el NKT es superior a 5 el tratamiento se puede considerar una combinación del proceso de oxidación del carbono y nitrificación

La nitrificación de las aguas residuales urbanas supone un incremento en los costes de operación de un 50% aproximadamente, debido al aporte adicional de oxígeno en el proceso de nitrificación. No obstante, a la hora de llevar a cabo la desnitrificación, se puede recuperar hasta un 62% de los costes de aireación al poder eliminar parte de la materia orgánica en esta etapa sin consumo de oxígeno. En la figura 5 se presenta un esquema para llevar a cabo el proceso de reducción de nitrógeno.

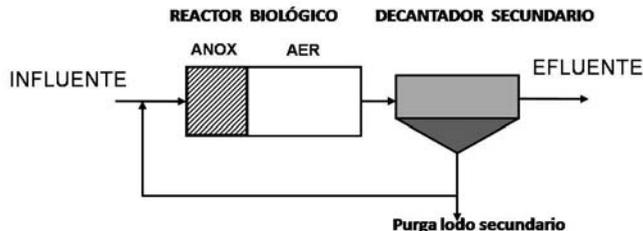


Figura 4. Esquema de un proceso biológico de eliminación de nitrógeno

### 3.4 Tratamiento secundario (eliminación de fósforo)

El fósforo es eliminado de las aguas residuales habitualmente por precipitación química. Sin embargo, actualmente se están desarrollando nuevos procesos para su eliminación biológica, a partir de modificaciones del proceso de lodos activos. La

eliminación biológica del fósforo se consigue por la actividad de los organismos acumuladores de fósforo (PAOs) los cuales contienen una concentración de fósforo en forma de polifosfato más elevada que un cultivo de lodos activos típico. Para enriquecer los cultivos en este tipo de microorganismos se establece una fase anaeróbica seguida de una fase aerobia, según el esquema presentado en la figura 5.

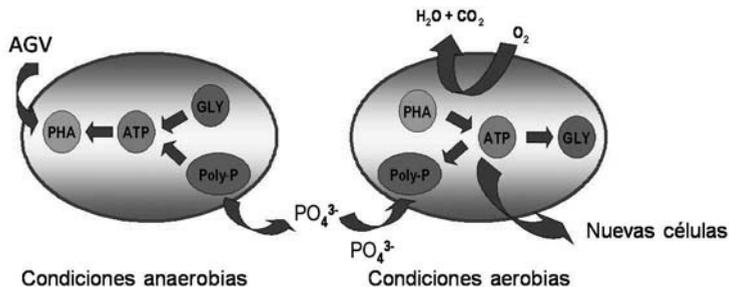


Figura 5. Esquema de la ruta metabólica de eliminación biológica de fósforo

En condiciones anaerobias, los organismos PAO son capaces de transportar los ácidos grasos volátiles (AGV) al interior de la célula y almacenarlos en forma de polihidroxialcanoatos (PHA) utilizando el polifosfato intracelular como fuente de energía, lo que da lugar a la liberación de fosfato en el medio, y la hidrólisis del glicógeno que da lugar a PHA intracelular. En condiciones anóxicas (actuando el nitrato como aceptor de electrones) o aeróbicas (actuando el oxígeno como aceptor de electrones), el PHA es oxidado restableciéndose el glicógeno y almacenando la energía en forma de polifosfatos a partir de la incorporación de fosfatos del agua en la célula. El balance neto entre las dos etapas (anaerobia y aerobia o anóxica), es la eliminación del fósforo del agua residual.

Para su implementación, se modifica el proceso de lodos activos en esquemas como el presentado en la figura 6.

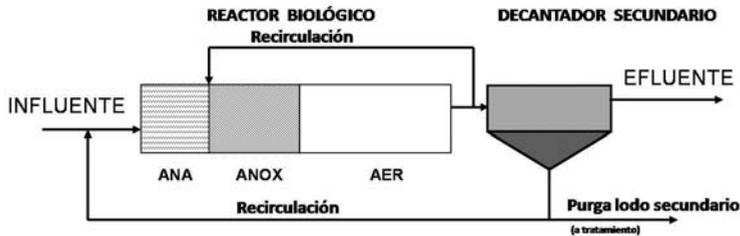


Figura 6. Esquema del proceso A2/OT de eliminación biológica de carbono, nitrógeno y fósforo

### 3.5 Tratamientos naturales

Además de los tratamientos presentados, existen un conjunto de tratamientos llamados naturales o blandos o no convencionales, que se basan en la idea de aprovechar las interacciones suelo, agua, aire reconstruyendo los procesos que tienen lugar de forma natural en el medio ambiente. Estos procesos se caracterizan por un menor nivel de industrialización, con menor consumo de energía eléctrica, bajo coste de mantenimiento relativo y una menor producción de fangos. Por el contrario, requieren una mayor superficie de tratamiento por habitante. Es por ello que estos tratamientos se suelen implementar (en nuestro entorno) en núcleos pequeños, donde la relación entre la superficie disponible y el caudal a tratar son más favorables. Entre los diferentes procesos que se han propuesto, en este capítulo se hace referencia a los lagunajes, lechos de infiltración-percolación, filtros verdes y sistemas de humedales construidos (wetlands).

#### 3.5.1. Lagunajes

El lagunaje es una tecnología de tratamiento biológico de aguas residuales que se fundamenta en las interacciones físicas, químicas y biológicas que se producen de manera natural en las lagunas consideradas como ecosistemas acuáticos para eliminar o transformar microorganismos patógenos, materia orgánica, nutrientes y sólidos en suspensión. Las lagunas que se consideran son balsas artificiales donde circula el agua residual y desde las cuales, después de un tiempo de retención de días (en lugar de horas como en los procesos convencionales) se obtiene un

efluente de la calidad deseada. Para conseguir los rendimientos necesarios los sistemas de lagunaje están formados por una serie de lagunas construidas por excavación y compactación del terreno, con diferentes secuencias de fases aerobias, anaerobias y/o facultativas. En algunos casos actúan como tratamientos terciarios de afinamiento.

### **3.5.2. Lechos de infiltración-percolación**

La infiltración-percolación (IP) es un proceso de depuración biológica en un medio granular, en general arena. Se define como un proceso de película microbiana no sumergido con soporte de biomasa fijada. Se trata de un proceso aerobio en el que el oxígeno se suministra mediante el paso del agua por el sistema y los intercambios gaseosos con la atmósfera. La IP utiliza un suelo “teórico” como filtro y como reactor biológico aerobio, actuando sobre la carga contaminante mediante dos mecanismos: la filtración superficial y la oxidación biológica. Una parte importante del sistema son los sistemas de alimentación, que han de permitir un reparto uniforme del agua a tratar en toda la superficie de infiltración, estableciendo ciclos de reposo y alimentación. Trabajando en condiciones adecuadas el sistema proporciona un efluente de calidad con importantes reducciones de materia orgánica y nitrificación casi total, presentando el requerimiento de una decantación primaria muy eficaz ya que es muy sensible a la presencia de sólidos que pueden afectar al proceso de filtración.

### **3.5.3. Filtros verdes**

Los filtros verdes son sistemas que prevén la aplicación del agua residual sobre un terreno (con pendiente o no) y con vegetación (cultivada o natural, con o sin mantenimiento) para conseguir el grado de depuración necesario con el crecimiento de la vegetación existente. El tratamiento se consigue con la acción combinada de los microorganismos, la vegetación y el suelo, mediante mecanismos físicos, químicos y biológicos. El agua aplicada puede ser eliminada por evotranspiración, o por la percolación vertical/horizontal sobre el terreno.

Como ventaja presenta una excelente integración paisajística, facilidad de explotación y costes de mantenimiento bajos, con la posibilidad de obtener un rendimiento económico de la vegetación

(normalmente arbórea), aunque hay que tener en cuenta las condiciones del medio receptor, ya que puede producir la contaminación de capas freáticas o saturaciones del suelo.

#### **3.5.4. Humedales construidos**

Los humedales construidos (wetlands) son sistemas artificiales diseñados y construidos para reproducir en un ambiente más controlable los procesos naturales de autodepuración que se producen en los humedales naturales. Aunque el flujo puede ser libre, hay que destacar aquellos en los que el agua circula de manera subterránea a través de un medio poroso y de soporte (grava o arena). Estos sistemas se clasifican según el sentido de circulación del agua pudiendo distinguirse dos tipos de diseños: los de flujo vertical (FSSV) en los que el agua se aplica inundando la superficie para ir drenando gradualmente a través del lecho; o de flujo horizontal (FSSH) en los que la alimentación se lleva a cabo a través de un distribuidor y avanza lentamente por la parcela de forma horizontal con flujo de pistón hasta que llega a la zona de salida. En general, son sistemas que permiten una excelente integración en el medio, con la posibilidad de obtener un rendimiento satisfactorio de la eliminación de materia orgánica. Son sistemas, sin embargo, que deben tener unas condiciones de trabajo idóneas (no son recomendables para alturas superiores a los 700 metros o pendientes superiores al 5%) para que puedan reproducirse las condiciones ambientales que favorecen el tratamiento.

### **3.6 Tratamientos terciarios**

Lo tratamientos tienen como objetivo acondicionar el agua para una posterior reutilización. Esta reutilización, en España se encuentra regulada por el Real Decreto 1620/2007 que establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. En la actualidad, se reutilizan entre 400 y 450 hectómetros cúbicos sobre 3.400 hectómetros cúbicos de aguas depuradas. Con las actuaciones que pone en marcha el Ministerio de Medio Ambiente, esa cantidad se triplicará en el horizonte del año 2015, cuando se llegarán a reutilizar 1.200 hectómetros cúbicos.

El Real Decreto establece los mecanismos legales que permiten disponer del agua residual depurada como recurso alternativo,

impulsado a su vez planes de reutilización y de uso más eficiente del recurso hídrico. La norma define el concepto de reutilización, introduce la denominación de aguas regeneradas, determina los requisitos necesarios para llevar a cabo la actividad de utilización de aguas regeneradas, los procedimientos para obtener la concesión exigida en la Ley e incluye disposiciones relativas a los usos admitidos y exigencias de calidad precisas en cada caso. Además, recoge los criterios de calidad mínimos obligatorios exigibles para la utilización de las aguas regeneradas según los usos.

Las aguas regeneradas podrán utilizarse para usos urbanos, agrícolas, industriales, recreativos y ambientales. Por otro lado, se prohíben determinados usos que presentan riesgos para la salud humana y el medio ambiente. Así, se prohíbe la reutilización de aguas para el consumo humano –salvo declaración de catástrofe en las que la autoridad sanitaria especificará los niveles de calidad exigidos a dichas aguas y los usos–; para los usos propios de la industria alimentaria; para uso en instalaciones hospitalarias y otros usos similares; para el cultivo de moluscos filtradores en acuicultura; para el uso recreativo como agua de baño; para el uso en torres de refrigeración y condensadores evaporativos; para el uso en fuentes y laminas ornamentales en espacios públicos o interiores de edificios públicos, y para cualquier otro uso que la autoridad sanitaria considere riesgo para la salud de las personas o un perjuicio para el medio ambiente, cualquiera que sea el momento en el que se aprecie dicho riesgo o perjuicio.

## BIBLIOGRAFÍA

EPA (1999). *Small Wastewater Systems. Design, construction and operation*. US Army Corp of Engineers. Washington DC, USA.

Metcalf and Eddy Inc., (2003). *Wastewater engineering, treatment and reuse*. 4th ed. McGraw-Hill Publishing Co., New York.

Poch, M. (1999). *Las calidades del agua*. Rubes Editorial. Barcelona.

Qasim, S.R. (1999) *Wastewater Treatment Plants. Planning, design, and Operation*. Technomic Publishing Co., Pennsylvania.

Ramalho, R. S. (1991). *Tratamiento de Aguas Residuales*. Barcelona: Ed. Reverté.

Seoáñez, M. (1999). *Aguas residuales: tratamiento por humedales artificiales. Fundamentos científicos. Tecnologías. Diseño*. Colección Ingeniería del Medio Ambiente. Ed. Mundi-Prensa. Madrid.

WPCF (1990). *Natural Systems For Wastewater Treatment. Manual of practice 11*. WPCF Alexandria. USA.





# 5. El problema de la gestión de lodos en EDARs

**Miguel A. Montes-Morán, J. Ángel Menéndez**  
Instituto Nacional del Carbón, CSIC.

# 1. LODOS PROCEDENTES DE ESTACIONES DE DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES (EDARs)

## 1.1. Introducción

La gestión de los lodos de EDAR es uno de los problemas ambientales más complejos asociados al tratamiento de las aguas residuales. La problemática fundamental relacionada con los lodos de depuradora tiene su origen en que, en la mayoría de los casos, constituyen un residuo que es necesario gestionar [1]. Esto lleva implícito la obligación de tratar los lodos procedentes de las EDARs, tratamiento que al menos en parte, está integrado hoy día en las propias instalaciones de depuración de aguas. Se dan, entonces, situaciones en las que el coste operacional y/o de inversión del tratamiento de los lodos supera a los asociados más directamente con el tratamiento del agua residual. Existen también ejemplos en los que la gestión de los lodos que se generan en las EDARs llega a ser el factor limitante del propio tratamiento del agua residual, de tal manera que la depuración de las aguas puede verse incluso interrumpida debido a eventos que impidan a la EDAR gestionar sus lodos adecuadamente.



Figura 1. Ámbitos desde los que se puede abordar el problema de los lodos EDAR.

La problemática asociada a un residuo antropogénico se suele describir desde diversos ámbitos que, a su vez, se encuentran interrelacionados (Figura 1). Por una parte, estarían los aspectos socio-políticos que llevan a tomar conciencia de que los lodos de EDARs son un residuo. Los lodos constituyen un problema en las sociedades altamente industrializadas, que son las que generan la necesidad del tratamiento de sus aguas residuales. Resulta de algún modo paradójico que el intento de dicha sociedad industrializada por mejorar su relación con el medio ambiente a través de la depuración de las aguas que ella contamina, termine generando

un nuevo problema en forma de lodos. La paradoja, obviamente, deja de ser tal cuando se toma conciencia de que el proceso de depuración no es, ni mucho menos, perfecto y que en los lodos se concentran sustancias responsables de las características ofensivas (olores), patógenas y tóxicas que proceden del agua residual a tratar. Resulta también evidente que los lodos son un problema desde el momento en que la sociedad industrializada decide adoptar políticas de desarrollo sostenible, es decir, desde el momento en que ve su subsistencia amenazada por el uso indiscriminado de los recursos naturales.

La adopción de una determinada política ambiental se ve reflejada en la legislación correspondiente, que se encarga de establecer qué tipo de actuaciones destinadas a solventar la problemática que suponen los lodos se enmarcan dentro de la ley o constituyen un delito. La mayor parte de la legislación relacionada con los residuos que se generan en las sociedades industrializadas establece criterios de concentración de un determinado contaminante. En este sentido, los lodos son un problema por antonomasia puesto que, de acuerdo a lo que se menciona más arriba, concentran elementos tóxicos que se encuentran en el agua residual de donde proceden. La tan socorrida receta de evitar la penalización (“El que contamina, paga”) a través de la dilución del residuo que se genera parece, en el caso de los lodos, muy difícil de adoptar. La legislación es un aspecto muy localizado, no ya sólo diferenciando países industrializados frente a los que no lo son, sino que dentro de algunos de los denominados estados occidentales se aceptan soluciones para la gestión de lodos que en otros están restringidas (e incluso prohibidas). Las leyes no sólo cambian en función de la situación geográfica, sino también en el tiempo: prácticas que hace 40 años eran comunes, están hoy día prohibidas. Finalmente, las normativas que se han venido implementando a lo largo de los años a la hora de legislar la problemática de los lodos, no sólo dependen de la calidad de los mismos, sino que se ven influenciadas por el desarrollo de normativas que afectan a la calidad de las aguas depuradas o de los suelos [2].

La sensibilidad socio-política, traducida en la legislación correspondiente, acaba conformando la serie de actuaciones que se conocen como gestión del residuo (los lodos, en este caso).

Una característica de toda gestión, que termina condicionando la legislación e incluso la mencionada sensibilidad, es la viabilidad. Esto es fácil de entender, puesto que el coste final del proceso termina repercutiéndose en la sociedad a través de los impuestos correspondientes. La gestión de lodos presenta peculiaridades frente a la de otros residuos. Por ejemplo, el transporte de lodos siempre es un problema por los elevados contenidos de agua que suelen contener, y dado que la depuradora suele asumir al menos parte de la gestión de los lodos, dicha gestión termina condicionando la localización de algunas EDAR. Por otra parte, y a pesar de la idiosincrasia particular de la gestión de lodos, suele ser habitual que se lleve a cabo una co-gestión de los mismos con otro tipo de residuos (por ejemplo, los residuos sólidos urbanos o RSU).

## 1.2. Definiciones y conceptos básicos

Los contaminantes del agua, así como los productos de proceso que se forman durante su tratamiento, separados mediante sedimentación o flotación conforman suspensiones que se denominan lodos, fangos o, también, biosólidos. Son, en volumen, el subproducto generado más importante en el tratamiento de aguas residuales. Se encuentran en forma de una suspensión muy diluida, la cual, generalmente, contiene entre un 0.5-5 % de materia seca, en función del tipo de proceso empleado en el tratamiento de las aguas residuales. Los sólidos presentes en los lodos de depuradora son tanto de naturaleza orgánica (p.ej., restos de microorganismos), como inorgánica (p.ej., sílice).

La gestión de cualquier residuo, y los lodos lo son, exige una caracterización de las propiedades del mismo que resulten decisivas a la hora de seleccionar su tratamiento más adecuado. Las características de los lodos que habitualmente son relevantes para el mencionado fin se pueden agrupar en dos aspectos: aquellos que describen la naturaleza físico-química del lodo y los que están relacionados con las propiedades fluidodinámicas del mismo. Entre las propiedades que ayudan a describir la naturaleza del lodo se encuentran las siguientes:

- Sólidos en suspensión
- Pérdidas por calentamiento en aire:
  - 105 °C: materia seca (MS) (sólidos en suspensión + materia soluble)
  - 185 °C: agua de cristalización asociada a especies inorgánicas, aceites
  - 250 °C: celulosa
  - 550 °C: volátiles (frecuentemente equivale a la materia orgánica, MO)
  - 900 °C: carbonatos
- Análisis elemental, incluyendo la determinación de P y K y de metales.
- Alcalinidad
- Ácidos grasos volátiles
- Grasas
- Salinidad, cloruros
- Contenido en fibras
- Agentes patógenos
- Presencia de compuestos tóxicos (PCBs, HAPs)

En cuanto a la caracterización del lodo como un fluido, a continuación se mencionan algunas de las propiedades más relevantes:

- Viscosidad aparente
- Penetrabilidad
- Consistencia
- Granulometría
- Capacidad de deshidratación

Para la determinación de estas propiedades existen ensayos específicos, la mayoría de los cuales se encuentran estandarizados. A modo de ejemplo, en la Figura 2 se muestra el resultado obtenido en un ensayo para la determinación de la pérdida por calentamiento en aire de un lodo de EDAR.

A partir de las características de los lodos, éstos se suelen clasificar atendiendo a dos tipos de propiedades fundamentales (Figura 3): naturaleza orgánica/mineral y naturaleza hidrofílica/hidrofóbica [3]. La combinación de ambas naturalezas permite elaborar una clasificación en la que se encuadran la mayor parte de lodos (Tabla 1).

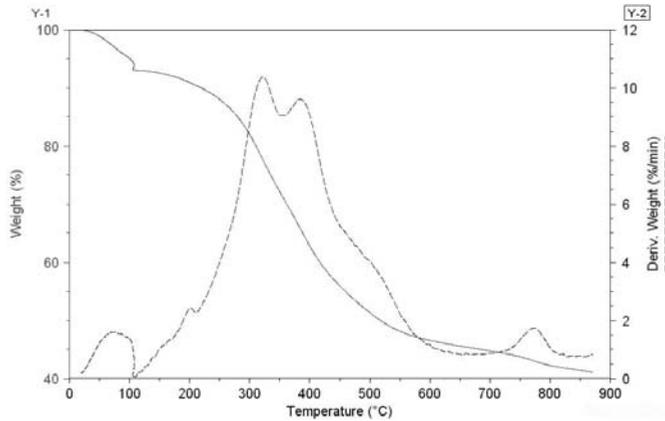


Figura 2. Perfiles del análisis TG y DTG en aire de un lodo de EDAR.

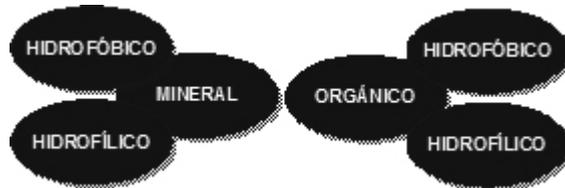


Figura 3. Posible clasificación de los lodos EDAR atendiendo a dos características fundamentales.

Tabla 1. Tipos de lodos (adaptada de [3])

LODO	ORIGEN	COMPOSICIÓN
ORGÁNICO HIDROFÍLICO	EDAR urbana EDAR agro-alimentaria EDAR textil, petroquímica	MO / MS 40-90% Pueden contener Fe, Al
MINERAL HIDROFÓBICO	EDAR acería	Óxidos, cenizas, partículas densas
MINERAL HIDROFÍLICO	ETAP	Hidróxidos de Fe, Al, Arcilla, Arena
ACEITOSO HIDROFÓBICO	Agua acerías	Aceites minerales, Partículas densas + aceite
ACEITOSO HIDROFÍLICO	Agua refinerías Talleres mecánicos	Emulsiones (aceite-agua), hidróxidos floculados
FIBROSO	EDAR papelera	Celulosa 20-90%, minerales (caolín, carbonatos) 10-80%, lodo biológico 10-20%

### 1.3. Legislación

Como se ha mencionado en la Introducción, este punto constituye uno de los aspectos claves a la hora de abordar la problemática de los lodos EDAR. La normativa o legislación correspondiente es la que finalmente condiciona la gestión adecuada del residuo, es decir, la que establece qué es lo que hay que hacer con los lodos para minimizar el impacto ambiental que suponen. A partir de esas pautas, ha sido necesario desarrollar nuevas tecnologías, o modificar las ya existentes para llevar a cabo el tratamiento de los lodos de una manera eficiente.

En general, la legislación en lo que concierne a los lodos de depuradora sigue uno de los dos enfoques siguientes. O bien se considera el lodo como un residuo, o bien como un producto. En el entorno europeo, la legislación que regula la gestión de lodos tiende a tratar los mismos como un residuo (inerte, no peligroso o peligroso), sin que por ello se excluya el aprovechamiento del mismo en el mayor número de aplicaciones posibles. Las directivas 75/442/CEE, 91/156/CEE, 91/689/CEE y 2006/12/CE y el reglamento (CE) 1013/2006 plasman la estrategia europea de gestión de residuos. Como líneas básicas de actuación se definen:

- La prevención en la generación de residuos
- El fomento del reciclado y la reutilización
- La optimización y mayor control de la eliminación definitiva
- La reducción de los traslados de los residuos
- La innovación y mejora en los instrumentos de gestión de residuos (económicos, reglamentarios, informativos y estadísticos, de planeamiento, vigilancia y control, etc.)

A partir de estas directivas, se elabora en 1998 el correspondiente Plan Nacional de Residuos de España (Ley 10/98). Se establecen así tres posibles destinos finales para los lodos de depuradora:

- Utilización en agricultura y enmienda de suelos
- Aprovechamiento energético, incluyendo la incineración
- Vertedero

Antes de mencionar algunos aspectos básicos de las normativas asociadas a estos destinos, es necesario plantearse la posibilidad, fundamental en la estrategia europea de gestión de residuos, de minimizar los lodos en origen. Esta posibilidad parece difícil si se tiene en cuenta el incremento en el número de EDARs que la normativa europea establece, de acuerdo con las recomendaciones de las Directivas 91/271/CEE y 2000/60/CE sobre la necesidad de saneamiento de las aguas residuales de poblaciones con cada vez menor número de habitantes y sobre la calidad de las aguas depuradas, respectivamente. Ambas directivas suponen, en la práctica, un incremento del volumen de lodos generados. Por otra parte, siempre que se contemple la posibilidad de minimización de los lodos hay que pensar en incidir, directamente, en el proceso de depuración de las aguas.

La posibilidad de utilizar los lodos en agricultura dio lugar a una de las primeras directivas específicas que sobre lodos se elaboró en el marco europeo. Dicha Directiva 86/278/CEE y el real decreto que se elaboró en España para su adecuación a las características particulares de este país (RD 1310/1990), establece la clasificación de los lodos en tres grupos: lodos de EDAR urbanas, lodos de fosas sépticas y otros lodos. En la directiva se establecen las características que deben cumplir para que puedan ser utilizados en agricultura, prestándose especial atención a los contenidos máximos en metales pesados admisibles. Asimismo se describen el tipo de usos agrícolas en los que se pueden emplear los lodos y la adecuación para uno u otro uso de lodos que pueden estar tratados o no.

Esta directiva se encuentra actualmente en revisión dentro de una nueva estrategia temática de protección del suelo en la Unión Europea. En España esa estrategia está recogida en la nueva Ley de Fertilizantes. Algunos de los aspectos claves que se pretenden incluir en esta revisión son la adopción de medidas de prevención contra la contaminación en origen. Se pretende que el 70% de los lodos se reciclen a 20 años vista, eso sí, bajando el contenido en metales pesados e introduciendo límites de concentración de contaminantes orgánicos. Se recoge, además, una inquietud que venía siendo abordada de facto por algunos de los estados miembros, que no es más que la posibilidad de

que dichos estados establezcan condiciones más restrictivas de acuerdo con las características de sus suelos. Asimismo, la revisión de la Directiva 86/278/CEE se hace eco de la necesidad de la normalización de los métodos analíticos a nivel europeo para la caracterización de lodos. Como consecuencia de la adopción de esta nueva estrategia, la nueva directiva va a proporcionar una serie de parámetros que permitirán definir los lodos que se pueden considerar de uso agrícola, considerándose el resto como residuos peligrosos. Se pretende ampliar el ámbito de aplicación de lodos al ámbito no agrícola (recuperación y enmienda de suelos), a la vez que se prohibirá su uso en bosques naturales. Se incidirá, además, en priorizar la proximidad a la hora de su utilización. Finalmente, se hará distinción entre tratamientos convencionales y avanzados de los lodos de EDAR.

En lo que respecta al aprovechamiento energético de los lodos, la única directiva que hace referencia a los mismos es la 2000/76/CE, y su correspondiente real decreto español RD 653/2003. Se trata de legislación que regula la incineración y co-incineración de residuos que, estrictamente, puede verse más como una solución final a los lodos que como una recuperación de la energía que puede recuperarse de los mismos. La directiva mencionada establece qué tipo de residuos pueden incinerarse y los lodos de EDAR son uno de ellos. La atención fundamental de la legislación de incineradoras se centra en el control de emisiones y residuos que se generan durante el proceso. Además, se requiere un control estricto de las características de lo que se va a incinerar, con especial atención a los residuos peligrosos.

Finalmente, la opción de utilizar vertederos como solución para los lodos y, en general, residuos se ve legislada en la Directiva 1999/31/CE y el RD 1481/2001 español. Se trata de la opción menos recomendable que, aún así, se permite por motivos fundamentalmente económicos. Se establece en la legislación la necesidad de diferenciar entre vertederos para residuos peligrosos, no peligrosos e inertes. Se define qué residuos se pueden llevar a estos vertederos, entre los que se incluye, por las características exigidas, algunos lodos (no todos). Además de la necesidad de elaborar un proyecto que prevea la vida completa de un vertedero, incluyendo la clausura y post-clausura del mismo, en la directiva

Europea se hace mención especial a la necesidad de controlar en los mismos tanto las emisiones como las aguas y lixiviados.

## 2. TRATAMIENTO DE LOS LODOS EDAR

Los lodos de EDAR se recogen, fundamentalmente, en los procesos que constituyen el tratamiento primario y secundario de las aguas residuales. Los lodos procedentes de ambos tratamientos pueden o no tratarse separadamente.

De acuerdo con lo que se ha discutido en el punto anterior, la mayor parte de los lodos que se generan en EDARs es necesario tratarla para que, de acuerdo con la legislación vigente, cumpla una serie de requisitos antes de su utilización o disposición final. En este sentido, los distintos procesos que están implementados en EDARs o en plantas específicas de tratamiento de lodos se pueden agrupar dentro de dos grandes clases, de acuerdo con el objetivo a perseguir [4,5]:

- Tratamientos para la reducción de agua
- Tratamientos para la estabilización de la materia orgánica (MO)

El primer tipo de tratamientos incide en uno de los problemas más importantes a la hora de gestionar los lodos de manera eficiente: su transporte. Se requiere la reducción de agua para cualquiera de las tres soluciones que a día de hoy se plantean para los lodos de EDAR, es decir, su aplicación en agricultura, la valorización energética (incineración) y la disposición en vertedero. Por otra parte, se precisa la estabilización de la materia orgánica siempre que el lodo necesite ser almacenado y/o puesto en contacto con el ambiente, es decir, en su utilización como fertilizante en agricultura o su depósito en vertederos.

### 2.1. Tratamientos para la reducción del agua de los lodos

Los lodos son partículas sólidas en una suspensión acuosa. Por la naturaleza de este tipo de partículas, el agua se encuentra asociada a las mismas a distintos niveles. En la Figura 4 se representan esquemáticamente estos distintos niveles de asociación. La

intensidad en el color pretende dar una indicación de la facilidad de eliminación durante un tratamiento convencional de reducción de agua (más difícil de eliminar cuanto más oscuro).

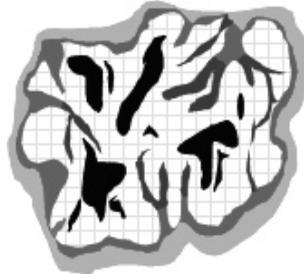


Figura 4. Esquema del agua asociada a una partícula sólida en suspensión (lodo).

En función del porcentaje de agua que esté constituyendo el lodo, éste se comporta de manera diferente. La Figura 5 es un esquema donde se muestran las tres zonas de comportamiento diferenciado a medida que un lodo se va deshidratando. Dicho comportamiento condiciona de manera determinante la tecnología que es necesario aplicar para la eliminación progresiva del agua presente en la suspensión [4].

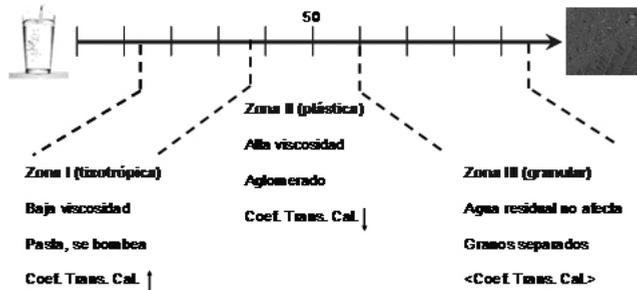


Figura 5. Comportamiento del lodo en función del % de agua.

Los principales procesos para la eliminación de agua de los lodos son:

- Espesamiento
- Deshidratación o secado mecánico
- Secado térmico

En la Figura 6 se detalla el nivel de secado de los lodos que se pueden alcanzar con estos tratamientos [4]. Debe tenerse en cuenta que el

agua que se separa de los lodos mediante todos estos procesos es necesario, normalmente, volverla a depurar. En ocasiones, las características (pH, concentración de contaminantes) de las aguas de retorno pueden dificultar el propio proceso de depuración de la EDAR.



Figura 6. Nivel de secado que se alcanza con los diversos procesos de eliminación de agua de los lodos.

### Acondicionamiento

Antes de describir someramente las tecnologías principales para la deshidratación de lodos, debe mencionarse que, para obtener resultados óptimos, es necesario, muchas veces, llevar a cabo anteriormente el denominado acondicionamiento de los lodos. El propósito de este acondicionamiento no es más que el de facilitar la deshidratación de los lodos aumentando el tamaño medio de los coloides en suspensión. La formación de estos coloides está condicionada por el agua electrostática y superficial presente en las partículas sólidas en suspensión (Figura 4). La importancia del tamaño de los mismos es crucial en procesos de deshidratación. A modo de ejemplo, en la Tabla 2 se recogen los tiempos de sedimentación de partículas de distintos tamaños.

Tabla 2. Tiempos de sedimentación en función del tamaño medio de partícula

	TAMAÑO ( $\mu\text{m}$ )	t SEDIMENTACIÓN ( $\text{m}^{-1}$ agua)
ARENA FINA	$10^2$	2 h
PROTOZOOS	10	20 h
ARCILLA	1	2 días
BACTERIAS	1	20 días
COLOIDE	$10^{-2}$	20 años

Existen dos tipos fundamentales de procesos de acondicionamiento: físico y químico. El acondicionamiento químico se basa en la adición de coagulantes o floculantes que rompan las repulsiones electrostáticas entre los coloides y aumenten el tamaño de los mismos. Los coagulantes o floculantes son compuestos inorgánicos (sales de cationes polivalentes como el  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  o el  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ;  $\text{CaO}$ ) u orgánicos (polielectrolitos sintéticos catiónicos o aniónicos). Aunque la adición de este tipo de compuestos facilita la deshidratación del lodo, estos compuestos pasan a formar parte del mismo, con lo que la cantidad final de lodo aumentaría. Esto determina el rango óptimo de porcentaje de utilización de coagulantes o floculantes que, dependiendo de la especie química, varía entre el 5% hasta el 30% en el caso de  $\text{CaO}$ . Por otra parte, el acondicionamiento físico se consigue mediante un tratamiento térmico (180-200 °C) de corta duración (30-60 min), lográndose un efecto combinado de floculación, disolución y precipitación de las distintas partículas sólidas que constituyen el lodo. Este tipo de acondicionamiento físico sólo se lleva a cabo en EDARs de tamaño considerable.

### **Espesamiento**

El espesamiento de los lodos se trata, normalmente, de una etapa inevitable en su tratamiento. Se lleva a cabo en tanques de grandes dimensiones (espesadores) en los que el porcentaje de agua de los lodos entrantes (> 95 %) se reduce hasta el 90-85 %. Este tratamiento permite reducir la dimensión de los tratamientos posteriores.

Existen dos tipos de espesadores, los estáticos y los dinámicos. En los primeros el lodo se deja decantar por gravedad. El lodo espesado se extrae del fondo mediante bombas acopladas a un sumidero en el tanque de espesamiento. Estos tanques están equipados de unos rascadores que barren el fondo para facilitar la evacuación del lodo. El sobrenadante en estos tanques constituiría el agua de retorno del proceso. Por su parte, el espesamiento dinámico se basa en la flotación (Figura 7). En este caso, el lodo espesado se concentra en la parte superior del tanque de flotación, y es retirado del mismo mediante unas aspas que barren el sobrenadante.

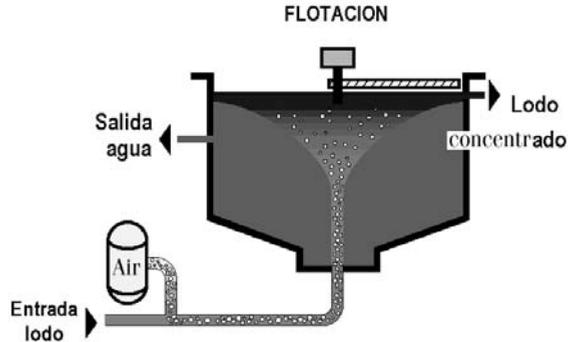


Figura 7. Esquema de un tanque de espesamiento de lodos por flotación.

Otra variante del espesamiento mecánico es el escurrido de los lodos mediante su paso por una superficie porosa (filtro) a una velocidad controlada. Se trata de una solución en EDARs de pequeño y mediano tamaño que no pueden asumir la construcción de espesadores estáticos o dinámicos que, para ser eficientes, necesitan dimensionarse adecuadamente (normalmente 15-20 m de diámetro).

### **Deshidratación**

Cuando se requiere alcanzar mayores grados de sequedad en los lodos (> 10 % de materia seca, Figura 6), es necesario llevar a cabo lo que se conoce como deshidratación de los lodos. Ésta se consigue, básicamente, mediante dos procesos:

- Filtración
- Centrifugación

La dos tecnologías de filtración de lodos más importantes son la utilización de filtros banda o filtros prensa. Otro tipo de filtros que se pueden aplicar son los filtros de membrana y la filtración a vacío, aunque son alternativas mucho menos comunes. La filtración en un sistema de bandas se basa en hacer circular un lodo escurrido entre dos cintas que presionan gradualmente el lodo. Posteriormente, el sistema cinta-lodo-cinta se hace discurrir de modo ajustado alrededor de tambores perforados y rodamientos que pensionan las cintas, consiguiendo que parte del agua sea eliminada de manea

eficiente. Los filtros prensa, por su parte, consisten en paneles de tela que delimitan las denominadas cámaras de filtración, cerradas excepto por un hueco central que conecta una cámara con la siguiente. Este hueco sirve para introducir el lodo a las cámaras sucesivas que, posteriormente, se someten a presión elevada mediante un sistema hidráulico. Una vez alcanzado el grado de sequedad, que vendrá determinado, entre otras variables, por la compresibilidad del lodo, la presión ejercida y el tamaño de malla de los filtros, se libera la presión ejercida y se descarga el lodo deshidratado separando los filtros que delimitan cada cámara de filtración.

La otra técnica de deshidratación ampliamente extendida es la centrifugación, basada en la separación de la fase líquida y sólida por diferencia de densidades al aplicarle al lodo una fuerza centrífuga. El tipo de centrífugas que se pueden utilizar en la deshidratación de lodos permiten el tratamiento de los mismos en continuo, dentro de un decantador cilindro-cónico provisto de un eje horizontal. El diseño de las mismas se realiza según estrictos parámetros geométricos atendiendo a cuatro aspectos fundamentales: a) el flujo hidráulico (volumen de lodo por hora que puede admitir); b) el flujo másico; c) el contenido de sólidos en el sedimento; d) la capacidad de extracción (relación entre el % de masa seca del lodo al entrar y al salir).

### **Secado térmico**

Si es necesario alcanzar altos niveles de sequedad de los lodos, la opción tecnológica disponible es el secado térmico [6]. Se trata, obviamente, de una opción cara que se basa en la evaporación de parte del agua contenida en los lodos. Dicha evaporación puede conseguirse de varias maneras:

- Secado directo (por convección)
- Secado indirecto (por conducción)
- Secado mixto (empleando los dos anteriores)
- Secado por radiación (solar)

Otra posible clasificación de las tecnologías de secado térmico diferencia entre:

- Secado a alta temperatura (800 °C). Se lleva a cabo en hornos especiales y se facilita gracias a la autocombustión de los lodos
- Secado a temperaturas intermedias (120-150 °C), que se consigue quemando gas o fuel
- Secado a bajas temperaturas (80 °C), para lo que se requieren grandes espacios, p.ej., las denominadas eras de secado de lodos

Aparte del encarecimiento económico de este tipo de tecnología, otro factor que debe tenerse en cuenta a la hora de optar por estos tratamientos es la formación de atmósferas explosivas. A partir de un determinado grado de sequedad, los lodos se transforman en un sólido pulverulento que, al pasar a la atmósfera en grandes concentraciones, generan riesgo de explosión o incendios. Para ello es necesario evitar fugas de polvos para garantizar la no formación de nubes combustibles, así como impedir la aparición de fuentes de ignición. Muchas veces se requiere controlar la permanencia estable de una atmósfera inerte dentro del secador.

## **2.2. Tratamientos para la estabilización de la materia orgánica de los lodos**

La materia orgánica que está presente en los lodos procedentes de EDARs presenta dos problemas fundamentales que, como se mencionó anteriormente, afectan, sobre todo, al almacenaje de los mismos y/o su contacto con el ambiente. Por un lado, intrínsecamente ligados a los lodos están los problemas de olores que genera la descomposición de dicha materia orgánica. Por otra parte, esa materia orgánica puede contener o servir de caldo de cultivo a microorganismos patógenos que pongan en riesgo la salud pública. En este sentido, debe entenderse que no serviría con aislar los lodos del contacto con la población, puesto que los posibles riesgos podrían ser transmitidos por especies que se sientan atraídas por la presencia de materia orgánica (roedores, insectos), de difícil, si no imposible, control.

El proceso de “desactivación” de los riesgos que conlleva la presencia de materia orgánica en los lodos se denomina estabilización. Un lodo que necesite estabilizarse se denomina lodo

fresco, mientras que después de la estabilización el lodo pasaría a denominarse lodo digerido o lodo estabilizado.

Los tratamientos disponibles para la estabilización de lodos son aplicables a residuos que contengan una elevada carga orgánica (> 50 % de MO):

- Lodo primario de EDARs urbanas
- Lodo biológico de EDARs urbanas
- Lodos mixtos de EDARs urbanas
- Lodos de aireación extendida en EDARs urbanas

Los tratamientos de estabilización de lodos se pueden dividir en dos grandes familias [5]:

- La digestión (anaeróbica, aeróbica y el compostaje)
- Otros, que incluyen la estabilización química (adición de CaO), la térmica (pasteurización) y la oxidación en fase acuosa.

Entre los tratamientos de estabilización habría que incluir la destrucción completa de la MO mediante tratamientos térmicos a altas temperaturas.

En la Figura 8 se esquematiza el grado de estabilización conseguido mediante los diferentes tratamientos.

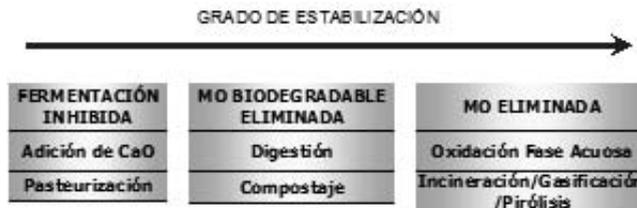


Figura 8. Grado de estabilización de la MO que se consigue mediante los distintos tratamientos.

## Digestión

El tratamiento más extendido para la estabilización de la MO en lodos de EDARs es la digestión, bien sea en condiciones anaeróbicas o aeróbicas. Ambas estabilizan lodos con elevados contenidos en

agua (<15 % de materia seca). La digestión anaerobia asegura la fermentación completa de la materia orgánica. Es un proceso que resulta eficiente en la eliminación de *salmonellae* y otros gérmenes, aunque no tanto para la eliminación de huevos de helmintos y virus. El 90 % de las plantas de digestión anaerobia para la estabilización de lodos los hace en condiciones mesófilas (35-40 °C en 16-25 días). La alternativa termófila (50-60°C) permite tiempos de tratamientos más cortos (8-12 días), a costa de un encarecimiento substancial del proceso. El proceso de digestión anaerobia se lleva a cabo en digestores de dimensiones considerables, cubiertos por estructuras adecuadas. En este proceso se produce biogás que se puede aprovechar, por ejemplo, para el secado térmico de los lodos. Por otra parte, este proceso de estabilización genera unas aguas de retorno que será necesario volver a tratar.

Cuando la digestión se lleva a cabo en condiciones aeróbicas se alcanzan % de MO eliminada mucho menores, con respecto a los obtenidos en condiciones anaeróbicas. El proceso depende de la eficiencia de la transferencia de oxígeno (aire) al medio (lodos). Este tipo de digestión también se puede llevar a cabo en condiciones mesófilas o termófilas. Las condiciones de esta última variante son muy similares a las del compostaje de lodos.

El compostaje es la fermentación aeróbica controlada de lodos para la obtención de compuestos húmicos y pre-húmicos estables. La diferencia fundamental con los tratamientos de digestión aeróbica es que en el caso del compostaje la estabilización de la MO se lleva a cabo en lodos deshidratados o secos. Para facilitar la transferencia de oxígeno al sistema se emplean soportes que aumentan la porosidad de los lodos. Se trata de un proceso exotérmico, en el que se pueden alcanzar temperaturas superiores a los 70 °C, que permiten la eliminación de los patógenos presentes en el residuo. El compostaje de lodos y, en general, residuos orgánicos es un tratamiento muy estudiado dado que persigue la obtención de un producto que se puede comercializar. Se puede llevar a cabo en diversas configuraciones: mesetas (estáticas o volteadas), en túneles y canales, e incluso aprovechando las eras de secado para efectuar el denominado rizocompostaje. Los problemas fundamentales a los que se enfrentan las plantas de compostaje de lodos se localizan a la hora de la recepción de los mismos (olores

y gases tóxicos). Desde el punto de vista de calidad del producto, el problema fundamental es la baja relación C/N que existe en la materia orgánica de los lodos, lo que provoca emisiones de  $\text{NH}_3$ .

### Otros procesos de estabilización de lodos

Cuando se trata de estabilizar lodos en EDARs de dimensiones pequeñas o medianas, la posibilidad de construir digestores se desecha por cuestiones de tamaño. En ese caso la estabilización química mediante la adición de  $\text{CaO}$  es una de las soluciones más adoptadas. La cal sirve para estabilizar tanto lodo deshidratado como sin deshidratar. Se trata de un tratamiento que permite la esterilización temporal del residuo (sobre todo eliminando bacterias que no sobreviven las condiciones de alcalinidad), aunque deja inalterada la cantidad de MO putrescible. Se trata de una solución barata cuyo problema fundamental es el almacenamiento adecuado de la cal para evitar su hidratación/carbonatación.

Los tratamientos térmicos, bien sea la pasteurización o tratamientos a mayores temperaturas, permiten la esterilización y la eliminación total de la MO, respectivamente. Este último sólo resulta rentable en grandes EDARs.

Otra posibilidad de eliminar la casi totalidad de MO es la oxidación en fase acuosa, cuyo principio se detalla en la Figura 9.

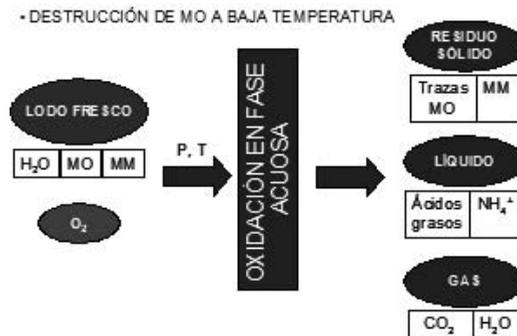


Figura 9. Esquema del principio básico de la oxidación en fase acuosa (MM es materia mineral).

### 3. DESTINO DE LOS LODOS EDAR

Hasta ahora se ha tratado la problemática diversa asociada a los lodos de depuradora. Este último punto pretende, de alguna manera, cuantificar el problema de la gestión de los lodos desde la realidad de su destino último. La Figura 10 recoge la cantidad de lodos que se han venido produciendo en España hasta 2005. El incremento es sostenido y similar de año en año, consecuencia, como se comentó más arriba, de la legislación que obliga a la depuración de las aguas residuales de núcleos urbanos de cada vez menor tamaño, así como de la mejora de la calidad del agua depurada. Según datos manejados por el Ministerio de Medio Ambiente español, para un núcleo urbano de 100.000 habitantes, se producen 138 m<sup>3</sup> de lodos al día, o, lo que es lo mismo, 5,5 toneladas de sólidos al día, resultado de la depuración de 132,5 toneladas de agua al día. Aún siendo cifras muy abultadas, estas estadísticas de generación de lodos están todavía muy por debajo de las correspondientes a otros residuos, como los residuos sólidos urbanos (Figura 11). La Figura 12, por su parte, sitúa a cada país de la antigua UE en términos de generación de lodos. Finalmente la Figura 13 establece el porcentaje de lodos relativo a su destino final.



Figura 10. Generación de lodos de EDAR en España [7].

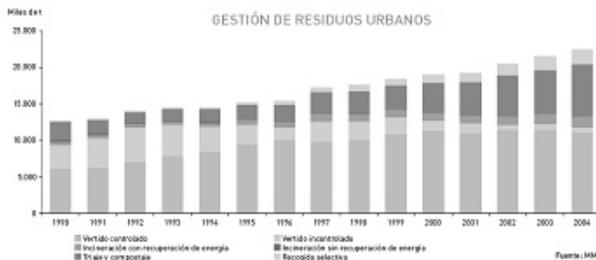


Figura 11. Generación (y destino final) de residuos sólidos urbanos en España [7].

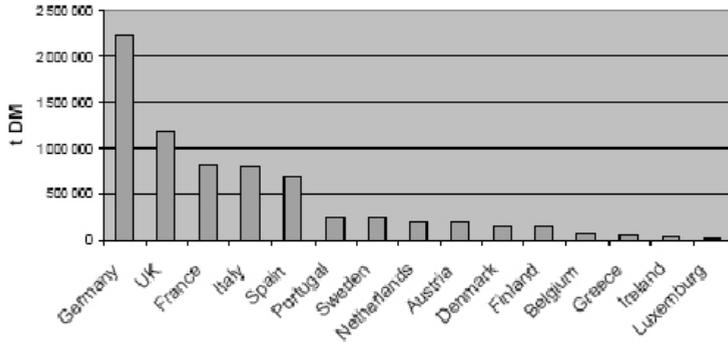


Figura 12. Generación de lodos en países de la antigua “Europa de los Quince” [8].



Figura 13. Destino final de los lodos producidos en España [7].

### 3.1. Aplicación de los lodos en agricultura / enmienda de suelos

Se trata, como aparece en la Figura 13, del destino final preferido en la gestión de lodos en España. El número de toneladas de materia seca destinados a la agricultura y enmienda de suelos crece de manera continuada.

El lodo, como fertilizante, aporta cantidades importantes de N, P y materia orgánica al suelo. Los tratamientos necesarios para adecuar el lodo para su utilización en agricultura ya han sido descritos, así como la legislación que establece la calidad que deben satisfacer los fangos de EDARs para poder aplicarse a cultivos. En la Tabla 3 se resumen algunos de los límites establecidos en algunos de los documentos de trabajo que se manejan para la elaboración

de la nueva Directiva Europea que reemplace a la 86/278/CEE. A estos límites hay que añadir la imposibilidad de utilizar los lodos que puedan contener patógenos (sin estabilizar) para cultivos a ras del suelo y hortalizas. Debe recordarse que la legislación europea permite endurecer estos límites a sus estados miembros. La posible repercusión que el empleo de lodos puede tener sobre la salud pública y la calidad del suelo ha llevado a países de nuestro entorno (Suiza, Países Bajos) a prohibir o minimizar la aplicación de lodos al suelo (entiéndase lodos que no hayan sido sometidos a compostaje).

*Tabla 3. Límites de contaminantes establecidos para la aplicabilidad de un lodo en agricultura [9]*

Compuestos Orgánicos	Límite (mg kg <sup>-1</sup> MS)	Metales	Límite (mg kg <sup>-1</sup> MS)
CHOA <sup>a</sup>	500	Cd	20-40
SAL <sup>b</sup>	2600	Cu	1000-1750
DEHP <sup>c</sup>	100	Ni	300-400
NPE <sup>d</sup>	50	Pb	750-1200
HAP <sup>e</sup>	6	Zn	2500-4000
PCB <sup>f</sup>	0.8	Hg	16-25
PCDD/F <sup>g</sup>	10 <sup>-4</sup>	Cr	1000

<sup>a</sup> *Compuestos halogenados orgánicos adsorbibles*; <sup>b</sup> *Sulfonatos alquilbencénicos lietales*; <sup>c</sup> *Ftalatos y Di-(2-etilhexil) ftalato*; <sup>d</sup> *Nonilfenoletoxilatos*; <sup>e</sup> *Hidrocarburos aromáticos policíclicos*; <sup>f</sup> *Políclorobencenos*; <sup>g</sup> *Políclorodibenzodioxinas y furanos*.

La utilización de los lodos en agricultura no sólo viene determinada por la calidad del mismo sino por criterios de agronomía, estacionalidad y competencia con otros fertilizantes. La agronomía establece los requerimientos de nutrientes de cada suelo. Suelos de regiones que sean ricos en materia orgánica no son adecuados para recibir lodos de depuradora. Otro criterio fundamental desde el punto de vista agronómico es la necesidad o no de aporte de fósforo al suelo.

La estacionalidad de este destino final de lodos es fácil de entender: los cultivos precisan de fertilizantes unas determinadas épocas al año. Una EDAR que pretenda destinar sus lodos a la agricultura debe contar con este contratiempo, con lo que se

genera el problema del almacenaje y logística. El compostaje de los lodos viene a solucionar este inconveniente, dado que, una vez compostado, el problema desaparece en gran parte.

La competencia de otros fertilizantes también dificulta el empleo de los lodos en agricultura. En la Tabla 4 se muestra el contenido en MO que aportan distintos residuos.

*Tabla 4. Contenido en materia orgánica de diferentes residuos y composts*

		<b>Contenido MO (% m.s.)</b>
<b>LODO EDAR URBANA</b>		
	Digestión aerobia	60-70
	Digestión anaerobia	40-50
	Pasteurización	< 40
	Adición de CaO	<40
	Compostaje	50-85
<b>COMPOST DE RSU</b>		40-60
<b>ESTIÉRCOL</b>		45-85

La competencia con otros fertilizantes no sólo viene determinada por la calidad de los lodos como tal, sino también por cuestiones de política. Es indudable que una aplicación masiva de los lodos que pretendiera reemplazar la utilización de, por ejemplo, estiércol generaría un problema serio al sector ganadero que no sabría dónde destinar este tipo de residuos.

Finalmente, en la utilización de lodos para la enmienda de suelos, ésta se centra, principalmente, en la restauración de canteras, mediante el aporte de la MO contenida en el lodo. Por otro lado, se pueden utilizar lodos ricos en CaO para la enmienda de suelos ácidos. En cualquier caso, la calidad de lodo exigida es más baja que los estándares requeridos para la aplicación del lodo en agricultura, no sólo en presencia de contaminantes, sino también en el nivel de deshidratación. Se exige, por ello, un control de los accesos de la zona en la que se ha realizado la enmienda, para evitar posibles perjuicios para la salud pública.

### 3.2. Valorización energética de lodos

En este apartado se describen algunas de las alternativas a la gestión de lodos por vía térmica la cuales generalmente tienen como objeto su valorización energética. Esta valorización energética puede llevarse a cabo de una forma directa, mediante la incineración o la combustión de los lodos, exclusivamente o mezclados con otros combustibles. Sin embargo, y dado que los poderes caloríficos que presentan los lodos de EDARs no son particularmente elevados (ver Tabla 5), en ocasiones se recurre a otros tratamientos térmicos encaminados a la obtención de gases y aceites combustibles con mayores poderes caloríficos que el que poseen los lodos.

Tabla 5. Poder calorífico de distintos tipos de residuos [10]

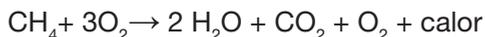
RESIDUOS	Poder calorífico (kJ kg <sup>-1</sup> )
Embalajes (plásticos, madera, papel)	10.000-15.000
Residuos industriales (goma, plástico, tela)	12.000-25.000
Manufacturas rechazadas (alfombras, accesorios coches)	12.000-25.000
Neumáticos, cintas transportadoras	≈ 25.000
Lodos húmedos de EDARs	1.000-3.000
Lodos secos de EDARs	≈ 12.000
Porción seca de residuos municipales	3.000-5.000
Residuos de fabricación de vehículos	≈ 15.000

#### Incineración

La incineración es la combustión completa de la materia orgánica hasta su conversión en cenizas, usada sobre todo en el tratamiento de residuos sólidos urbanos, pero también es usada en la gestión de lodos de EDARs.

Las reacciones de que tienen lugar en una combustión pueden ser:

(I) Completas. Generalmente se necesita un exceso de oxígeno y un buen contacto entre el combustible y el comburente. Un ejemplo para el caso del metano sería:



(II) Estequiométricas. Tienen lugar con la cantidad de oxígeno justa. No obstante esta es una condición necesaria pero no suficiente dado que la mezcla entre el combustible y el comburente ha de ser total y homogénea. Un ejemplo para el caso del metano sería:



(III) Incompletas. Se dan cuando los gases de combustión contienen compuestos parcialmente oxidados o inquemados, como por ejemplo CO, H<sub>2</sub>, partículas de carbón etc. Este tipo de combustiones puede tener lugar tanto con exceso como con defecto de aire. Un ejemplo para el caso del metano sería



En la incineración se suelen dar todas ellas a la vez dando lugar a los productos de la combustión que son: cenizas, gases, partículas y calor, que puede ser usado para generar energía eléctrica.

Para conseguir una incineración correcta de los lodos y una minimización de los gases contaminantes, se deben controlar (I) el tiempo de residencia de los lodos en contacto con el oxígeno dentro de la cámara de incineración (tiempo de retención), (II) la relación entre las cantidades de oxígeno y de residuos que se mezclan y (III) la temperatura. El control de estos tres parámetros es imprescindible para una correcta incineración, y además están relacionados, de modo que si variamos uno, tendremos que variar los otros en su justa medida para no perder la efectividad en la combustión.

Las principales ventajas de la incineración de lodos radican en la importante reducción de volumen de residuos (90 – 95%), la eliminación de contaminantes tóxicos y la posibilidad de recuperar energía. Entre sus inconvenientes cabe mencionar que se necesita un vertedero o tratamiento adecuado para el depósito de cenizas procedentes de la incineración y que se generan gases que deben ser tratados.

Lo normal es que los hornos admitan lodos con una humedad del 50%, sobre todo en el caso de los hornos de lecho fluidizado, con lo que se hace necesario el secado previo de los mismos hasta alcanzar dicha humedad.

Los sistemas utilizados en la incineración de lodos han ido evolucionando con el tiempo. Hasta los años 70 se producía una quema incontrolada de residuos, siendo en esta década cuando surgen las primeras incineradoras, o incineradoras de 1ª generación, consistentes en hornos crematorios sin tratamiento de gases. Las incineradoras de 2ª generación, con hornos primitivos sin aprovechamiento energético pero que incorporan un rudimentario tratamiento, fueron construidas entre los 70 y los 90. A partir de los 90 aparecen las incineradoras de 3ª generación, consistentes en hornos desarrollados de parrillas o en hornos rotatorios, con aprovechamiento energético y tratamiento de gases, pero sin un control de dioxinas (Directiva año 1989). A partir del 2000 aparecen las incineradoras de 4ª generación, con hornos muy desarrollados de parrillas, rotatorios o de lecho fluidizado, con aprovechamiento energético y tratamiento de gases muy desarrollado con control de dioxinas (Directiva año 2000)

En la siguiente figura se muestra un esquema correspondiente a una planta incineradora de 4ª generación.

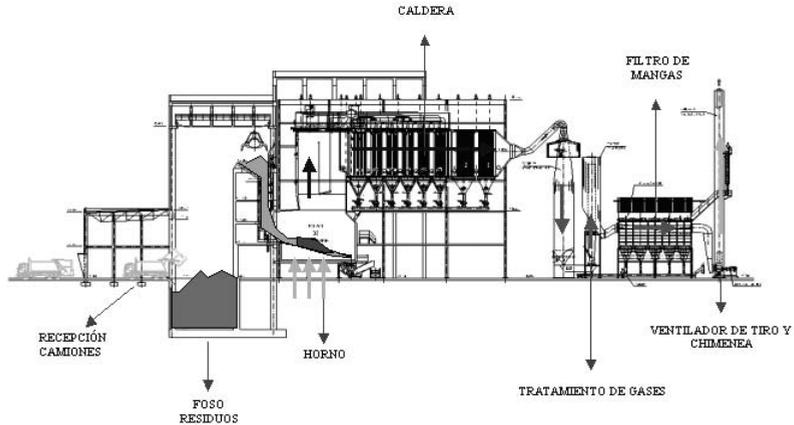


Figura 14. Esquema de una planta incineradora.

La mayoría de las incineradoras actuales usan un horno rotatorio o de lecho fluidizado, para producir una mezcla lo más homogénea posible, construido de material refractario, en el cual se queman los residuos a una temperatura comprendida entre 950 y 1.200 °C. El residuo que queda de la combustión se recoge por la parte inferior del horno, mientras que los gases generados son conducidos a una cámara secundaria de combustión. Esta cámara asegura una mezcla eficiente del aire de combustión con el combustible extra que en ocasiones se añade y también proporciona el tiempo de residencia necesario para homogeneizar el caudal de aire. En la cámara secundaria, que trabaja a unos 1.000 °C, los gases se terminan de quemar. El tiempo de residencia en esta cámara suele ser de unos 2 a 4 segundos. Los gases de salida además de poseer una temperatura baja, deben estar exentos de contaminantes. Para controlar la contaminación atmosférica, las plantas incineradoras suelen incluir diversos sistemas. Por ejemplo, la separación de partículas en suspensión puede llevarse a cabo mediante filtros de mangas o precipitadores electrostáticos. Para la eliminación de los NO<sub>x</sub> se utiliza la inyección de amoníaco en la propia zona de combustión, o bien un convertidor catalítico a la salida de los gases. Los óxidos de azufre pueden ser eliminados mediante una depuración seca o húmeda (por ejemplo, con lechada de cal). La inyección de carbón activado se usa para adsorber metales pesados. Por otro lado, las escorias procedentes de la combustión

caen desde el horno en una tolva de rechazos localizada debajo, para ser gestionadas junto con las cenizas formadas en la cámara de post combustión y las cenizas volantes procedentes del filtro de mangas o precipitador electrostático. En la actualidad estos sistemas de limpieza de gases suelen ser bastante eficaces, aunque incrementan considerablemente los costes de la gestión de lodos por incineración. A modo de ejemplo, la Tabla 6. se muestran datos correspondientes a las emisiones de algunas de las plantas incineradoras que operan en España. En general, las emisiones de estas plantas se encuentran muy por debajo del límite marcado por la normativa.

*Tabla 6. Datos oficiales de emisiones de las plantas incineradoras españolas publicados por aeversu año 2002 (Asociación Española de Valorización Energética de RSU - [www.aeversu.com](http://www.aeversu.com))*

Valor	Límite	Tirme	Tirmadrid	Remesa Melilla	Trm Mataró	Irsusa Girona	Sirusa Tarragona	Tersa Sant Adrià	Tersa Montcada
HCl (mg/Nm <sup>3</sup> )	50	2,6	11,7	29,4	13,6	15,6	5	30	4
Partículas (mg/Nm <sup>3</sup> )	30	5,1	7,0	4,9	4,99	3	6	10	7,5
CO (mg/Nm <sup>3</sup> )	100	6,25	11,5	<30	24,07	16	11	25	40
HF (mg/Nm <sup>3</sup> )	2	0,15	0,08	0,2	0,21	<0,1	0,02	<0,5	0,2
SO <sub>2</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	300	7,5	1,6	53,6	11,04	24,3	35	40	15
Pb+Cr+Cu+Mn (mg/Nm <sup>3</sup> )	5	0,06	<0,05	0,27	0,07	0,276	0,2	1	0,1
Ni+As (mg/Nm <sup>3</sup> )	1	0,02	<0,01	0,029	0,06	0,142	0,02	0,2	0,04
Cd+Hg (mg/Nm <sup>3</sup> )	0,2	0,013	0,002	0,2	0,01	0,012	0,004	0,1	0,02
COV (mg/Nm <sup>3</sup> )	20	5	3,6	<5	8	2,6	3	--	9
Dioxinas y furanos (ng/Nm <sup>3</sup> )	0,1	0,0034	0,04	0,03085	0,020	0,0185	0,001	--	0,03

*Nota: las plantas existentes están acogidas a la reglamentación de emisiones anterior a la actual (89/369/CEE).*

## Procesos de co-combustión

La co-combustión consiste en sustituir un porcentaje de un combustible convencional por lodos y se puede aplicar en hornos de diferentes procesos industriales como por ejemplo producción de cal, cemento, ladrillos, etc. La co-combustión en centrales térmicas es una tecnología que está siendo desarrollada fundamentalmente para biomasa, para la cual se ha demostrado en diversos países como Estados Unidos, Australia, Austria y, que se lleva a cabo a escala comercial en varios países europeos como el Reino Unido, Alemania, Finlandia o Suecia. Sin embargo en la co-utilización de lodos y carbón en centrales térmicas aún no se está llevando a cabo. La co-combustión de lodos y coque de petróleo en hornos de cemento es posiblemente el proceso industrial de mayor incidencia.

### *Uso de lodos en hornos de cemento*

Una de las vías más interesantes para la eliminación de lodos es su uso en hornos de cemento, denominados hornos de clínker, como sustituto parcial de los combustibles usados en este tipo de hornos, habitualmente coque de petróleo. Tanto en las incineradoras diseñadas para la destrucción de lodos como en los hornos de clínker se alcanzan elevadas temperaturas durante un determinado periodo de tiempo y existe una buena mezcla con el oxígeno. En la siguiente Tabla 7 se comparan las condiciones de operación típicas para ambas instalaciones [11]:

*Tabla 7. Condiciones de operación promedio de los hornos de clínker y las incineradoras*

	<b>Horno de cemento</b>	<b>Incineradora</b>
Temperatura máxima del gas	> 2200 °C	≈ 1500 °C
Temperatura máxima del sólido	≈ 1500 °C	≈ 750 °C
Tiempo de residencia del gas a T > 1100 °C	6-10 s	0-3 s
Tiempo de residencia del sólido a T > 1100 °C	20-30 min	2-20 min
Tipo de Flujo	contracorriente	paralelo

Desde el punto de vista de la destrucción, los hornos de cemento constituyen una tecnología particularmente atractiva para la quema conjunta de residuos peligrosos, ya que, como se ve en la tabla, funcionan normalmente a temperaturas y tiempo de permanencia superiores a los que facilitan los incineradores de residuos de alta eficacia. La zona de combustión proporciona un alto grado de mezcla y la turbulencia necesaria para la destrucción del residuo. La teoría básica de la combustión indica que el horno de cemento proporciona suficiente tiempo de reacción, concentración de oxígeno y temperatura para destruir todos los compuestos orgánicos presentes en el combustible con una gran eficiencia. Otra de las ventajas del horno de cemento es el hecho de que el gas circula en contracorriente al sólido desde que éste se introduce al sistema y debido a su carácter altamente alcalino esto produce que el gas reaccione más fácilmente con el sólido, mientras que en la incineradora es necesario añadir sistemas de lavado especiales de los gases de salida para poder eliminar los gases ácidos y demás subproductos de la combustión. Por otro lado, las cenizas o residuos secundarios obtenidos por los combustibles alternativos se incorporan en el clínker, mientras que en una incineradora hay que gestionarlos paralelamente. La quema conjunta de residuos con combustible convencional o la utilización como combustible del residuo bien en hornos de cemento u otras instalaciones industriales adecuadas, podría resultar más eficaz económicamente que el funcionamiento de instalaciones de incineración de residuos por separado, debido al ahorro de capital y coste de funcionamiento y al potencial para la recuperación directa de energía de los residuos combustibles [12].

### **Pirólisis**

Si bien la incineración de lodos es una alternativa interesante, como consecuencia de que se consiguen importantes reducciones de volumen, ésta presenta también una serie de inconvenientes, por ejemplo los elevados costes derivados del tratamiento de los efluentes gaseosos inherentes al proceso de incineración, principalmente  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ , y dioxinas. Por otro lado, la gestión del residuo sólido resultante plantea inconvenientes ya que contiene metales pesados fácilmente lixiviables, susceptibles de ser traspasados a las aguas subterráneas. También es necesario tener en cuenta que los lodos

presentan unos contenidos en humedad que oscilan entre el 60 y el 90%, por lo que se requiere gran cantidad de energía en el secado. Todo esto justifica el hecho de que se investiguen nuevos procesos de tratamiento de los fangos. Entre ellos, la pirólisis de lodos se destaca como una alternativa viable de evacuación, ya que consigue una estabilización del contenido orgánico del lodo; también presenta la ventaja de concentrar los metales pesados en el seno de una matriz carbonosa (residuo sólido carbonoso), lo que hace que sean más resistentes a la lixiviación que en el caso de las cenizas de incineración [13]. Además, la pirólisis se lleva a cabo en ausencia de oxígeno y a unas temperaturas no muy elevadas, por lo que se limitan las emisiones gaseosas contaminantes al medio y, sobre todo, se generan una serie de productos sólidos, líquidos y gaseosos con valor añadido.

La pirólisis de lodos es un proceso de tratamiento térmico en ausencia de oxígeno, entre 500 y 1000°C, que provoca la descomposición de la materia orgánica de los sólidos en tres fracciones: gas de pirólisis; aceite de pirólisis, con ácidos orgánicos y agua; y un residuo compuesto por material carbonizado (char).

Dado que la legislación en materia de emisiones gaseosas generadas tanto por industrias como por las plantas de tratamiento de residuos es cada vez más restrictiva, se hace necesario diseñar procesos que restrinjan los parámetros de emisión a estas exigencias. Existen varios métodos para eliminar las emisiones malolientes, como son la introducción de oxígeno en exceso, la adición de productos químicos, el sellado de las zonas donde se producen las emisiones, la modificación del olor y tratamiento y recogida de los gases, siendo una combinación de varios lo que suele constituir una unidad de control de emisiones. Entre ellos destaca el uso de carbón activo como adsorbente. Este método ha sido descrito como el más seguro y sencillo de todos los sistemas de control diseñados hasta el momento; sin embargo, la principal desventaja radica en el elevado coste del carbón activo. Varios estudios apuntan a que el residuo sólido resultante de la pirólisis de materiales carbonosos residuales puede usarse potencialmente para eliminar NO<sub>x</sub>, gases ácidos, i.e., H<sub>2</sub>S y otros compuestos volátiles de las corrientes gaseosas [14].

Por otro lado, la fracción líquida resultante de la pirólisis de residuos puede ser aprovechada como combustible, ya que el rendimiento oscila entre el 20 y el 36%; además, puede ser almacenada y transportada, no siendo necesario su uso en la propia planta. Existen varios estudios sobre la producción de “fuel-oil” a partir de residuos. Entre ellos destaca un proceso alemán, en el que mediante calentamiento en atmósfera inerte a 300 °C, durante 3 horas, se consigue convertir las proteínas y lípidos del lodo en aceite, y los hidratos de carbono pasan a formar parte del residuo sólido; los heteroátomos C-S, C-N, C-P, C-O se rompen, pero no así los enlaces C-C, dando lugar, por tanto, a una mezcla de hidrocarburos con composición y poder calorífico semejante al gas-oil; además este proceso es autosuficiente energéticamente si se parte de lodo seco [15]. Los aceites de pirólisis son mezclas complejas de cientos de compuestos orgánicos con diferentes funcionalidades. Estos compuestos se pueden agrupar en las siguientes familias: n-alcanos y 1-alquenos con un número de carbonos que oscila entre C10-C22; compuestos monoaromáticos como el benceno y derivados; fenol; hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP); compuestos nitrogenados aromáticos; compuestos nitrogenados derivados de parafinas; hidrocarburos oxigenados tales como aldehídos; ácidos carboxílicos (RCOOH); cetonas (RCOR') y ésteres (RCOOR'), donde R y R' representan largas cadenas alifáticas y derivados del colesteno. El poder calorífico superior de los aceites de pirólisis de lodos está en torno a 36000 kJ kg<sup>-1</sup> [16].

La pirólisis de fangos da lugar a una fracción gaseosa tanto mayor cuanto mayor es la temperatura final, y con unos rendimientos que oscilan entre el 40 y el 50%. Los componentes mayoritarios de la fracción gaseosa son CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y otros hidrocarburos ligeros. El poder calorífico superior de la fracción gaseosa puede ser del orden de 13.500 kJ m<sup>-3</sup>, si bien el valor del poder calorífico está directamente relacionado con la cantidad de hidrocarburos ligeros presentes en la mezcla gaseosa. Este valor es superior al poder calorífico de mezclas gaseosas combustibles, como el gas sintético de carbón o el gas de agua y ligeramente inferiores a otros como el gas de coquización.

Todos los trabajos mencionados anteriormente hacen referencia a la pirólisis de fangos en hornos de lecho fijo y fluidizado, utilizando

tecnologías convencionales. Sin embargo, actualmente se está estudiando, y en ocasiones aplicando, el empleo de la energía microondas en la pirólisis de materiales carbonosos como biomasa, carbón, aceite de pizarras bituminosas o residuos orgánicos. La pirólisis de lodos con energía microondas ofrece la ventaja, con respecto a una pirólisis convencional, de que es un tratamiento mucho más rápido, logrando secar y pirolizar el fango en una sola etapa y empleando tiempos muy cortos. Los fangos de depuradora son materiales con un factor de absorción de microondas pequeño, por lo que los tratamientos con energía microondas solo consiguen llevarlos a sequedad. Sin embargo, la pirólisis con este tipo de energía es posible si el material de partida se mezcla con un captador de microondas adecuado, como puede ser el propio residuo carbonoso que se obtiene en el proceso de pirólisis, que es un excelente captador de microondas. En lo que respecta a las fracciones obtenidas de la pirólisis de lodos en microondas se ha encontrado que la fracción gaseosa representa una mayor proporción que en el caso de una pirólisis con calentamiento convencional a temperatura similar y que está compuesta, de forma mayoritaria, por gas de síntesis, i.e.,  $\text{CO} + \text{H}_2$ , presentado muy bajos contenidos en  $\text{CO}_2$ , cosa que no sucede en la pirólisis convencional. Por otro lado, los aceites obtenidos, o fracción líquida después de separar el agua condensada, representa una fracción mínima de los productos de pirólisis y presenta contenidos menores en hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), que en el caso de la pirólisis convencional. Finalmente, y si se eleva la potencia de los microondas lo suficiente, puede obtenerse un residuo vitrificado y muy resistente a la lixiviación, que resulta además un excelente captador de microondas, por lo que parte de él puede ser realimentado en el proceso [16].

## **Gasificación**

La gasificación es un proceso por el cual un combustible sólido es transformado en un gas combustible, llamado gas de síntesis, mediante su oxidación parcial con oxígeno y/o vapor de agua. El gas de síntesis, compuesto principalmente por  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ , puede ser utilizado en distintos procesos. Así, se puede quemar directamente en turbinas de gas en un ciclo IGCC para producir electricidad y vapor, se puede utilizar para obtener hidrógeno, mediante una etapa

de reacción con vapor de agua (water gas shift) y otra de captura de  $\text{CO}_2$ , o bien usar para producir carburantes y otras sustancias químicas mediante un proceso de síntesis de Fisher-Tropsch. La gasificación se utiliza principalmente en el caso de la biomasa siendo la gasificación de lodos de depuradora mucho menos extendida hasta la fecha. No obstante es posible utilizar este tipo de tecnología y existen algunas compañías que comercializan equipos modulares para el secado y gasificación de lodos para depuradoras de relativamente pequeño tamaño donde no se produce una gran cantidad de lodos (500 kg/h de lodo con 20%-25% de humedad). Entre los distintos tipos de sistemas para llevar a cabo este tipo de procesos se encuentran los gasificadores de lecho fijo, de lecho fluidizado y de lecho en arrastre.

### Otros sistemas



Figura 15. Antorcha de plasma.

La *incineración con plasma* está siendo utilizada en la eliminación de diversos residuos, entre los que se encuentran los lodos de depuradora. El plasma se encuentra a temperaturas superiores a los tres mil grados, obtenidas a partir del calentamiento mediante un arco eléctrico. Al introducir cualquier tipo de residuo en un horno de plasma a altas temperaturas y energías, se consiguen destruir sus moléculas estables, desintegrando prácticamente el residuo original, convirtiéndolo en una masa vitrocerámica, de propiedades físico-químicas completamente diferentes a las iniciales. A diferencia de cualquier otro tratamiento térmico de residuos (incineración, gasificación, pirólisis, etc.) y debido a que no se trata de un proceso de combustión, sino de atomización de la materia, por lo que las emisiones de sustancias contaminantes

a la atmósfera son aproximadamente 10 veces menos que las incineradoras aunque los metales volátiles necesitan de un tratamiento adicional. El proceso da lugar, al menos en teoría, a un gas de síntesis compuesto mayoritariamente por  $H_2$  y  $CO$ , resultante de la materia orgánica procesada y a un sólido inerte completamente vitrificado. Un ejemplo de la aplicación de plasma para eliminar las cenizas procedentes de RSU se ha instalado en la ciudad japonesa de Hirosaki con una capacidad inicial de tratamiento de 40 t/día. Algunas de las especificaciones de este sistema son: gas del plasma:  $N_2$ , temperatura: 12.000 °C en el plasma y 2.000 °C en la superficie de la ceniza, consumo de energía: 800 a 1.000 kW h/ton de ceniza, reducción en volumen de la ceniza: casi 50 %, utilidad de la escoria: asfaltos.

*El reactor eléctrico de alta temperatura* somete a elevada temperatura los residuos (la pared del núcleo del reactor alcanza los 2.200 °C), obteniéndose compuestos orgánicos en estado elemental y cenizas como partículas vitrificadas. Las ventajas que presenta son similares a las del plasma. Este tipo de sistema está ideado para sólidos principalmente y suele ser necesario un pretratamiento de la alimentación para adecuar el tamaño de partícula de modo que atraviese unas mallas a la entrada. Cuando se trata de líquidos, se hace necesario mezclar con sólidos para lograr la alimentación necesaria.

*La combustión con sales fundidas* consiste en la inyección de los residuos, junto con aire, a una cámara que contiene un baño de sales fundidas ( $Na_2CO_3$ ,  $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_3PO_4$ ...) a unos 900 °C que destruye los residuos y retiene gases y partículas, esto conlleva su regeneración periódica. La MSO (Molten Salt Oxidation) tiene varias ventajas sobre las técnicas convencionales de incineración, (I) la gran masa termal de sal fundida proporciona estabilidad térmica y uniformidad en la temperatura. La MSO puede por lo tanto tolerar fluctuaciones rápidas en el proceso, (II) genera menos gas de escape que la incineración, puesto que no requiere combustible suplementario para sostener una llama, (III) los gases ácidos son neutralizados por las sales del álcali, eliminando la necesidad de un sistema adicional para realizar esta labor (IV) en muchos países, los permisos reguladores requeridos para construir y poner en funcionamiento un sistema de la MSO son más fáciles de obtener

que los de otras incineradoras porque no se considera como tales (los permisos de los incineradores son difíciles de obtener ya que la oposición pública puede ser fuerte).

En los *procesos en vidrio fundido* se utiliza un horno eléctrico que tiene una entrada que permite introducir residuos sólidos bastante voluminosos y residuos líquidos por inyección. El lecho de la cámara de combustión es de cristal fundido y lleva en su interior unos electrodos que elevan la temperatura hasta 1260 °C y las altas temperaturas destruyen cualquier componente orgánico. Los metales pesados se incorporan a la estructura del cristal que es, generalmente de un material relativamente fuerte (borosilicatos), y con una resistencia a la lixiviación mejor que la de las sales fundidas.

### 3.3. Vertederos

Este destino no es el más indicado y se restringe a situaciones en las que económicamente no resulte viable cualquier otra opción. En cualquier caso, los lodos que se admiten en vertederos tienen limitaciones estrictas en el porcentaje de humedad con el que llegan (< del 65%). Asimismo se incide en la necesidad de controlar tanto los patógenos como el % de MO que pueda causar problemas de olores. A todo esto hay que añadir los inconvenientes que los lodos suponen para la estabilidad mecánica de los vertederos.

## REFERENCIAS

- [1] Decreto nº 2000/532/CE, Mayo 2000.
- [2]. Ros A. Tesis Doctoral, Universitat de Girona, 2007.
- [3] *Water Treatment Handbook*, Volume 1. 7th English Ed., Rueil-Malmaison, Francia 2007; Degrémont-Suez: p 165-183.
- [4] *Water Treatment Handbook*, Volume 1. 7th English Ed., Rueil-Malmaison, Francia 2007; Degrémont-Suez: p 1279-1363.
- [5] *Water Treatment Handbook*, Volume 2. 7th English Ed., Rueil-Malmaison, Francia 2007; Degrémont-Suez: p 1181-1276.
- [6] Aguiló P. *El secado térmico. Una opción consolidada en el tratamiento de lodos*. Volumen de Ponencias de las III Jornadas Técnicas de Gestión de Sistemas de Saneamiento de Aguas Residuales. Barcelona 2007; Agencia Catalana del Agua: p 415-433.
- [7] Elorrieta Pérez de Diego JI, Rubio de Urquía J, de Esteban Curiel G (coords.). *Perfil Ambiental de España 2005*. Informe basado en indicadores. Madrid 2006; Centro de Publicaciones. Secretaría General Técnica. Ministerio de Medio Ambiente: Cap. 2.5
- [8] *Disposal and recycling routes for sewage sludge*. Luxembourg 2001; European Communities
- [9] Directiva 86/278/CEE.
- [10] Fernández-Tresguerres F. *Coprocesamiento térmico de lodos en hornos clinker*. Jornadas sobre Gestión de lodos de plantas de tratamiento de aguas, Universidad de Oviedo, 1999.
- [11] Tamas F.A. *Use of residues in cement industry: pros and cons*. Cement and concrete research 2002; 32: 1325-1330.
- [12] Galvez A. Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 2009.

- [13] Caballero J.A., Font R., Marcilla A., Conesa, J.A. *Characterization of sewage-sludges by primary and secondary pyrolysis*. J. Anal. Appl. Pyrol. 1997; 40: 433-450.
- [14] Jeyaseelan S., Qing, L.G. *Development of adsorbent/catalyst from municipal wastewater sludge*. Water Sci. Tech. 1996; 34: 499-505.
- [15] Piskorz J., Scott D.S., Westerberg I.B. *Flash pyrolysis of sewage-sludge*. Ind. Eng. Chem. Process Design Develop. 1986; 25: 265-270.
- [16] Inguanzo, M. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 2004. <http://hdl.handle.net/10261/4526>



# 6. Materiales carbonosos para el tratamiento de aguas contaminadas

**Carlos Moreno-Castilla**

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de  
Ciencias, Universidad de Granada.

## 1. INTRODUCCIÓN: TIPOS DE MATERIALES CARBONOSOS Y SU PREPARACIÓN

Los materiales carbonosos utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas son carbones activados (CA), fibras y telas de carbón activado (FCA y TCA). Estos materiales se usan como adsorbentes para eliminar los contaminantes disueltos en el agua debido a que son porosos y con un área superficial elevada. Además, la superficie se puede modificar introduciendo determinados grupos funcionales (ácidos carboxílicos, fenoles, quinonas, etc.) para aumentar la capacidad de adsorción. El tratamiento de las aguas contaminadas con CA se considera actualmente un método técnicamente viable, efectivo y económico [1,2]. En la actualidad también se está ensayando a escala de laboratorio el uso de nanotubos de carbono como adsorbentes de contaminantes en fase acuosa.

El uso de carbón activado, en la forma de madera carbonizada, se conoce aproximadamente desde el año 1500 AC, en que se empleaba para aplicaciones médicas. Posteriormente, Hipócrates (hacia el 400 AC) recomendaba que se filtrara el agua con carbón de madera para eliminar el mal sabor y olor y prevenir enfermedades. La decoloración de disoluciones de azúcar se llevó a cabo por primera vez de forma comercial en Inglaterra en 1811 usando un carbón de hueso. Sin embargo, en sentido estricto no es un carbón activado, ya que mayoritariamente está compuesto por fosfato cálcico y posee sólo una pequeña cantidad de carbono. El primer carbón activado usado para decolorar se produjo en 1909 (patente de Ostrelko) al calentar carbón de madera con vapor de agua y dióxido de carbono en hornos especiales.

En 1911 Norit comenzó a fabricar carbones activados al activar turba con vapor de agua. Posteriormente se patentó (1915) la activación química de serrín con  $ZnCl_2$  para obtener carbones activados. Desde esa fecha se ha incrementado enormemente la producción y consumo de CA. Así, la demanda de CA alcanzó la cifra de 1.200 millones de \$ en 2007, de los que entre el 50 y 60 % se consumió en Estados Unidos, la Unión Europea y Japón.

La evolución de la FCA y TCA va íntimamente relacionada con la de las fibras de carbón. Las primeras TCA se prepararon en 1966

a partir de telas de viscosa y de acetato. Posteriormente se han usando otros precursores como resinas de fenol-formaldehído (novolak) comercializadas desde 1976. Una resina fenólica, kynol, comercializada por Kuray Chemical, Co. (1980). El uso de poliacrilonitrilo (PAN) se inició en 1975. La utilización de breas como precursores es relativamente reciente, desde 1985. Debido al alto rendimiento de estos precursores, sus bajos precios y las altas prestaciones de las FCA obtenidas, se ha producido un incremento en el uso de breas para producir FCA.

Las materias primas usadas en la preparación de carbones activados son muy variadas incluyendo residuos lignocelulósicos como madera procedente de la poda, huesos y cáscaras de frutos, carbones minerales, breas, coques, etc. La selección debe hacerse siguiendo los siguientes criterios: que produzca un buen carbón activado, bajo coste y alta disponibilidad, bajo contenido en materia mineral y facilidad de carbonización. Los CA se pueden obtener por activación física o química de la materia prima usada.

Las principales diferencias entre los dos métodos son que la activación física implica un proceso en dos etapas generalmente a altas temperaturas y el rendimiento en CA obtenido es bajo. La activación química se lleva a cabo a temperaturas más bajas, después que la materia prima se ha impregnado con el agente activante, y el rendimiento es más alto. En el proceso de activación física la carbonización se realiza a aproximadamente 800°C en atmósfera inerte. Durante la carbonización se desprende materia volátil y alquitranes que dejan tras de si un residuo sólido con un mayor contenido en carbono que la materia prima original y con un retículo poroso rudimentario que se desarrollará después durante la activación mediante gasificación con dióxido de carbono o vapor de agua a temperaturas entre 800 y 1000°C.

La activación química se lleva a cabo fundamentalmente con materia prima de origen vegetal y ésta se impregna con una disolución de KOH,  $H_3PO_4$  o  $ZnCl_2$ . El material se seca y se piroliza entre 400 y 700°C. Durante la carbonización se produce la reacción de los compuestos de la materia prima con los agentes activantes que hacen desarrollar la porosidad.

Las FCA y TCA se obtienen de una forma similar a los CA, mediante activación generalmente física de FC y TC, las cuales se obtiene a partir de diferentes precursores como rayón, kynol, kevlar, aramida, breas, etc. Uno de los inconvenientes del uso de FCA-TCA en el tratamiento de aguas es que tienen un precio más elevado que los CA tradicionales. Sin embargo, en esta aplicación como veremos más adelante presentan ciertas ventajas frente a los CA.

## 2. ESTRUCTURA DE LOS CA Y FCA

Los CA y FCA son sólidos porosos formados por un esqueleto de átomos de carbono con cantidades variables de heteroátomos de O e H, aunque también puede haber pequeñas cantidades de N y S. Además los CA presentan cantidades variables de materia mineral, hasta el 20 % en algunos casos, la cual se expresa como contenido en cenizas. En este aspecto, las FCA suelen ser bastante puras. Los materiales lignocelulósicos suelen dar CAs con bajos contenidos en cenizas (1-3 %), mientras que los que proceden de materiales fósiles suele tener un contenido más alto.

Se puede distinguir entre estructura física y química de los materiales carbonosos. La estructura física viene determinada por la porosidad y área superficial y la química por los heteroátomos superficiales de oxígeno y nitrógeno, aunque son los primeros los más importantes por el mayor contenido de ellos que generalmente presentan los materiales de carbón.

### 2.1 Estructura física

Los CA presentan una distribución polimodal de poros interconectados entre si dando lugar a una estructura arborescente, en la que se distinguen los microporos (anchura < 2 nm), mesoporos (con anchura entre 2 y 50 nm) y macroporos con anchura mayor de 50 nm. El área superficial se desarrolla fundamentalmente en los microporos. Sin embargo, los meso y macroporos juegan un papel importante en los procesos de adsorción, ya que actúan como arterias de transporte para el paso de las moléculas de adsorbato desde la superficie externa hacia el interior de los microporos.

Los CA son carbones no grafitizables, es decir están formados por átomos de C con un ordenamiento en un retículo hexagonal bidimensional, como en el grafito pero sin ningún orden cristalográfico según el eje c, disponiéndose las láminas grafénicas de manera más o menos paralelas. La estructura propuesta por Oberlin para el CA consiste en láminas y bandas aromáticas a menudo dobladas y que se asemejan a una mezcla de virutas de madera y bolas de papel arrugado. Las aberturas variables entre las láminas que son del tamaño de las moléculas, constituyen los microporos.

La estructura porosa de las FCA es diferente a la de los CA. Así, las FCA están básicamente formadas por microporos que se distribuyen perpendicularmente al eje de la fibra. Por tanto, las moléculas de adsorbato son directamente accesibles a los microporos desde la superficie externa de la FCA, sin pasar por los meso y macroporos como en el caso de los CA.

La porosidad y área superficial de estos materiales puede estudiarse mediante diferentes técnicas experimentales, siendo la adsorción de gases y vapores, junto con la porosimetría de mercurio, las técnicas rutinarias generalmente usadas.

Para el tratamiento de las aguas contaminadas se utilizan tanto el carbón activado en polvo (CAP) con tamaño de unas 40  $\mu\text{m}$  como el carbón activado granular (CAG) con tamaño de partícula entre 0,6 y 4 mm. Las FCA se utilizan en forma de telas, fieltros y monolitos. Más adelante volveremos a ver la relación entre la forma de estos materiales y sus aplicaciones.

## 2.2 Estructura química

La química superficial de los materiales de carbón depende esencialmente de su contenido en heteroátomos, principalmente de su contenido en complejos superficiales de oxígeno. Los complejos superficiales de oxígeno se pueden estudiar cualitativa y cuantitativamente mediante diferentes técnicas como son: desorción a temperatura programada (TPD), infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), análisis elemental, valoraciones potenciométricas

y valoraciones con bases de distinta fortaleza (grupos ácidos) y con HCl (grupos básicos). De estos estudios se deduce que dependiendo del carbón, su historia y del tratamiento al que se le ha sometido, pueden existir distintos grupos funcionales de oxígeno de naturaleza ácida, básica y neutra. Los complejos superficiales de oxígeno determinan la carga de la superficie, su hidrofobicidad y la densidad electrónica de las capas grafénicas.

Así, cuando un material carbonoso se sumerge en agua desarrolla sobre su superficie una carga que proviene de la disociación de grupos funcionales superficiales o de la adsorción de iones de la disolución. Esta carga superficial depende del pH del medio y de las características de la superficie del carbón. La carga superficial negativa proviene de la disociación de grupos superficiales de carácter ácido, como los grupos carboxílicos y fenólicos. El origen de la carga superficial positiva (en carbones sin grupos nitrogenados) es más incierto, ya que puede provenir de grupos de oxígeno de carácter básico, como las pironas o cromenos, o de la existencia de regiones ricas en electrones  $\pi$  dentro de las capas grafénicas que actúan como bases de Lewis. La evidencia experimental existente hasta la fecha parece indicar que la basicidad se debe fundamentalmente a esta última posibilidad.

Una indicación de que la basicidad superficial se debe, principalmente, a las regiones ricas en electrones  $\pi$ , es que la entalpía neta de neutralización de los sitios básicos disminuye con el contenido en oxígeno superficial, mientras que la entalpía neta de neutralización de los sitios ácidos aumenta [3]. Estos resultados pueden explicarse en base a que los complejos superficiales de oxígeno de carácter ácido reducen la densidad electrónica de las capas grafénicas y, consecuentemente, reducen la basicidad de la superficie del carbón.

Recientemente, Darmstadt y Roy [4] han aportado más evidencias experimentales de estos efectos. Así, estos autores analizaron los espectros XPS de diferentes negros de carbono encontrando que la anchura a la altura media del pico del grafito disminuye linealmente cuando incrementa la concentración en sitios básicos superficiales. Esta correlación lineal sugiere que los sitios básicos están asociados con los planos basales de las capas grafénicas.

Esto es debido a que un estrechamiento en el pico del grafito indica una concentración de defectos reticulares pequeña y una gran deslocalización de los electrones  $\pi$ , lo cual incrementa el carácter básico de Lewis de las capas grafénicas.

La carga superficial puede determinarse por métodos electrocinéticos o por valoraciones potenciométricas. Ambos son complementarios, especialmente en el caso de carbones porosos granulares. El primer método mide fundamentalmente la carga de la superficie más externa de las partículas, mientras que el segundo mide la carga superficial total. El pH en el cual la carga superficial total es nula se denomina punto de carga cero,  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ . Cuando el pH de la disolución es menor que el  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  del carbón su carga superficial total estará por término medio cargada positivamente, y cuando el pH de la disolución es mayor que el  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  la superficie estará por término medio cargada negativamente.

Los complejos superficiales de oxígeno también afectan a la hidrofobicidad superficial, la cual determina la interacción hidrófoba. La interacción o enlace hidrófobo describe la atracción inusualmente fuerte entre moléculas hidrófobas y superficies de carbón hidrófobas. Esta interacción sólo se da en disolución acuosa y proviene de la estructura característica de las moléculas de agua y de su tendencia a asociarse unas con otras mediante enlaces de hidrógeno.

El incremento en complejos superficiales de oxígeno hace disminuir su hidrofobicidad y por tanto la interacción hidrófoba. Así, la energía superficial total del carbón se puede dividir en sus componentes polares y de dispersión, La oxidación del carbón con aire u ozono aumenta la contribución polar y en menor medida la contribución de la componente de dispersión, como se muestra en la Tabla 1. El efecto neto de la oxidación es el incremento de la energía superficial total, produciendo un incremento en las fuerzas interfaciales y mejorando la mojabilidad por líquidos polares, lo que hace disminuir el efecto hidrófobo.

Tabla 1. Energías superficiales ( $\text{mJ/m}^2$ ) de un negro de carbón original y oxidado. Adaptada de [5]

Negro de carbón	Componente dispersiva	Componente polar	Energía superficial total
Original	20,9	0,9	21,8
Oxidado con aire	22,7	4,3	27,0
Oxidado con ozono	24,4	8,1	32,5

Además, otra consecuencia de todo esto es que las moléculas de agua de la disolución se enlazan a los complejos superficiales de oxígeno, especialmente a los grupos carboxílicos, mediante enlaces de hidrógeno, dando lugar a agrupaciones de moléculas de agua sobre la superficie del carbón que reducen la accesibilidad de las moléculas del adsorbato a la misma.

Los complejos superficiales de oxígeno también afectan a la densidad electrónica de las capas grafénicas, lo que influye sobre las interacciones de dispersión entre la superficie del carbón y las moléculas de adsorbato. Así, los grupos carboxílicos unidos a los bordes de las capas grafénicas retiran densidad electrónica, mientras que los grupos fenólicos la incrementan. Tamon y col. [6] determinaron los niveles HOMO y LUMO de una molécula aromática modelo tal como el fenantroperileno sin sustituyentes y con dos grupos carboxílicos o con dos grupos fenólicos. Los grupos desactivantes (carboxílicos) disminuyen los niveles HOMO y LUMO y los activantes (fenólicos) los aumentan.

### 3. MÉTODOS DE ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN Y FACTORES QUE LES AFECTAN

#### 3.1 Métodos de estudio

El estudio de un proceso de adsorción particular requiere conocer los datos de equilibrio y la velocidad con que éste se alcanza. Los datos de equilibrio se obtienen de las isotermas de adsorción, las cuales se utilizan para evaluar la capacidad de diferentes carbones activados para adsorber una molécula determinada. Por tanto, las

isotermas constituyen la primera información experimental la cual, generalmente, se utiliza para escoger entre diferentes carbones activados el más apropiado para una aplicación particular.

Desde un punto de vista estadístico, la adsorción en disolución acuosa diluida es simple porque el disolvente se puede considerar como una fase continua sin estructura, y, por tanto, todas las ecuaciones deducidas para la adsorción en fase gaseosa pueden aplicarse, como las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y de Dubinin-Astakhov.

Los estudios de adsorción en condiciones estáticas se complementan, a menudo, con estudios de la cinética de adsorción para determinar la resistencia a la transferencia externa de masa y el coeficiente efectivo de difusión, así como con estudios de adsorción en columna. De estos últimos se determinan los requerimientos de tamaño del sistema, tiempo de contacto y velocidad de uso del carbón. Estos parámetros se obtienen a partir de las curvas de rotura.

Existen diversas formas de abordar el estudio de los procesos de adsorción en columnas siendo el más utilizado el que se basa en el concepto de zona de transferencia de masa (ZTM). En el sólo se considera la resistencia global al proceso de adsorción que se obtiene a partir de las curvas de rotura. La ZTM es la región de la columna que se encuentra entre el carbón activado que ya está saturado y el punto donde la concentración del adsorbato en la fase acuosa ha alcanzado el valor límite aceptable en el efluente. En definitiva, es la zona donde tienen lugar los procesos de adsorción. De las curvas de rotura se obtienen varias características de las columnas como son: el volumen de rotura, la cantidad adsorbida en la rotura, la capacidad fraccional, la altura de la ZTM y la velocidad de movimiento de la misma

### **3.2 Factores que afectan al proceso de adsorción**

El proceso de adsorción es espontáneo y, por tanto, tiene lugar con una disminución en la energía libre de adsorción. Las energías que contribuyen a la energía libre de adsorción se pueden agrupar en dos: no electrostáticas y electrostáticas. Este último término

se refiere a las interacciones coulómbicas y todas las demás interacciones, cualquiera que sea su origen, se denominan no electrostáticas.

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G_{\text{elect}} + \Delta G_{\text{no elect}}$$

Las interacciones electrostáticas aparecen fundamentalmente cuando el adsorbato es un electrolito que está disociado o protonado en disolución acuosa bajo las condiciones experimentales usadas. Estas interacciones, que pueden ser atractivas o repulsivas, dependen de las densidades de carga sobre el adsorbente y el adsorbato, y de la fuerza iónica de la disolución. Las interacciones no electrostáticas son siempre atractivas e incluyen las interacciones de Van der Waals, hidrófobas y por enlaces de H.

Por otra parte, de acuerdo con la relación entre la energía libre, la entalpía y la entropía se puede decir que sobre el proceso de adsorción actúan dos fuerzas impulsoras: las relacionadas con la entalpía y aquellas relacionadas con la entropía.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Las fuerzas relacionadas con la entalpía afectan a la afinidad relativa del adsorbato por el adsorbente frente a la afinidad relativa del adsorbato por el disolvente. Éstas incluyen la fuerzas electrostáticas, de Van der Waals y los enlaces de H. Las fuerzas relacionadas con la entropía incluyen el cambio en el desorden del sistema adsorbato-disolvente y, por tanto, las interacciones hidrófobas.

Los factores que influyen sobre el proceso de adsorción son las características del adsorbente y del adsorbato, la química de la disolución y la temperatura. Entre las características del adsorbente están su textura porosa, área superficial, química superficial y contenido en materia mineral. Las características del adsorbato son su tamaño molecular, solubilidad e hidrofobicidad, polaridad,  $pK_a$  (si es un electrolito) y naturaleza de los sustituyentes si es una molécula aromática. Entre los factores de la química de la disolución están el pH y fortaleza iónica de la misma.

#### 4. Tratamientos de las aguas contaminadas

El tratamiento de las aguas contaminadas se lleva a cabo usando CA en la forma de polvo o granular o bien con FCA en la forma de telas, fieltros y monolitos. El CAP se usa con los mismos propósitos que el CAG. La diferencia es el tamaño más pequeño del polvo que permite velocidades de adsorción más rápidas. Así en la Figura 1 se observa como al disminuir el tamaño de partícula aumenta la velocidad de adsorción y la cantidad adsorbida del herbicida diurón (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea).

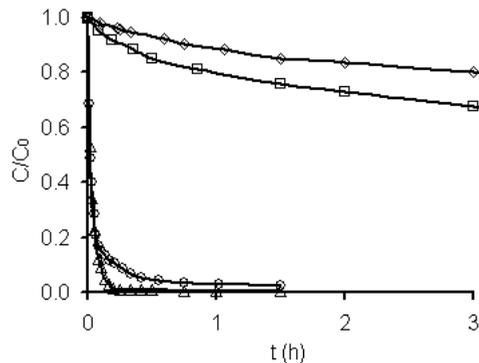


Figura 1. Cinética de adsorción de diurón sobre CA:  $\phi = 1,5$  mm ( $\diamond$ ),  $\phi = 0,5$  mm ( $\square$ ), y  $\phi = 0,03$  mm ( $\circ$ ) y sobre FCA ( $\Delta$ ).  $C_0 = 40$  mg/L. Adaptada de [7].

Esto es debido a que para una masa constante de adsorbente una disminución en el tamaño de partícula aumenta el área de su superficie externa y, por tanto, aumenta el número de colisiones entre el adsorbato y el adsorbente produciendo una velocidad más alta de adsorción. Es interesante ver en la Figura 1 que el CAP, con tamaño de partícula de 0,03 mm, presenta una constante específica de la velocidad de adsorción similar a la encontrada para la FCA, la cual fue de  $0,30 \text{ min}^{-1}$  para una cinética de pseudo primer orden. Hay que tener en cuenta que la FCA usada fue de  $9 \mu\text{m}$  de diámetro y 3 mm de longitud. Esto nos lleva a la conclusión de que la velocidad de adsorción sobre FCA es más rápida que sobre CAG pero similar a la del CAP.

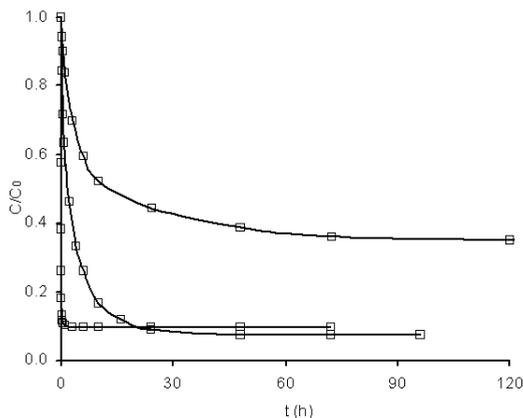


Figura 2. Cinética de adsorción de fluroxypyr sobre CA de  $\phi = 0,5$  mm (□), FCA (Δ) y TCA (o).

Sin embargo, un inconveniente del CAP es que es más difícil de manejar y no puede utilizarse en columnas de lecho fijo pues se produciría una gran caída de presión. Este inconveniente es superado por la FCA, la cual se puede tejer en forma de telas o fieltros, mostrando en esta forma una mayor cinética y capacidad de adsorción que los CAG como se puede apreciar en la Figura 2 para el caso de la adsorción del herbicida fluroxypyr (4-amino-3,5-dichloro-6-fluoro-2-pyridyloxyacetic), pudiendo de esta forma usarse como adsorbentes en columnas.

La mayor velocidad de adsorción de la TCA en comparación al CAG se debe a la diferencia en textura porosa de la FCA y el CAG. Ya que mientras la adsorción sobre el CAG se produce a través de un retículo poroso intraparticular, que consiste en una red de macro, meso y microporos interconectados entre sí, en las FCA generalmente sólo están presentes los microporos, los cuales son directamente accesibles desde la superficie externa de la fibra. Evitándose así la difusión de las moléculas de adsorbato en los meso y macroporos.

Los CAP son de menor costo que los CAG y se usan como aditivo de usar y tirar, ya que no merece la pena regenerarlos. El adsorbente se añade al agua a purificar directamente o previamente preparado como suspensión y después del tiempo de equilibrio se separa por decantación o filtración.

Los CAG se pueden utilizar para tratar flujos continuos mediante el uso de grandes columnas en batería, lo que puede hacer que sean económicamente más efectivos, puesto que se pueden regenerar y volver a usar. La regeneración generalmente se realiza in situ, mientras unas columnas se regeneran otras están adsorbiendo. La regeneración se lleva a cabo mediante tratamientos térmicos con vapor de agua entre 200 y 800°C para eliminar los compuestos orgánicos y otros contaminantes.

Las columnas de CAG se usan conectadas en serie o en paralelo. El tratamiento de aguas con altas velocidades de flujo y/o altamente contaminadas requiere una sustitución frecuente del adsorbente carbonoso y en tal caso se utilizan sistemas de lecho móvil o de pulsos. En este sistema el agua contaminada entra en la columna por el fondo y fluye hacia arriba. Al mismo tiempo el CAG es dosificado desde la parte superior de la columna, moviéndose hacia abajo por donde es eliminado continuamente. Este sistema puede mantenerse sin interrupción. El carbón agotado puede regenerarse y entrar de nuevo en el ciclo.

El tratamiento de las aguas puede dividirse en tres categorías principales: aguas residuales municipales e industriales, aguas potables, y aguas subterráneas. Las aguas residuales municipales provienen de la red de alcantarillado público que recogen las aguas domiciliarias, aguas de riego de espacios público y las aguas de lluvia.

Las aguas superficiales procedentes de ríos y lagos y las subterráneas procedentes de pozos son las fuentes más usuales para el agua potable. Estas aguas pueden contener distintos contaminantes dependiendo de su procedencia. La materia orgánica natural (MON) está presente en todas las aguas superficiales y procede de la descomposición de la materia vegetal estando compuesta mayoritariamente por los ácidos fúlvico, tánico y húmico, derivados de las reacciones del ácido gálico con azúcares. Esta MON fundamentalmente da sabor, olor y color al agua. También pueden existir microorganismos, pesticidas, compuestos halogenados (algunos como los trihalometanos, THM, proceden de la cloración de las aguas con MON), compuestos orgánicos diversos, etc.

El papel original del CA en el tratamiento de aguas potables era para eliminar compuestos que dieran olor, color y sabor al agua (refinamiento), pero al aumentar el grado de contaminación de las aguas por contaminantes peligrosos para la salud también se ha usado para eliminar estos. El tratamiento de aguas potables (ETAP) y el de aguas residuales (EDAR) ha sido desarrollado en otros capítulos del presente libro. Por eso me voy a referir a continuación a dos tipos de tratamientos de aguas uno es el de aguas subterráneas, y el otro el de aguas domésticas.

Las aguas subterráneas a veces se deben tratar bien para hacerlas potables o para otros usos. Las fuentes de contaminación de las aguas subterráneas incluye la agricultura y la industria, vertidos accidentales de sustancias peligrosas y fugas de depósitos de almacenamiento subterráneo. Los contaminantes más comunes son los compuestos orgánicos volátiles (COV) como son los disolventes aromáticos y los alifáticos clorados. Estos compuestos tienen poca afinidad por los componentes del suelo y pasan rápidamente a los acuíferos. También son resistentes a la degradación y pueden persistir por largos períodos de tiempo. Otros compuestos orgánicos como los pesticidas o los productos de su degradación pueden pasar a las aguas subterráneas procedentes de la agricultura. Así, no es raro encontrar estos contaminantes a profundidades de 30-40 metros por debajo del nivel del suelo.

La eliminación de los COV de las aguas subterráneas puede hacerse por adsorción sobre CA en fase líquida o en fase gaseosa. En fase líquida se pueden usar columnas de lecho fijo. La altura del lecho de CA dentro del adsorbedor suele ser de 2-3 m y el diámetro del lecho de 3-4 m. El tiempo de contacto depende de una serie de factores como tipo de contaminantes, modo de filtración (gravedad o presión), etc. y está entre 5 y 20 min. Las columnas de este tipo se pueden transportar en camiones al lugar de aplicación. En algunos casos es más económico usar arrastre por aire (air stripping) para eliminar los COV del agua subterránea, pasando después la corriente de aire contaminada por un lecho de CA para purificarla. En este caso el agua subterránea se bombea a una columna empaquetada (bolas de vidrio, anillos raschig, etc). Los materiales empaquetados se usan para suministrar grandes volúmenes vacíos y alta superficie. El agua fluye hacia abajo por

gravidad en contracorriente al flujo de aire. El aire contaminado pasa posteriormente a través de un lecho de carbón activado para su purificación.

La eficiencia de este método es muy alta y es más económico que el anterior ya que el CA tiene una capacidad de adsorber COV mayor en fase gaseosa que en fase acuosa, también el proceso es más rápido y por tanto la profundidad del lecho de CA puede ser menor. Además, la regeneración del lecho de CA usado en fase gaseosa requiere unas condiciones menos severas que las usadas en fase acuosa.

En el caso del tratamiento de aguas domésticas hay que decir que la venta de unidades de filtro para tratar el agua del grifo ha aumentado en los últimos años, sobre todo en USA y Japón. Este mercado no es grande en términos de cantidad de CA consumido pero tiene una gran importancia económica debido al alto precio de estos filtros. En principio se usaba CAG pero en la actualidad se usan bloques monolíticos preparados con CAP o FCA que se mantienen unidas gracias a un aglomerante. Estos filtros tienen una velocidad de adsorción mayor que los que usan CAG. Pueden eliminar distintos contaminantes y microorganismos como el cryptosporidium que es bastante peligroso para la salud. Este microorganismo es resistente a los desinfectantes usados en las plantas de tratamiento y pueden ser eliminados con estos filtros siempre que tengan tamaños de apertura menores de  $2 \mu\text{m}$  [1].

En los siguientes apartados vamos a ver más detenidamente los procesos de adsorción de diferentes compuestos orgánicos como no electrolitos, electrolitos, polielectrolitos y bacterias, así como iones metálicos para intentar dar una explicación consistente de la importancia de las propiedades superficiales del carbón que influyen sobre los procesos de adsorción en disolución acuosa.

## 5. ADSORCIÓN DE NO ELECTROLITOS Y ELECTROLITOS ORGÁNICOS

La importancia de la química superficial y textura porosa de los materiales de carbón sobre la adsorción de los no electrolitos puede verse en el estudio llevado a cabo sobre la adsorción de tricloroetano (TCE) y metil terc-butil éter (MTBE) sobre diferentes materiales carbonosos [8]. Los resultados de la adsorción sobre los carbones más hidrófobos mostró que el volumen de poros en el intervalo comprendido entre 0,7 y 1 nm de anchura son los que controlan la adsorción de TCE. El MTBE se adsorbió fundamentalmente en poros con anchuras entre 0,8 y 1,1 nm. Estos intervalos de poros eran entre 1,3 y 1,8 veces mayores que el diámetro cinético de los adsorbatos.

La introducción de complejos superficiales de oxígeno en los carbones afectó negativamente a la adsorción de TCE y MTBE en disolución acuosa. Esto se debe a la formación de agrupaciones de moléculas de agua enlazadas por enlaces de hidrógeno sobre la superficie del carbón reduciendo la accesibilidad al resto de la superficie del mismo.

Sin embargo, la adsorción de MTBE en disolución ciclohexánica se incrementó, por un factor entre 5 y 6, en el caso de los carbones oxidados. Esto se debe a la adsorción preferencial de MTBE sobre los grupos carboxílicos y fenólicos mediante enlaces de hidrógeno a través del grupo éter del MTBE. Por el contrario la adsorción de TCE en disolución ciclohexánica mostró un efecto despreciable de la química superficial del carbón. Esto indica que no hubo adsorción preferencial de TCE sobre los complejos superficiales de oxígeno. Estos resultados muestran la importancia de la química superficial del carbón y de su textura porosa.

La adsorción de electrolitos orgánicos es un proceso más complicado que el de los no electrolitos debido a que se produce una interrelación compleja entre interacciones electrostáticas y no electrostáticas. En este apartado veremos dos tipos de electrolitos orgánicos importantes como son: el fenol y sus derivados y los herbicidas.

Se conoce desde hace tiempo, y se ha confirmado posteriormente por muchos autores, que la adsorción de fenol por carbones activados presenta algunas complejidades. De estas cabe destacar el que la adsorción de fenol disminuye cuando se introducen complejos superficiales de oxígeno mediante tratamientos de oxidación del carbón activado. Para explicar este comportamiento se han propuesto tres mecanismos que denominaremos como: mecanismo mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$  de dispersión, mecanismo de formación de enlaces de hidrógeno y mecanismo de formación de complejos donantes-aceptores de electrones. Los dos primeros mecanismos fueron propuestos por Coughlin y Ezra en 1968 [9], y el tercero por Mattson y colaboradores en 1969 [10].

Cuando el fenol se adsorbe, a partir de disoluciones diluidas, lo hace de forma que su anillo aromático queda paralelo a las capas gráficas de la superficie del carbón. De esta forma, la adsorción se produce mediante interacciones electrónicas de dispersión entre los electrones  $\pi$  del anillo aromático y los electrones  $\pi$  de las capas gráficas.

Coughlin y Ezra propusieron que los grupos superficiales de oxígeno de carácter ácido, los cuales están localizados en los bordes de las capas gráficas, retiran densidad electrónica del sistema de electrones  $\pi$ , creando agujeros positivos en la banda de conducción  $\pi$  de las capas planas gráficas. Esto conduce a una interacción más débil entre los electrones  $\pi$  del anillo aromático del fenol y los electrones  $\pi$  de las capas gráficas, lo que hace disminuir la cantidad de fenol adsorbida. Estos autores también propusieron que las moléculas de agua de la disolución se unen mediante enlaces de hidrógeno a los grupos superficiales de oxígeno. En este caso, los autores adoptaron la propuesta de Dubinin de que las moléculas de agua adsorbida actúan como centros de adsorción secundarios que retienen otras moléculas de agua mediante enlaces de hidrógeno. El resultado final es la formación de grandes agrupaciones de moléculas de agua sobre la superficie del carbón que bloquean la accesibilidad de las moléculas de fenol al interior de la estructura porosa del carbón.

Por otra parte, Mattson y colaboradores sugirieron que los compuestos aromáticos se adsorben sobre los carbones mediante

un mecanismo de formación de complejos donantes-aceptores de electrones. El oxígeno de los grupos carbonílicos de la superficie del carbón actúa como donante de electrones y el anillo aromático del adsorbato como aceptor. Una vez que se han cubierto todos los grupos carbonílicos los complejos donantes-aceptores pueden formarse con los anillos de las capas grafénicas. Según este mecanismo, la oxidación del carbón da lugar a una disminución de la cantidad de fenol adsorbida porque los grupos carbonílicos se oxidan a ácido carboxílico y los complejos donantes-aceptores no pueden formarse.

Quizás la primera evidencia experimental del mecanismo de interacción mediante fuerzas  $\pi$ - $\pi$  de dispersión la dieron Mahajan y colaboradores [11] al estudiar la adsorción de fenol sobre grafito y grafito dopado sustitucionalmente con boro. Los resultados obtenidos indican que la presencia de boro sustitucional en la estructura del grafito, el cual elimina electrones  $\pi$  de la banda de conducción del sólido, resulta en una disminución de la cantidad de fenol adsorbida.

Por otra parte, estos autores también encontraron que cuando la adsorción de fenol sobre carbones activados se llevó a cabo en disolución ciclohéxánica la cantidad de fenol adsorbida aumentó con el contenido en complejos superficiales de oxígeno. Esto indica que en disolución acuosa las moléculas de fenol y de agua compiten para formar enlaces de hidrógeno con los grupos superficiales de oxígeno como los grupos carboxílicos. En esta competición, las moléculas de agua tienen preferencia sobre las de fenol para unirse por enlaces de hidrógeno a la superficie del carbón.

Los dos mecanismos propuestos por Coughlin pueden explicar la mayoría de los resultados experimentales obtenidos hasta la fecha. Sin embargo, el mecanismo de formación de complejos donantes-aceptores de electrones no puede descartarse completamente, ya que este podría explicar la adsorción irreversible o química de los compuesto fenólicos. Así, se conoce que la adsorción de compuestos fenólicos es parcialmente física y parcialmente química.

El fenol fisisorbido se puede desorber mediante tratamiento con disolventes o tratamientos térmicos. Sin embargo, el fenol quimisorbido no se desorbe incluso ni a altas temperaturas de calentamiento, convirtiéndose en gases ligeros y productos pesados que se eliminan de la superficie del carbón y también en un residuo carbonoso polimérico que permanece sobre ella. Este residuo reduce la capacidad de adsorción del carbón activado térmicamente regenerado.

Actualmente la adsorción irreversible se explica en base a la formación de complejos de transferencia de carga, en los que la dirección de la transferencia podría ser similar a la que Mattson propuso o en sentido contrario, y/o polimerización bajo ciertas condiciones experimentales.

Por otra parte, el pH de la disolución es uno de los factores clave que controla el proceso de adsorción de electrolitos y polielectrolitos orgánicos, puesto que determina las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato. Así, el pH de la disolución determina la carga superficial del carbón y la disociación o protonación del electrolito. Por tanto, el pH de la disolución controla las interacciones electrostáticas adsorbente-adsorbato y adsorbato-adsorbato.

De acuerdo con esto se ha encontrado que la adsorción de fenoles sustituidos por carbones activados depende del pH de la disolución como puede verse en la Tabla 2 para la adsorción de orto-clorofenol (OCP) sobre CAs llevada a cabo en columnas. La adsorción de OCP está favorecida a pH ácido (mayor  $V_B$  y menor  $H_{ZTM}$ ) porque éste está sin disociar y predominarán las fuerzas de dispersión. Sin embargo, a pH básico disminuye la cantidad adsorbida porque el OCP está cargado negativamente al igual que los carbones usados, ya que el  $pH_{PZC}$  de ellos varió entre 3 y 4, y predominarán las repulsiones electrostáticas.

Tabla 2. Volumen de rotura ( $V_B$ ) y altura de la zona de transferencia de masas ( $H_{ZTM}$ ) de columnas de carbón activado al adsorber OCP. Tamaño de partícula entre 0,15 y 0,25 mm. Adaptada de [12]

Carbón	pH = 2,1	pH = 2,1	pH = 10,2	pH = 10,2
	$V_B$ (cm <sub>3</sub> )	$H_{ZTM}$ (cm)	$V_B$ (cm <sub>3</sub> )	$H_{ZTM}$ (cm)
C-2	4450	1,02	550	2,02
C-13	6500	0,95	1820	1,54
C-24	10650	0,48	2800	1,32

Cuando la adsorción de electrolitos aromáticos está regida por interacciones no electrostática, como las interacciones de dispersión o las hidrófobas, el área del adsorbente ocupada por el adsorbato depende de la porosidad del primero y del tamaño molecular del segundo. Así, se ha demostrado [13] que el fenol y el metaclorofenol en disoluciones diluidas se adsorben en forma de monocapa tanto por carbones porosos como no porosos, siempre que los carbones sean de naturaleza básica y los fenoles no estén disociados al pH experimental de la disolución.

A continuación se verán los factores que afectan a la adsorción de dos herbicidas que actualmente se utilizan en el olivar, como son el diurón y el amitrol o aminotriazol (3-amino-1,2,4 triazol) [14,15]. En primer lugar hay que conocer la estructura molecular de estos herbicidas para ver a que tipo de porosidad son accesibles. La molécula de diurón puede existir en varias conformaciones, siendo la más estable la que presenta una longitud-anchura-altura de 1,29-0,77-0,74 nm. A partir de ella se ha calculado el área molecular. Cuando el diurón se disuelve en agua la formación de enlaces de H afectan a su geometría. Así, se produce una pérdida de planaridad y un incremento en la altura de la molécula pasando a ser de 1,12 nm. Además el momento dipolar disminuye. Las dimensiones del diurón hacen que este sea accesible a los microporos de los CAs.

La molécula de amitrol es plana y presenta unas dimensiones de 0,75-0,62-0,37 nm. Aunque esta molécula se hidrata en disolución acuosa sin embargo sus dimensiones moleculares no cambian. Esta molécula es de menor tamaño que el diurón y por tanto podrá ser accesible a microporos más pequeños. El diagrama de

especies del diurón indica que por debajo de pH 6 está cargado positivamente y por encima existe como especie neutra. El amitrol está sin disociar entre pHs 6 y 8. Por debajo de 6 está cargado positivamente y por encima de 8 negativamente.

Tabla 3. Características de los herbicidas y capacidad de adsorción de una FCA ( $pH_{PZC} = 7$ ) a 25°C y pH 7. Adaptada de [15]

Herbicida	Solubilidad g/L	Hidrofobicidad Log $K_{ow}$	Área molecular nm <sup>2</sup> /molec	Capacidad adsorción mg/g	Superficie de la FCA cubierta %
Diurón	0,042	2,85	0,75	625	71
Amitrol	280	-0,97	0,39	43	8

La Tabla 3 muestra el efecto de la solubilidad, hidrofobicidad y tamaño molecular en la capacidad de adsorción de estos herbicidas. Así, aunque el amitrol tiene un tamaño molecular menor que el diurón, sin embargo la cantidad adsorbida de este último es mucho mayor. Este resultado se debe a que el diurón es mucho menos soluble y más hidrófobo que el amitrol, por tanto tenderá a adsorberse mejor sobre una superficie hidrófoba como la FCA.

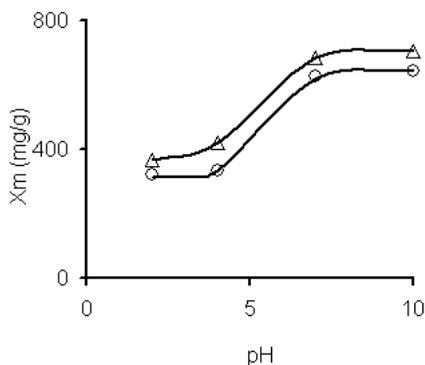


Figura 3. Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de diurón por una FCA a 25°C. Concentración de KCl 0,01 M (o) y 0,3 M (Δ). Adaptada de [15].

El efecto del pH sobre la cantidad adsorbida de diurón sobre una FCA se puede ver en la Figura 3. Estos resultados se explican en base a las interacciones electrostáticas entre la superficie del carbón y las moléculas de diurón. La mayor cantidad adsorbida

se obtiene cuando sólo existen interacciones no-electrostáticas. El aumento de la fuerza iónica afecta a la cantidad adsorbida bien apantallando la carga o disminuyendo la solubilidad del herbicida.

El efecto de las interacciones electrostáticas e hidrófobas en la adsorción de amitrol sobre FCA y FCA-oxidada puede verse en la Tabla 4. Así a pH 5 las repulsiones electrostáticas predominan cuando se usa la FCA, mientras que predominan las atracciones electrostáticas cuando se usa FCA-ox. A pH 9 las repulsiones electrostáticas predominan en ambos casos pero la superficie de la FCA-ox es mucho más negativa que la de la FCA. La FCA a pH 9 adsorbe más que a pH 5 debido a que aunque en ambos casos predominan las repulsiones electrostáticas sin embargo a pH 9 la solubilidad es bastante menor. Por el contrario, la FCA-ox a pH 5 adsorbe más que a pH 9 porque aunque la solubilidad del amitrol es menor a este pH sin embargo predominan las fuerzas atractivas a pH 5.

*Tabla 4. Efecto de las interacciones electrostáticas e hidrófobas en la adsorción de amitrol a 25°C sobre una FCA original y oxidada (FCA-ox). Adaptada de [14]*

pH	Carbón	Carga Carbón / Amitrol	Capacidad adsorción mg/m <sup>2</sup>	Solubilidad g/L
5	FCA	+ / +	0,014	1000
	FCA-ox	- / +	0,037	
9	FCA	- / -	0,023	279
	FCA-ox	muy - / -	0,011	

Por último, la capacidad de adsorción de diuron aumenta al hacerlo la temperatura porque la molécula aumenta su planaridad y su momento dipolar, ya que se debilitan los enlaces de H con las moléculas de agua de la disolución. Esto permite aumentar la difusión del diuron en los poros consiguiéndose el recubrimiento total de la superficie de la FCA. Por el contrario con el amitrol disminuye la cantidad adsorbida al aumentar la temperatura debido al aumento de solubilidad y la energía de vibración de las moléculas adsorbidas con el aumento de la temperatura.

## 6. ADSORCIÓN DE MON

La adsorción de MON por carbones activados es de gran importancia, lo cual se debe a dos razones. La primera es que la adsorción de MON en algunas plantas de tratamiento de aguas puede ser el objetivo prioritario para evitar la formación de compuestos halogenados durante la cloración del agua. La segunda es que la MON generalmente se encuentra presente en concentraciones que son de tres a seis órdenes de magnitud mayores que los micro contaminantes de interés como son, por ejemplo, los pesticidas, surfactantes, compuestos fenólicos, halocompuestos e hidrocarburos aromáticos policíclicos. Todos estos contaminantes se denominan compuestos orgánicos sintéticos (COS). En este caso, la MON compite con los COS por los sitios de adsorción sobre la superficie del carbón, o puede bloquear la porosidad. Esto puede producir una reducción significativa en la capacidad de adsorción del carbón hacia los micro contaminantes. Hasta la fecha se han llevado a cabo bastantes investigaciones tendentes a identificar, tanto los factores que controlan la adsorción de MON, como los mecanismos de la adsorción competitiva entre la MON y los COS. Aquí me referiré principalmente a los factores que controlan la adsorción de MON sobre carbones activados.

La adsorción de MON está muy influenciada por el pH del medio, lo cual cabe esperar porque éste controla las cargas superficiales y las del polielectrolito. Así, Newcombe y colaboradores encontraron que cuando el pH incrementó de 3 a 9 la adsorción de MON (con intervalo de tamaño entre 500 y 3000 daltons) disminuyó debido a un incremento de las repulsiones electrostáticas en ese sentido. La adsorción máxima de MON se consiguió a pH 3 debido a que a ese pH su carga superficial era muy pequeña o nula [16].

La importancia de la distribución del tamaño de poros sobre la cantidad adsorbida ha sido reconocida por muchos autores. Así, se ha encontrado una buena relación lineal entre la cantidad adsorbida por diferentes carbones y su volumen de poros en el intervalo comprendido entre 0,8 y 50 nm, cuando la adsorción se llevó a cabo a pH 3 [16]. Esto se debe a que bajo tales condiciones experimentales los efectos electrostáticos son mínimos y predominan las interacciones no electrostáticas. El mecanismo

de adsorción, en este caso, sería debido a interacciones  $\pi$ - $\pi$  de dispersión y/o hidrófobas y, como sucede con otros electrolitos vistos anteriormente, el proceso de adsorción estaría afectado por el volumen de poros en el intervalo de tamaños adecuado.

La fuerza iónica de la disolución juega un papel importante en la adsorción de electrolitos y polielectrolitos, debido a que controla las interacciones electrostáticas, mediante un efecto de apantallamiento, entre el adsorbente y el adsorbato. Este efecto de apantallamiento reduce las interacciones electrostáticas, tanto atractivas como repulsivas. Así, cuando las interacciones electrostáticas son repulsivas un incremento en la fuerza iónica incrementará la adsorción. Por el contrario, cuando las interacciones electrostáticas son atractivas un incremento en la fuerza iónica disminuirá la adsorción.

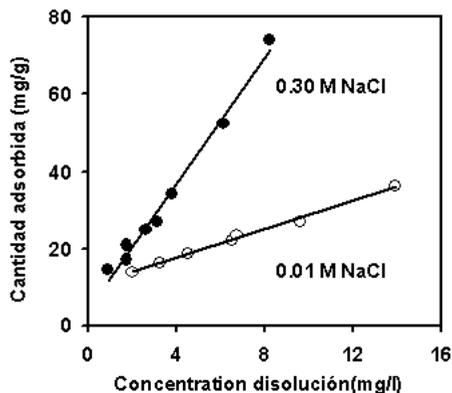


Figura 4. Adsorción de MON (500-3000 daltons) sobre el carbón W ( $pH_{PZC} = 4,5$ ) a dos fuerzas iónicas y pH 7. Adaptada de [16].

El efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción de MON se puede ver en la Figura 4. Al pH de la disolución, tanto la superficie del CA W como la MON están cargadas negativamente, luego un aumento de la fuerza iónica hace aumentar la adsorción porque se apantallan las cargas negativas de la superficie y de la MON reduciéndose las interacciones repulsivas.

La adsorción competitiva de MON y COS produce, como era de esperar, una disminución de la cantidad de COS adsorbida. Cuando los poros son lo suficientemente grandes para admitir al

micro contaminante pero demasiado pequeño para admitir a la MON, el mecanismo de competición dominante es el bloqueo de la porosidad. Si los poros son suficientemente grandes para admitir la MON y al micro contaminante el mecanismo es la competición directa entre ambos por los mismos sitios superficiales del adsorbente. Un ensanchamiento en la distribución del tamaño de microporos puede reducir el nivel de bloqueo por la MON y reducir su impacto sobre la adsorción de contaminantes.

## 7. ADSORCIÓN DE BACTERIAS

En muchas aplicaciones de los carbones activados en fase acuosa se produce una rápida colonización del mismo por bacterias. Esta colonización se debe a varios factores como son: i) las propiedades adsorbentes de los carbones, que concentran nutrientes y oxígeno y, además, eliminan los desinfectantes; ii) la textura porosa del carbón que suministra un entorno protector; iii) la presencia de un gran número de grupos superficiales que pueden incrementar la adhesión de las bacterias; y iv) la naturaleza de la materia mineral que también puede favorecer la adhesión de las bacterias.

La colonización microbiana de una interfase sólido-líquido puede ocurrir siguiendo la siguiente secuencia. Primero es el transporte de la célula a la superficie. El siguiente paso es la adhesión inicial, la cual es principalmente un proceso químico-físico. La adhesión puede ser reversible o irreversible. A continuación se produce una fuerte unión de las bacterias a la superficie mediante la formación de fuertes enlaces, y por último, tiene lugar la colonización superficial.

Una suspensión bacteriana se puede considerar como un sistema coloidal vivo y el paso inicial de la adhesión implica, en primera aproximación, un fenómeno de adsorción que tiene lugar entre los compuestos orgánicos que constituyen la membrana externa de las bacterias y la superficie del carbón. Por tanto, la adsorción de bacterias se puede explicar mediante las teorías de la química de superficies y coloides. Así, la adsorción de bacterias por sólidos se ha explicado en términos de interacciones hidrófobas y electrostáticas.

La influencia de las características de los carbones activados, pH y fuerza iónica de la disolución sobre la adsorción de Escherichia Coli (E. Coli) se ha estudiado por Rivera-Utrilla y col. [17]. Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la Tabla 5, e indican que capacidad de adsorción del carbón S fue mucho más alta que la del carbón M.

*Tabla 5. Características de los CAs y porcentaje de adsorción de E. Coli ( $pH_{PZC} = 3$ ) de una disolución que contiene  $5 \times 10^7$  UFC/cm<sup>3</sup> a pH 10 y a 25°C. Adaptada de [17]*

Carbón	SN <sub>2</sub> m <sup>2</sup> /g	Vmacroporos cm <sup>3</sup> /g	Oxígeno %	Cenizas %	pH <sub>PZC</sub>	Adsorción %
S	1182	0,481	9,8	6,1	12,1	100
M	1089	0,259	16,5	1,7	7,5	20
S-HCl	1237	0,448	16,0	4,7	8,7	5(90)*

\* El valor entre paréntesis es a pH 4,5

Estos resultados se deben a que el carbón S tiene un menor contenido en oxígeno, o una hidrofobicidad superficial mayor que el carbón M. Desde un punto de vista electrostático, como la adsorción se llevó a cabo a pH 10, la E. Coli estará cargada negativamente pues su  $pH_{PZC}$  es 3, el carbón S ( $pH_{PZC}$  12,1) estará cargado positivamente, mientras que el M ( $pH_{PZC}$  7,5) lo estará negativamente. Por tanto, las atracciones electrostáticas predominarán en el caso de la adsorción de E. Coli sobre el carbón S y las repulsivas en el caso del carbón M. Como resultado, tanto las interacciones hidrófobas como las electrostáticas favorecen más la adsorción de E. Coli sobre el carbón S que sobre el M.

A un pH de 10 la adsorción de E. Coli por el carbón S-HCl fue prácticamente despreciable, mientras que a pH 4,5 la cantidad adsorbida fue similar a la del carbón S. Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de las interacciones electrostáticas sobre la adsorción de E. Coli. Por otra parte, el tamaño medio de la E. Coli es de alrededor de 3  $\mu$ m, por lo que los poros mayores de este tamaño serían accesibles a las bacterias. Así el mayor volumen de macroporos del carbón S en comparación al M explicaría también la mayor capacidad de adsorción del primero. Los resultados obtenidos indican que la adsorción de E. Coli estaría favorecida

en carbones con bajo contenido en oxígeno para incrementar su hidrofobicidad, con un apropiado  $pH_{PZC}$  para aumentar las interacciones electrostáticas y un gran volumen de macroporos.

El establecimiento de microorganismos en los lechos de carbón activado biológico (CAB), durante el tratamiento de las aguas, puede tener algunos efectos beneficiosos. Así, la vida de los lechos de carbón puede prolongarse porque los microorganismos pueden convertir la materia orgánica biodegradable en dióxido de carbono y otros productos residuales, previniendo la saturación del carbón. Aunque hay algunos inconvenientes, ya que un excesivo crecimiento de las bacterias puede dar lugar a caídas de presión en el lecho, o los microorganismos pueden pasar al efluente.

La filtración por CAB se puede aplicar al tratamiento de aguas residuales y a la producción de agua potable. Principalmente se usa para eliminar COD (carbono orgánico disuelto), para descomponer compuestos orgánicos de alto peso molecular en compuestos de menor tamaño más fácilmente adsorbibles, para oxidar amoníaco y reducir nitratos y nitritos.

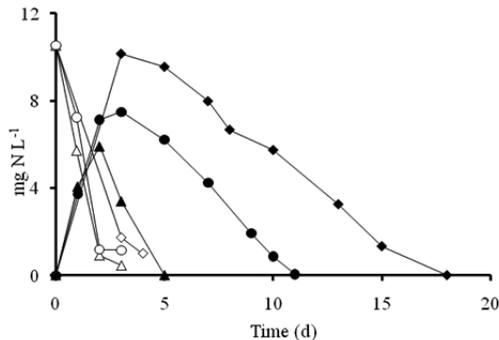


Figura 5. Eliminación de nitratos (símbolos blancos) y nitritos (símbolos negros) por E.Coli (o), SiO<sub>2</sub>-E.Coli (◊) y carbón S-E.Coli (Δ), fuente externa etanol. Adaptada de [18].

La eliminación de nitratos y nitritos de las aguas depende de una fuente externa de carbono, que hay que añadir, o interna, si existe carbono orgánico disuelto, que interviene en la reducción de los nitratos y nitritos. La eliminación de nitratos y nitritos en función del tiempo puede verse en la Figura 5 para diferentes sistemas. La concentración de nitratos rápidamente disminuye y cuando se

hace nula, la concentración de nitritos pasa por un máximo. La inmovilización de la E. Coli en el carbón S incrementa la efectividad de la desnitrificación reduciendo la persistencia de los nitritos en el agua (menor  $h_{max}$  de la curva y menor  $t_{total}$  de existencia), ya que los nitritos son mucho más peligrosos en el medio ambiente que los nitratos. Esto puede deberse a que las bacterias inmovilizadas en los CA permanecen vivas y activas más tiempo que las suspendidas en la disolución o las inmovilizadas en la sílice, porque el CA las protege de las condiciones adversas y no son inhibidas por las sustancias tóxicas.

## 8. ADSORCIÓN DE IONES METÁLICOS

Hay un gran número de estudios relativos a la adsorción de iones metálicos sobre materiales carbonosos. Aquí sólo se verá, como ejemplo, el efecto de los complejos superficiales de oxígeno sobre la adsorción de iones Zn(II) [19]. Lo primero que hay que conocer es el diagrama de especies del ión metálico para saber en que forma va a adsorberse sobre el material carbonoso al pH de trabajo.

La adsorción de Zn(II) incrementa bastante al oxidar los carbones originales (Tabla 6), existiendo una buena relación lineal entre los protones desplazados y los iones Zn(II) adsorbidos. La pendiente de estas rectas muestra que por cada ión Zn(II) adsorbido se desplazan 2 H<sup>+</sup>, lo que indica que en los carbones oxidados el mecanismo de adsorción es por intercambio iónico. No todos los grupos carboxílicos del carbón oxidado están implicados en el proceso de adsorción (Tabla 6), a pesar de que el hexacuocomplejo tiene un tamaño (0,43 nm) que lo haría accesible a los microporos.

*Tabla 6. Capacidad de adsorción (meq/g). Entre paréntesis % de grupos carboxílicos implicados en la adsorción. Adaptada de [19]*

Carbón	[KNO <sub>3</sub> ] M
	0 / 0,01
CAG	0,24 / 0,17
TCA	0,28 / 0,19
CAG-oxidado	0,41 (35) / 0,32
TCA-oxidada	0,61 (30) / 0,52

Estos resultados se deben, por una parte, a las fuertes interacciones electrostáticas entre los grupos carboxilato y los iones  $Zn(II)$  y, por otra, a la rapidez del proceso de adsorción. Ambos fenómenos dan lugar a la adsorción de  $Zn(II)$  sobre todos los sitios ácidos encontrados en el paso del  $Zn(II)$  desde la disolución hasta la superficie externa de las partículas de carbón. Esto da como resultado la adsorción de  $Zn(II)$  en la superficie más externa de los carbones oxidados, produciendo un taponamiento de los poros e impidiendo que otros iones  $Zn(II)$  accedan a ellos o bien a repulsiones electrostáticas entre los iones adsorbidos y los que quedan por adsorberse. Ambos fenómenos hacen que no todos los grupos carboxílicos se utilicen en el proceso de intercambio iónico. Al aumentar la concentración de nitrato potásico se produce una disminución de la cantidad adsorbida de  $Zn(II)$  sobre los carbones oxidados debido al apantallamiento de las interacciones electrostáticas atractivas y/o a la competición entre los iones  $Zn(II)$  y  $K(I)$  por los mismos grupos ácidos superficiales.

## 9. CONCLUSIONES

Se puede dar una explicación unificada al proceso de adsorción en disolución acuosa por materiales de carbón, que abarque desde no electrolitos hasta iones metálicos pasando por electrolitos, polielectrolitos y bacterias. Este proceso de adsorción consiste en una compleja interrelación entre interacciones electrostáticas y no electrostáticas. Las interacciones electrostáticas dependen del pH de la disolución y de su fortaleza iónica. El primero controla la carga sobre la superficie del carbón y sobre la molécula de adsorbato, mientras que la segunda apantalla las interacciones electrostáticas tanto atractivas como repulsivas. Las interacciones electrostáticas aparecen con electrolitos, polielectrolitos y bacterias cuando están ionizados en las condiciones experimentales usadas. Las interacciones no electrostáticas son principalmente hidrófobas y de dispersión.

La química superficial del carbón tiene una gran influencia sobre ambas interacciones y pueden considerarse de gran importancia en el mecanismo de adsorción de contaminantes en disoluciones acuosas diluidas. La química superficial de los carbones depende

esencialmente, del contenido en heteroátomos, principalmente del contenido en complejos superficiales de oxígeno. Estos determinan la carga superficial, la hidrofobicidad y la densidad electrónica de las capas grafénicas.

## 10. BIBLIOGRAFÍA

[1] Derbyshire F, Jagtoyen M, Andrews R, Rao A, Martín-Gullón I, Grulke E. *Carbon materials in Environmental applications*. In: Radovic LR, editor. *Chemistry and Physics of Carbon*. Vol. 27, New York: Marcel Dekker, 2001: 1-66.

[2] Radovic LR, Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J. *Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions*. In: Radovic LR, editor. *Chemistry and Physics of Carbon*. Vol. 27, New York: Marcel Dekker, 2001: 227-405.

[3] López-Ramón MV, Stoeckli F, Moreno-Castilla C, Carrasco-Marín F. *On the characterization of acidic and basic surface sites on carbon by various techniques*. *Carbon* 1999; 37: 1215-21.

[4] Darmstadt H, Roy C. *Surface spectroscopic study of basic sites on carbon blacks*. *Carbon* 2003; 41: 2662-65.

[5] Chen X, Farber M, Gao Y, Kulaots I, Suuberg EM, Hurt RH. *Mechanisms of surfactant adsorption on non-polar, air-oxidized and ozone-treated carbon surfaces*. *Carbon* 2003; 41: 1489-00.

[6] Tamon H, Okazaki M. *Desorption characteristics of aromatic compounds in aqueous solution on solid adsorbents*. *J. Colloid Interf. Sci* 1996; 179: 181-87.

[7] Fontecha-Cámara MA, López-Ramón MV, Pastrana-Martínez LM, Moreno-Castilla C. *Kinetics of diuron and amitrole adsorption from aqueous solution on activated carbons*. *J. Hazardous Materials* 2008; 156: 472-77.

[8] Li L, Quinlivan PA, Knappe DRU. *Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution*. *Carbon* 2002; 40: 2085-00.

- [9] Coughlin R, Ezra FS. *Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon*. Environ Sci. Technol. 1968; 2: 291-97.
- [10] Mattson JS, Mark HB Jr, Malbin MD, Weber WJ Jr, Crittenden JC. *Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols*. J. Colloid Interf. Sci. 1969; 31: 116-30.
- [11] Mahajan OP, Moreno-Castilla C, Walker PL Jr. *Surface-treated activated carbon for removal of phenol from water*. Sep. Sci. Technol. 1980; 15: 1733-52.
- [12] Rivera-Utrilla J, Utrera-Hidalgo E, Ferro-García MA, Moreno-Castilla C. *Comparison of activated carbons prepared from agricultural raw materials and spanish lignites when removing chlorophenols from aqueous solutions*. Carbon 1991; 29: 613-19.
- [13] Stoeckli F, López-Ramón MV, Moreno-Castilla C. *The adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by activated carbons described by the Dubinin-Astakhov equation*. Langmuir 2001; 17: 3301-06.
- [14] Fontecha-Cámara MA, López-Ramón MV, Álvarez-Merino MA, Moreno-Castilla C. *Temperature-dependence of herbicide adsorption from aqueous solutions on activated carbon fiber and cloth*. Langmuir 2006; 22: 9586-90
- [15] Fontecha-Cámara MA, López-Ramón MV, Álvarez-Merino MA, Moreno-Castilla C. *Effect of surface chemistry, solution pH and ionic strength on removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber*. Langmuir 2007; 23: 1242-47
- [16] Newcombe G, Drikas M. *Adsorption of NOM onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic effects*. Carbon 1997; 35: 1239-50.
- [17] Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo I, Ferro-García MA, Moreno-Castilla C. *Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption*. J. Chem.

Technol. Biotechnol. 2001; 76: 1209-15.

[18] Moreno-Castilla C, Bautista-Toledo I, Ferro-García MA, Rivera-Utrilla J. *Influence of support surface properties on activity of bacteria immobilised on activated carbons for water denitrification*. Carbon 2003; 41: 1743-49.

[19] Álvarez-Merino MA, López-Ramón MV, Moreno-Castilla C. *A study of the static and dynamic adsorption of Zn(II) ions on carbon materials from aqueous solutions*. J. Colloid Interf. Sci. 2005; 288: 335-41.

# 7. Nuevas tecnologías en el tratamiento de aguas (I). Procesos avanzados de oxidación

**J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, J.D. Méndez-Díaz**  
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de  
Granada.

## 1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

El agua es el compuesto químico más abundante de la biosfera, además de ser una de las sustancias más importante del medio natural, imprescindible para el sustento de la vida en nuestro planeta. Existen unos reservorios de agua entre los que circula dicho recurso, estimándose que la cantidad total de agua en nuestro planeta es de unos 1190 mil billones de m<sup>3</sup>. A pesar de este enorme volumen, apenas el 3% se encuentra como agua dulce y, de esta última cantidad, la mayor parte está almacenada en forma de hielo en los cascos polares y glaciares, mientras que el resto se encuentra como agua subterránea o superficial [1].

El agua es primordial para la salud y la supervivencia de los seres vivos. Un aumento del nivel de vida entraña un mayor consumo de agua; de hecho, la relativa abundancia y seguridad del suministro hídrico en los países industrializados es, en gran medida, el factor que ha facilitado el desarrollo económico. Sin embargo, incluso en estos países, hoy en día el agua no es un recurso abundante y disponible en cantidad y calidad suficiente para sus diversos usos [2].

En la naturaleza, el agua, generalmente, no se encuentra pura, sino que suele estar acompañada de otras sustancias. El agua transporta desde enormes piedras hasta compuestos químicos disueltos, desde materia inorgánica hasta microorganismos. Su rol único, en términos de transporte, se debe a sus especiales características que le dan unas propiedades adecuadas para poder disolver determinadas sustancias químicas, especialmente aquellas que puedan mantener una fuerte interacción con sus moléculas polares.

Un contaminante se define como “una sustancia que aparece en el ambiente, al menos en parte, como resultado de las actividades humanas, y que tiene un efecto nocivo sobre el entorno” [3]. El término contaminante es muy amplio y se refiere a una gama de compuestos que incluyen desde nutrientes, que dan lugar a un enriquecimiento del ecosistema, a compuestos tóxicos que pueden ser carcinógenos (causantes de cáncer), mutagénicos (causan daño a los genes) o teratogénicos (causan anomalías a embriones en

desarrollo). Una de las clasificaciones de contaminantes más útiles los divide en dos grandes grupos, aquellos que afectan al medio físico y los que son directamente tóxicos a los organismos [4]. La contaminación ambiental del sistema terrestre por compuestos químicos es un fenómeno comúnmente extendido, puesto que se utiliza un elevado número de compuestos orgánicos e inorgánicos para una gran diversidad de aplicaciones. A ellos hay que añadir todos aquellos productos vertidos como subproductos no deseados generados en diversos procesos tecnológicos. A toda alteración de las condiciones físico-químicas del entorno acuático se le denomina como “contaminación acuática”. Los desechos que son vertidos a las aguas se pueden clasificar en tres tipos: domésticos, industriales y agrícolas [5]. Otros aspectos no menos importantes relacionados con la contaminación de las aguas son los problemas de olor y sabor que, si bien no suelen representar un problema grave para la salud, pueden hacer que el agua no sea adecuada para su uso habitual.

## 2. SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE LAS AGUAS

El crecimiento demográfico y el aumento de la actividad industrial han sido los principales responsables de la gran demanda de agua destinada a usos domésticos, públicos o industriales y, una vez utilizada, del enorme volumen de efluentes vertidos al medio acuático. Aunque el agua es un recurso renovable muy abundante, las cantidades de agua dulce son finitas. La presión negativa causada sobre el ecosistema es especialmente alta en los países tecnológicamente avanzados; por ello, en las últimas décadas, ha habido una gran sensibilización por parte de organismos públicos y privados, acerca de la importancia de la calidad de los recursos hídricos en dichos países. En la actualidad, las tecnologías de tratamiento de aguas tienen dos objetivos fundamentales: 1º) adecuar el abastecimiento para que su consumo no provoque daño alguno al organismo humano, y 2º) disminuir el impacto ambiental de las descargas de residuos líquidos provenientes de la agricultura, la industria y la población, y generar residuos finales que cumplan con los flujos y concentraciones de contaminantes estipulados en la legislación vigente.

Las aguas que llegan a los sistemas de abastecimiento pueden tener distintos orígenes (superficiales, subterráneas o marinas), pero, en general, estas aguas no suelen ser adecuadas para el consumo humano o su empleo en la industria, sino que es necesario un tratamiento de las mismas para que sean aceptables para su finalidad. El agua para el consumo humano puede ser destinada a uso doméstico (biológico o higiene), público (limpieza y riegos) o industrial, pero, siempre que el suministro sea conjunto, la calidad exigida al agua quedará determinada por el uso biológico (apenas el 1-2% del total). Así, el agua de la red de suministro tiene que cumplir los requisitos mínimos exigidos para un agua potable.

Los sistemas de tratamiento convencionales resultan inadecuados para eliminar por completo una gran cantidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en las aguas, ya que, en su mayoría, no son compuestos metabolizables por los microorganismos como fuente de carbono, pudiendo incluso inhibir la actividad de éstos o producir su bioacumulación en la cadena trófica. Por lo tanto, actualmente son requeridos tratamientos más efectivos para reducir el impacto ambiental potencial de los efluentes, y cumplir con legislaciones cada vez más estrictas. Por esta razón, para llevar a cabo una depuración eficaz del agua es necesario someterla a tratamientos terciarios, entre los que cabe mencionar:

- Sistemas biológicos para la eliminación de nitrógeno.
- Intercambio iónico para la eliminación de iones.
- Adsorción sobre carbón activado para la eliminación tanto de contaminantes orgánicos como inorgánicos.
- Precipitación química para eliminación de fósforo.
- Destilación para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles.
- Extracción líquido-líquido.
- Oxidación avanzada para eliminar compuestos orgánicos tóxicos, fundamentalmente, aquellos que son biorefractarios.

Muchos de estos sistemas están, aún, en fase de estudio y no han sido aplicados en el ámbito industrial debido al desconocimiento acerca del mecanismo implicado, la influencia de las variables operacionales en su rendimiento, la cinética de reacción y problemas con el diseño del reactor.

### 3. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Las aguas contaminadas, generalmente, pueden ser tratadas de forma eficaz mediante plantas de tratamiento biológico, empleo de adsorbentes o tratamientos químicos convencionales (cloración, ozonización u oxidación con permanganato); sin embargo, en ocasiones, estos procedimientos no son capaces de degradar los contaminantes presentes hasta los niveles requeridos por la ley o el posterior uso del efluente. En los últimos años, se vienen estudiando nuevas tecnologías, conocidas como procesos avanzados de oxidación PAO, que han demostrado ser muy eficientes en la oxidación de un elevado número de compuestos orgánicos e inorgánicos. La base de todos estos procesos es la generación de radicales libres ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^-^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ), siendo el principal responsable el radical hidroxilo  $\text{HO}^\bullet$ . Estos radicales libres son especies altamente reactivas, capaces de atacar con éxito a la mayor parte de las moléculas orgánicas e inorgánicas, con constantes de velocidad de reacción muy elevadas que oscilan entre  $10^6$ - $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Así pues, los PAO se definen como: “aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interactuar con los contaminantes del medio”. El elevado número de sistemas que pueden generar estos radicales (Tabla 1) hace que estos procesos avanzados de oxidación sean muy versátiles.

*Tabla 1. Tecnologías basadas en procesos avanzados de oxidación usadas para la depuración de aguas*

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
• Oxidación en agua sub/supercrítica	• Fotólisis del agua con UV de vacío
• Reactivo Fenton ( $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ )	• UV/peróxido de hidrógeno
• Oxidación electroquímica	• Foto-Fenton
• Radiólisis	• UV/ozono
• Plasma no térmico	• Fotocatálisis heterogénea
• Ultrasonidos	
• Ozonización en medio alcalino ( $\text{O}_3/\text{OH}^-$ )	
• Ozonización en presencia de peróxido de hidrógeno ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )	
• Ozonización catalítica	

A continuación, se describen, brevemente, los procesos avanzados de oxidación mostrados en la Tabla 1, salvo los basados en la oxidación electroquímica y radiólisis que serán discutidos en Capítulos posteriores.

### **3.1. Procesos avanzados de oxidación no fotoquímicos**

A continuación se describen los procesos avanzados de oxidación no fotoquímicos, es decir, aquellos en los que no participa la radiación luminosa.

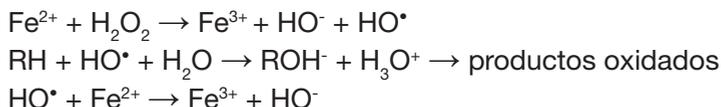
#### **3.1.1. Oxidación en agua sub/supercrítica**

El proceso que opera en condiciones subcríticas se lleva a cabo a presiones comprendidas entre 10-200 bares y temperaturas, entre 150-370° C. Estas técnicas permiten la oxidación de los contaminantes en una mezcla de agua con oxígeno o aire, a altas presiones y temperaturas [6, 7]. Durante el proceso, se produce la carbonización primaria de los compuestos orgánicos, y a continuación, reaccionan con los radicales hidroxilo generados en la transformación catalítica del O<sub>2</sub>. Aquellos sistemas que utilizan catalizadores homogéneos o heterogéneos se denominan procesos de oxidación catalizada en aire húmedo (CWAO). Como catalizadores se han utilizado sales de Cu(II), carbón activado y óxidos [8, 9]. El mayor inconveniente de esta variante es la retirada del catalizador al finalizar el tratamiento.

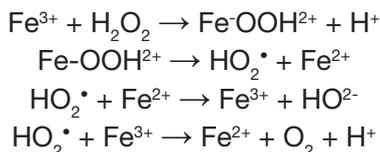
En la oxidación de los contaminantes con agua supercrítica [10], se usa agua en condiciones de presión y temperatura superiores a las de su punto crítico, temperaturas comprendidas entre 450-700°C y presiones de hasta 250 bares. En condiciones supercríticas, el agua se comporta como un fluido de baja densidad y viscosidad, por lo que aumenta la solubilidad de compuestos orgánicos y gases, evitando los procesos de transferencia de masa. Un inconveniente de esta técnica es la necesidad de disponer de materiales y equipos capaces de trabajar en estas condiciones experimentales tan extremas, lo que incrementa su coste.

### 3.1.2. Reactivo Fenton

Este sistema fue descubierto en 1894 por H.J.H. Fenton [11]. Este investigador demostró que las disoluciones ferrosas con peróxido de hidrógeno eran capaces de oxidar compuestos orgánicos. A pesar de ello, no fue hasta el año 1934, cuando el mecanismo fue identificado por Haber y Weiss [12]; este mecanismo implica la formación de radicales HO•. La base de este sistema consiste en la generación de radicales hidroxilo mediante la reacción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con sales de Fe(II) a pH próximo a 3, para evitar la precipitación del Fe(OH)<sub>3</sub>. El mecanismo de este proceso se recoge en las reacciones siguientes:



Además, a valores de pH menores de 3, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe(III) descompone al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O a través de un mecanismo en cadena [13].



Hoy en día, este proceso se utiliza para tratar una gran variedad de desechos industriales que contienen compuestos orgánicos tóxicos (fenoles, formaldehído, pesticidas, etc.). En la Figura 1 se representa, a modo de ejemplo, la velocidad de oxidación del surfactante aniónico dodecilbencensulfonato sódico (SDBS) mediante el reactivo Fenton para varias concentraciones del mismo, manteniendo constante la relación [Fe(II)]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] en la proporción 1:1. Los resultados mostrados en la Figura 1 indican que la eliminación del SDBS mediante Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: I) es un proceso rápido, consumiéndose la totalidad del oxidante en los primeros minutos, y II) el proceso de generación de radicales HO• es muy eficiente, degradándose el 70% de SDBS después de 2 min de tratamiento al llevar a cabo la experiencia con una concentración de reactivo de 20 mg L<sup>-1</sup>.

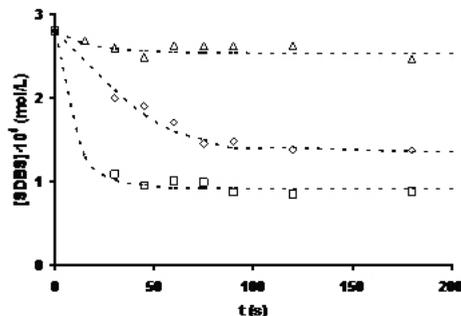


Figura 1. Influencia de la concentración de reactivo Fenton en la velocidad de oxidación del SDBS.  $pH = 2$ ;  $T = 298\text{ K}$ ;  $[SDBS]_0 = 2,87 \times 10^{-5}\text{ M}$ . ( $\Delta$ ),  $[Fe(II)] = [H_2O_2] = 2\text{ mg/L}$ ; ( $\diamond$ ),  $[Fe(II)] = [H_2O_2] = 10\text{ mg/L}$ ; ( $\square$ ),  $[Fe(II)] = [H_2O_2] = 20\text{ mg/L}$ .

Uno de los factores que debe considerarse al trabajar con el reactivo Fenton es la proporción  $Fe(II)/H_2O_2$  empleada. Esta relación es muy importante desde un punto de vista operacional, con el fin de optimizar, logrando la máxima eficiencia, los recursos empleados en el tratamiento de aguas.

En las Figuras 2 y 3 se muestra la influencia que tiene la relación  $Fe(II)/H_2O_2$  en la velocidad de eliminación del SDBS. Los resultados obtenidos indican que un aumento en la concentración de  $Fe(II)$  o  $H_2O_2$  en el sistema produce un incremento en la velocidad de eliminación del SDBS, pero que la dosis de  $H_2O_2$ , manteniendo fija la concentración de  $Fe(II)$  en el medio no mejora, en gran medida, la eficiencia del proceso; por el contrario, cuando se mantiene fija la concentración de  $H_2O_2$  y se incrementa la cantidad de  $Fe(II)$  adicionada, la eficiencia del sistema se potencia considerablemente. Así, como se observa en la Figura 2, se han obtenido porcentajes de eliminación de SDBS del 11% y 70%, una vez consumido todo el reactivo, para dosis de 2 y 20 mg/L de  $Fe(II)$ , respectivamente; sin embargo, al aumentar la concentración de  $H_2O_2$  de 2 a 20 mg/L, manteniendo constante la concentración de  $Fe(II)$  (Figura 3), la velocidad de reacción aumenta considerablemente mientras que el porcentaje final de SDBS degradado no se incrementa en gran extensión (36-59%). Este hecho es debido a que, cuando existe un exceso de  $H_2O_2$ , parte de los  $HO^*$ , generados en el medio, se consume en reacciones secundarias y no se invierte en la oxidación del SDBS. De esta forma, a elevadas concentraciones de  $H_2O_2$ ,

parte de éste actuaría como agente atrapador de radicales.

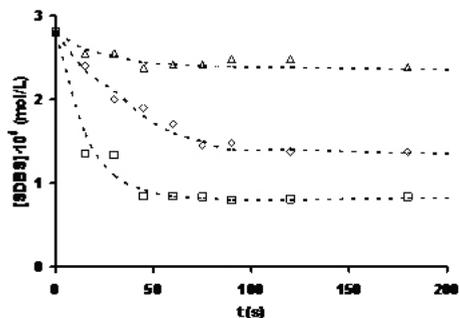


Figura 2. Influencia de la concentración del Fe(II) en la velocidad de eliminación del SDBS mediante reactivo Fenton.  $pH = 2$ ;  $T = 298$  K;  $[SDBS]_0 = 2,87 \times 10^{-5}$  M;  $[H_2O_2] = 10$  mg/L. ( $\Delta$ ),  $[Fe(II)] = 2$  mg/L; ( $\diamond$ ),  $[Fe(II)] = 10$  mg/L; ( $\square$ ),  $[Fe(II)^{2+}] = 20$  mg/L.

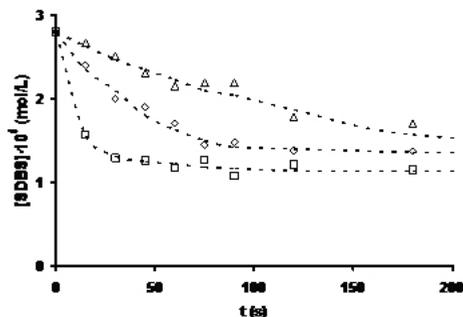


Figura 3. Influencia de la concentración del  $H_2O_2$  en la velocidad de eliminación del SDBS mediante reactivo Fenton.  $pH = 2$ ;  $T = 298$  K;  $[SDBS]_0 = 2,87 \times 10^{-5}$  M;  $[Fe(II)] = 10$  mg/L. ( $\Delta$ ),  $[H_2O_2] = 2$  mg/L; ( $\diamond$ ),  $[H_2O_2] = 10$  mg/L; ( $\square$ ),  $[H_2O_2] = 20$  mg/L.

### 3.1.3 Plasma no térmico

Con frecuencia, se habla del plasma como el cuarto estado de la materia con características propias, que contiene iones y electrones libres (gas eléctrico) diferenciándolo, de este modo, del estado gaseoso, en el que no existen efectos colectivos importantes. En forma no térmica, el plasma puede generarse por una descarga eléctrica o mediante bombardeo de un gas con un haz de electrones de alta energía. Estos plasmas son buenas fuentes de especies reactivas, altamente reductoras y oxidantes, como  $O(^3P)$ ,  $HO^\bullet$ , N, H, NH, CH,  $O_3$ ,  $O_2(^1\Delta)$  y los propios electrones del plasma, lo

que permite su empleo en la degradación de múltiples especies químicas. Así, se usa en la remoción de:

- $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$  de gases efluentes.
- Descomposición de hidrocarburos alifáticos y alifáticos halogenados.
- Tratamiento de gases efluentes industriales y de incineradores.
- Tratamiento de VOCs en suelos y aguas subterráneas (previa transferencia a la fase vapor por bombeo).
- Tratamiento de sólidos contaminados con VOCs (previa aplicación de calor y fluidización en un gas inerte).

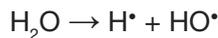
Las ventajas que presenta esta técnica son:

1. No genera subproductos tóxicos.
2. Opera a presiones y temperaturas cercanas a la ambiente.
3. No requiere combustible (minimiza residuos secundarios).
4. Puede eliminar simultáneamente compuestos orgánicos peligrosos y emisiones del tipo  $\text{SO}_x/\text{NO}_x$ .
5. No requiere catalizadores.

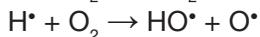
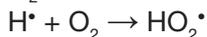
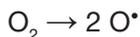
### 3.1.4. Ultrasonidos

Esta técnica se basa en el uso de ultrasonidos de alta potencia (15 kHz - 1 MHz) y el aprovechamiento de la cavitación electrohidráulica, que consiste en el crecimiento y colapso cíclico de burbujas de gas. El gas implota y se alcanzan temperaturas y presiones locales muy altas. La degradación de la materia orgánica por sonólisis puede producirse mediante cuatro procesos:

- Reacciones de agua supercrítica.
- Pirólisis directa.
- Reacciones con los radicales generados por la reacción térmica:



- Reacciones que tienen lugar en presencia de oxígeno:



A pesar de que la técnica es relativamente simple y económicamente competitiva, sólo recientemente se ha demostrado su aplicación como un innovador tratamiento para la eliminación de

contaminantes. Existen diferentes estudios [14-16] que ponen de manifiesto la gran eficiencia de los ultrasonidos en la degradación de un elevado número de compuestos como:

- Derivados fenólicos.
- Pesticidas.
- Hidrocarburos poliaromáticos, alifáticos, alifáticos clorados.
- p-nitrofenol.
- Colorantes y surfactantes.

Este sistema está especialmente recomendado para tratar sustratos volátiles, ya que la combustión se realiza directamente dentro de las burbujas calientes colapsantes. El rendimiento de esta tecnología puede mejorarse agregando  $H_2O_2$ ,  $O_3$  ó  $Fe(II)$ . Los efectos sinérgicos de la sonólisis combinada con reacciones tipo Fenton u ozonólisis aumentan notablemente la velocidad de transformación de los contaminantes.

### 3.1.5. Ozonización en medio alcalino

En 1988 Aieta y col. [17] presentaron un esquema ilustrativo de la reactividad del ozono en disolución acuosa. La Figura 4 resume las dos vías de reacción del ozono: i) mediante reacción directa del sustrato con el ozono molecular, la cual es selectiva pero lenta o nula con algunas especies, y ii) mediante descomposición y generación de radicales hidroxilos  $HO^\bullet$ , que atacan al sustrato de forma rápida pero no selectiva.

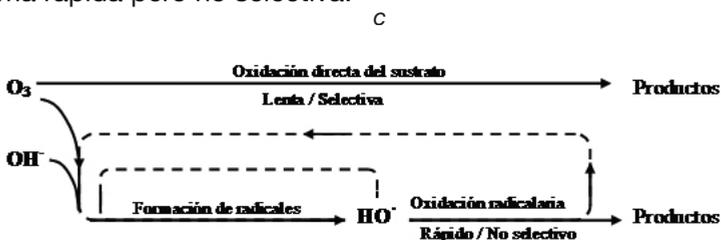
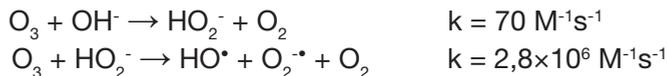


Figura 4. Vías de reacción del Ozono.

Adicionalmente, los radicales hidroxilos presentes en el medio reaccionan de forma rápida con el ozono molecular, contribuyendo a la descomposición autocatalítica del ozono. El mecanismo y las cinéticas de reacción implicadas en la descomposición del ozono en

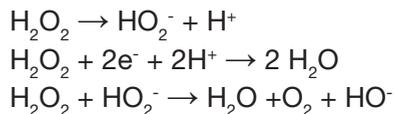
fase acuosa han sido estudiados por diversos investigadores [18-21]. La estabilidad del ozono depende, en gran medida, de la matriz acuosa, especialmente del pH, del tipo de materia orgánica natural presente y de la alcalinidad [22]. El pH del agua es especialmente importante porque los iones hidróxido catalizan la descomposición del ozono:



Así, la descomposición del ozono se acelera de forma espontánea incrementando el pH de la disolución, lo que conduce a un proceso avanzado de oxidación. Sin embargo, debe considerarse que un incremento considerable del pH, dependiendo de la composición del agua, puede producir un efecto negativo debido a la acción inhibitoria de atrapadores de radicales, como son los iones bicarbonato o carbonato que son estables en medios alcalinos [23].

### 3.1.6. Ozonización en presencia de peróxido de hidrógeno

La adición de peróxido de hidrógeno favorece la velocidad de ozonización de los compuestos orgánicos del medio. La combinación de ozono y peróxido de hidrógeno se usa, esencialmente, en la oxidación de aquellos contaminantes que conllevan un gran consumo de ozono. El peróxido de hidrógeno es un ácido débil ( $pK_a = 11,6$ ), un poderoso oxidante y un compuesto inestable que dismuta con facilidad:



Se ha demostrado que la base conjugada del peróxido de hidrógeno (anión hidroperóxido) inicia el proceso de descomposición del ozono en fase acuosa mediante una reacción de transferencia electrónica. Aprovechando la capacidad del  $\text{H}_2\text{O}_2$  para iniciar la descomposición del ozono en fase acuosa (Figura 5), numerosos investigadores han usado este proceso para llevar a cabo una oxidación más rápida y efectiva de la materia orgánica presente en las aguas [24-29].

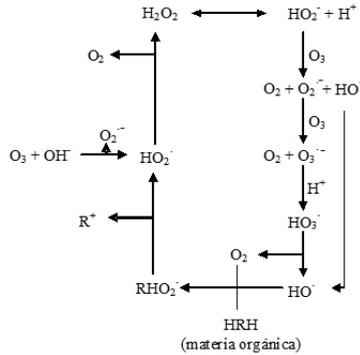


Figura 5. Mecanismo de oxidación de un compuesto orgánico (HRH) mediante  $O_3/H_2O_2$ .

La presencia de  $H_2O_2$  en el sistema favorece el proceso de oxidación, aunque, la posibilidad de que el  $H_2O_2$  adicionado sea consumido en reacciones con otros contaminantes, ha impedido que este método sea aplicado en la depuración de efluentes industriales. Fernández y col. [30] compararon la eficiencia del sistema  $O_3/H_2O_2$  frente a la fotólisis en la eliminación de alquilbencensulfonatos lineales (LAS), observando la completa degradación de la mezcla de surfactantes a los 20 minutos de ozonización.

En la Figura 6 se muestran, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos durante la ozonización del SDBS en presencia de peróxido de hidrógeno para una relación de concentraciones  $[O_3]/[H_2O_2]$  comúnmente aplicada en los tratamientos de aguas.

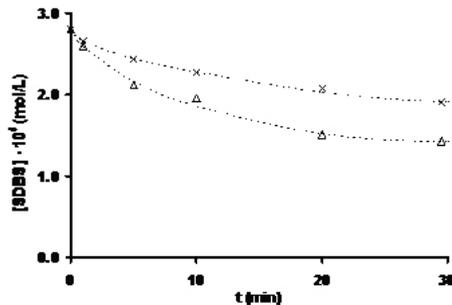


Figura 6. Comparación de diferentes procesos de ozonización en la eliminación del SDBS.  $pH = 7$ ;  $T = 298 K$ ;  $[SDBS]_0 = 2,87 \times 10^{-5} M$ ;  $[O_3] = 2 \times 10^{-5} M$ ;  $[H_2O_2] = 1 \times 10^{-5} M$ . (x),  $O_3$ ; ( $\Delta$ ),  $O_3/H_2O_2$ .

Los resultados presentados en la Figura 6 indican que la presencia de  $H_2O_2$  durante el proceso de ozonización del SDBS incrementa considerablemente la velocidad de eliminación del mismo. Así, transcurridos 30 minutos de tratamiento, el porcentaje de SDBS eliminado es de un 50% para el sistema basado en el uso de  $O_3/H_2O_2$ , prácticamente el doble que el obtenido al emplear únicamente ozono. La gran eficacia mostrada por el sistema  $O_3/H_2O_2$  se debe a una mayor extensión del proceso de transformación del ozono en radicales  $HO^\bullet$ , que reaccionan muy rápidamente con SDBS ( $k_{OH} \approx 1.16 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ ). Un estudio más detallado de estos sistemas ha sido publicado previamente [31-32].

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por otros autores en la eliminación de microcontaminantes orgánicos de las aguas [30, 33-35]. Sin embargo, a pesar de esta notable mejora, el sistema  $O_3/H_2O_2$  no presentó la suficiente capacidad oxidante como para alcanzar la mineralización de la materia orgánica, es decir, su paso a dióxido de carbono (Figura 7). Las medidas de toxicidad (Figura 8) muestran que la degradación del SDBS en este proceso no genera subproductos de reacción tóxicos [36].

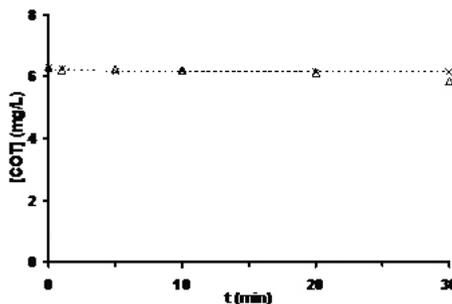


Figura 7. Evolución del carbono orgánico total presente en el medio durante la ozonización de SDBS en distintos sistemas de tratamiento.  $pH = 7$ ;  $T = 298 K$ ;  $[SDBS]_0 = 2,87 \times 10^{-5} M$ ;  $[O_3] = 2 \times 10^{-5} M$ ;  $[H_2O_2] = 1 \times 10^{-5} M$ . (x),  $O_3$ ; (Δ),  $O_3/H_2O_2$ .

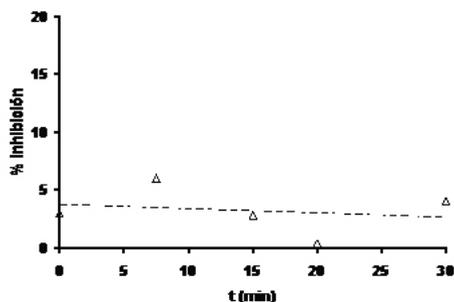


Figura 8. Evolución de la toxicidad del SDBS y los subproductos generados durante su ozonización en presencia de peróxido de hidrógeno.  $pH = 7$ ;  $T = 298\text{ K}$ ;  $[SDBS]_0 = 2,87 \times 10^{-5}\text{ M}$ ;  $[O_3] = 2 \times 10^{-5}\text{ M}$ ;  $[H_2O_2] = 1 \times 10^{-5}\text{ M}$ .

### 3.1.7. Ozonización catalítica

La investigación sobre nuevas alternativas a los procesos de oxidación avanzada tradicionales se ha incrementado, significativamente, en las últimas décadas con el desarrollo de los procesos de ozonización catalítica. Estos nuevos tratamientos se basan en la adición de determinados reactivos al sistema, generalmente, metales pesados, que aumenten la efectividad del ozono como agente oxidante. Estas sustancias, denominadas catalizadores, participan en el mecanismo de reacción pero no son consumidas en el proceso. Según el estado físico en el que se encuentre la especie que actúa como catalizador, se pueden distinguir dos tipos: catálisis homogénea (catalizador disuelto en fase acuosa) y catálisis heterogénea (catalizador sólido o soportado). A continuación se describen cada uno de estos procesos catalíticos.

#### 3.1.7.1. Ozonización catalítica homogénea

Una de las primeras investigaciones en este campo fue realizada por Hewes y Davison [37], quienes observaron que la adición de determinadas sales al proceso de ozonización de compuestos fenólicos aumentaba la mineralización de la materia orgánica. Posteriormente, otros investigadores [38,39] detectaron que, gracias a estos catalizadores, podía aumentarse la efectividad en la decoloración de efluentes procedentes de industrias textiles o acelerar la oxidación de compuestos disueltos en medios ácidos.

A diferencia de lo que sucede con otros procesos avanzados de oxidación, no se puede plantear un mecanismo de reacción general para la ozonización catalítica homogénea, puesto que, según los compuestos que intervengan, el sistema puede comportarse de forma muy diferente. Mientras que algunos investigadores han indicado que la presencia de iones de metales de transición no promueve la generación de radicales libres [40], explicando que la mayor oxidación del sustrato se produce gracias a la formación de un complejo altamente reactivo frente al ozono [39], otros estudios han justificado la potenciación de la degradación del sustrato mediante la generación de radicales hidroxilo [41]. La bibliografía revisada muestra que aquellas especies metálicas, independientemente de si se encuentran en forma de cationes o aniones, que pueden ser susceptibles de ser oxidadas en el proceso de ozonización tendrían la capacidad para actuar como agentes iniciadores/promotores del proceso de transformación del ozono en radicales HO<sup>•</sup>. A pesar de la mejora del rendimiento del proceso, la necesidad de añadir las especies metálicas al sistema aumenta las dificultades para la aplicación de la ozonización catalítica homogénea en la depuración de residuos líquidos, puesto que se introducen especies altamente contaminantes al sistema. Con el fin de solucionar los inconvenientes derivados del uso de catalizadores disueltos en el agua a tratar, se ha propuesto la utilización de catalizadores sólidos, de forma que sea más sencilla su retirada del efluente.

En la Figura 9 se exponen los resultados obtenidos al estudiar la degradación del ácido naftalentrisulfónico (NTS) en presencia de diferentes catalizadores metálicos. Este ácido es un contaminante encontrado en las aguas procedentes de la industria del cemento y del curtido de pieles. En dicha Figura se observa que la presencia de Mn(II), Fe(II) y, en menor medida, Ni(II), Cr(III) y Zn(II) incrementa la velocidad de ozonización del NTS, mientras que el resto de metales estudiados no parecen afectar al proceso de ozonización del mismo.

De acuerdo con los resultados de la Figura 9 y los respectivos potenciales de reducción, en las condiciones de trabajo (pH = 2), de los metales estudiados, los cationes metálicos que actúan como catalizadores del proceso de ozonización del NTS son aquellos susceptibles de ser oxidados directamente por el ozono (Fe(II), Mn(II), Cr(III), Ni(II) y Zn(II)).

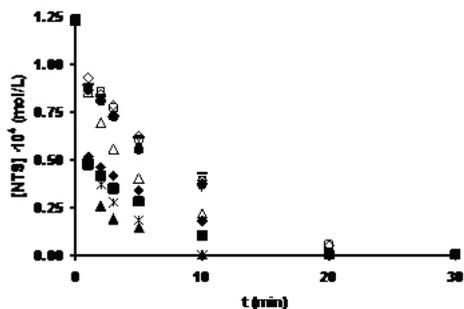


Figura 9. Ozonización del NTS en presencia de catalizadores metálicos disueltos. pH = 2; T = 298 K. (◊), Sin catalizador; (◆), Ni(II); (▲), Fe(II); (\*), Mn(II); (◊) Zn(II); (■), Sr(II); (Δ), Cr(III); (+) Cd(II); (●), Hg(II); (-) Cu(II).

En la Figura 10 se muestra la evolución de la concentración de Fe(II), Zn(II), Cr(III), Mn(II) y Cd(II) durante el proceso de ozonización del NTS, observándose que la concentración de las especies metálicas que presentan actividad catalítica en el proceso de ozonización del NTS disminuye a medida que aumenta el tiempo de tratamiento (Figura 10). Por el contrario, la concentración de las especies metálicas sin actividad catalítica, en la Figura 10 se representa, a modo de ejemplo, el Cd(II), permanece inalterable durante el proceso de ozonización del NTS. Estos resultados confirman que el mecanismo catalítico de los metales en el proceso de ozonización de compuestos orgánicos transcurre a través de un proceso que implica reacciones de oxidación-reducción.

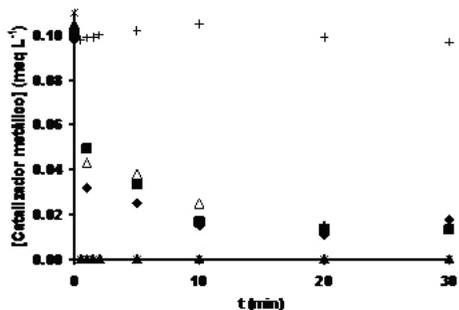


Figura 10. Evolución de la concentración de catalizador metálico durante el proceso de ozonización del NTS. pH = 2; T = 298 K. (◆), Ni(II); (▲), Fe(II); (\*), Mn(II); (■) Zn(II); (Δ), Cr(III); (+) Cd(II).

Los cationes metálicos que presentan una mayor actividad catalítica en el proceso de degradación del NTS son aquellos cuya concentración se reduce bruscamente en el proceso de ozonización, Fe(II) y Mn(II). Este hecho provocaría la generación de una elevada concentración de radicales hidroxilo en el medio, potenciándose, de este modo, la extensión del proceso radicalario de descomposición del ozono y, por lo tanto, la degradación del NTS. Por el contrario, los catalizadores Ni(II), Cr(III) y Zn(II), al reaccionar más lentamente frente al ozono (Figura 10), generarían una menor concentración de radicales hidroxilo en el medio. Este hecho reduciría la extensión del mecanismo radicalario de descomposición del ozono en especies de gran poder oxidante y, consecuentemente, provocaría un menor incremento en la velocidad de degradación del NTS. Una discusión detallada de estos resultados se encuentra en un artículo previo, donde se exponen los mecanismos implicados en estos procesos [42].

### 3.1.7.2. Ozonización catalítica heterogénea

La catálisis heterogénea es la que tiene lugar en sistemas con dos o más fases, siendo la más frecuente el empleo del catalizador en fase sólida y los reactivos en fase gaseosa o líquida. La mayoría de las publicaciones de este campo se han centrado en el estudio de reacciones en fase gaseosa, aunque en los últimos años se ha incrementado el número de investigadores que han dedicado su atención a las reacciones en fase líquida. Desde que Chen y col. [43] publicaron resultados sobre la ozonización catalítica heterogénea de algunos compuestos empleando  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como catalizador, se ha estudiado un gran número de catalizadores, entre ellos: óxidos metálicos [44], óxidos metálicos soportados [45, 46], metales soportados [47], materiales mesoporosos [48] o carbones activados [49]. En general, la actividad catalítica de estos catalizadores se basa, principalmente, en la generación de especies radicalarias como el radical hidroxilo; por ello, la eficiencia de la catálisis heterogénea en la descomposición del ozono vendrá influenciada, en gran medida, tanto por las características de la disolución (pH, temperatura, fuerza iónica, etc.) como por las propiedades químicas y texturales del catalizador. De entre la gran cantidad de materiales que se han empleado como catalizadores heterogéneos, se pueden destacar cuatro grandes tipos:

- 1) Metales soportados.
- 2) Óxidos metálicos.
- 3) Óxidos metálicos soportados.
- 4) Carbones activados.

### 3.1.7.2.1. Metales soportados

Tras los primeros resultados publicados por Heinig y col. [50], el uso de catalizadores basados en metales depositados sobre distintos soportes comenzó a ser objeto de estudio a finales de los años 90, existiendo, en la actualidad, mucha incertidumbre acerca del mecanismo involucrado y de la influencia de las diferentes variables operacionales en este proceso. Los resultados obtenidos por Karpel Vel Leitner y col. [51] indicaron que la adsorción de la materia húmica disuelta sobre la superficie del catalizador reduce la actividad catalítica de los catalizadores metálicos soportados sobre alúmina, mientras que los catalizadores soportados sobre  $\text{TiO}_2$ , donde apenas se produce adsorción de la misma, mostraron mejores rendimientos. El valor del pH de la disolución y el proceso de adsorción, aunque son importantes, no siempre son determinantes en la actividad del catalizador en el proceso de ozonización de contaminantes orgánicos; así, puede ocurrir que sea el método de síntesis del catalizador, y, en consecuencia, la estructura química del mismo, lo que controle la descomposición del ozono en radicales hidroxilo [52, 53]. Lin y col. [54] han estudiado la actividad catalítica de más de 20 catalizadores (alúmina, sílice, carbones activados impregnados con metales, etc.) en la ozonización de ácido fórmico, llegando a la conclusión de que el proceso de transformación del ozono en radicales  $\text{HO}^\bullet$  está, principalmente, controlado por la velocidad de difusión del mismo en la superficie del catalizador.

### 3.1.7.2.2. Óxidos metálicos

Dejando a un lado la estabilidad química, el parámetro más importante que determina la posibilidad de utilizar un óxido metálico como catalizador de la descomposición del ozono es su acidez o basicidad. Así, los centros activos de la superficie de un catalizador se localizan en aquellos grupos que actúan como ácidos de Brønsted o de Lewis, lo que estará condicionado, en gran medida, por el pH del medio. Los procesos de adsorción de

los contaminantes orgánicos sobre la superficie del catalizador desempeñan un papel fundamental en la actividad catalítica del óxido, ya que: I) es el primer paso que tiene lugar en el mecanismo catalítico de descomposición del ozono, y II) la afinidad del óxido metálico por determinadas especies inorgánicas presentes en la disolución (carbonatos, fosfatos, etc.) puede bloquear los sitios activos y reducir la eficiencia del catalizador.

Los investigadores de estos procesos han empleado un gran número de óxidos metálicos para estudiar la descomposición del ozono y/o la ozonización de contaminantes orgánicos en disolución. De esta forma, a modo de ejemplo, el ácido oxálico fue degradado con éxito, mediante el uso de catalizadores como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por distintos investigadores [44, 55, 56]. La optimización de las condiciones experimentales y los mecanismos de reacción han sido estudiadas por diversos autores, llegando a proponer catalizadores de diversa naturaleza para lograr, o mejorar, la degradación de contaminantes orgánicos y alcanzar la mineralización de la materia orgánica disuelta presente en el agua tratada.

### 3.1.7.2.3. Óxidos metálicos soportados

Con el fin de potenciar la actividad catalítica de los óxidos metálicos en el proceso de transformación del ozono en radicales  $\text{HO}^\bullet$ , se estudió la posibilidad de aumentar el área superficial de los mismos soportándolos sobre alúmina, arcillas, sílice o zeolitas; sin embargo, debido al proceso de lixiviación de los mismos, los resultados obtenidos no fueron del todo satisfactorios. Según Copper y col. [57], la presencia de una superficie heterogénea facilita la transferencia de ozono a la disolución y ayuda a su descomposición para generar especies radicalarias; gracias a ello, un gran número de compuestos orgánicos fueron degradados con mayor éxito cuando la ozonización se llevó a cabo en presencia de estos catalizadores soportados.

Recientemente se vienen estudiando unos nuevos materiales, denominados aerogeles orgánicos, que, debido a su fácil preparación y a sus propiedades químicas y texturales, se han convertido en la base de una gran cantidad de aplicaciones industriales [58-60]. En

la Figura 11 se muestran los resultados obtenidos al llevar a cabo la ozonización del ácido paraclorobenzoico (pCBA) en presencia de aerogel base (A) y de los correspondientes aerogeles de Co, Mn y Ti (A-Co(II), A-Ti(IV), A-Mn(II)), así como las correspondientes cinéticas de adsorción de este contaminante sobre las distintas muestras de aerogel estudiadas.

De los resultados presentados en la Figura 11, se puede destacar que la cinética de adsorción del pCBA sobre las distintas muestras de aerogeles es muy lenta; no observándose adsorción alguna del pCBA después de 60 min de contacto.

La presencia del aerogel preparado en ausencia de metal (muestra A) no incrementa la velocidad de eliminación del pCBA. Estos resultados indican que la matriz orgánica usada para la generación del aerogel no contribuye positivamente al proceso de transformación del ozono en radicales HO<sup>•</sup>. Los resultados presentados en la Figura 11 indican, además, que la velocidad de eliminación del pCBA se ve incrementada en presencia del aerogel de Mn, mientras que la presencia de los aerogeles dopados con Co y Ti, prácticamente, no aceleran la velocidad de eliminación del pCBA. Debido a la baja reactividad del pCBA frente al ozono, así como la lenta cinética de adsorción del este contaminante sobre las distintas muestras de aerogel consideradas, el incremento en la velocidad de oxidación del mismo en presencia del aerogel de Mn, sería debido, principalmente, a la generación de radicales HO<sup>•</sup> en el sistema. Además, el hecho de que el aerogel A, usado como blanco, no incremente la velocidad de eliminación del pCBA del medio, confirma que la actividad de los aerogeles en el proceso de transformación del ozono en radicales HO<sup>•</sup> estaría directamente relacionada con el metal presente en su superficie.

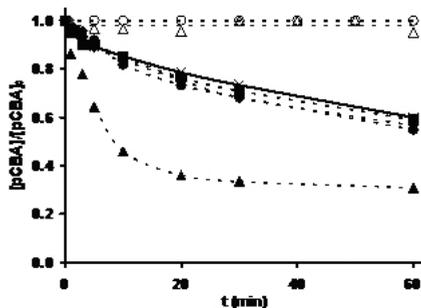


Figura 11. Ozonización del pCBA en presencia de distintos aerogeles.  $pH = 7$ ;  $T = 298\text{ K}$ ;  $[O_3] = 2 \times 10^{-5}\text{ M}$ ;  $[t\text{-BuOH}] = 8 \times 10^{-5}\text{ M}$ ;  $[\text{Aerogel}] = 2.5\text{ mg}^l$ . (x), Sin aerogel; (●), A; (■), A-Co(II)-15; (◆), A-Ti(IV)-15; (▲), A-Mn(II)-15. Los símbolos sin rellenar representan la cinética de adsorción sobre la muestra A (o) a A-Mn(II)-15 (△).

Con el fin de determinar el mecanismo por el cual el aerogel de Mn(II) acelera la velocidad de eliminación del pCBA del medio se llevaron a cabo análisis mediante XPS de las muestras, A-Co(II)-15, A-Mn(II)-15 y A-Ti(IV)-15, una vez que éstas habían sido sometidas al tratamiento de ozonización. Es interesante destacar que la muestra de aerogel que favorece la transformación del ozono en radicales hidroxilo (A-Mn(II)-15) es aquella en la que el metal incrementa su estado de oxidación después del proceso de ozonización. Así, en la muestra A-Mn(II)-15 el Mn superficial se encuentra presente en un 10% en forma de Mn(II), 4% en forma de Mn(III) y 2% en forma de Mn(IV). En el resto de los casos el estado de oxidación del metal permaneció inalterado, +2 y +4 para los casos del Co y Ti, respectivamente. Estos resultados indican que el mecanismo por el cual el aerogel A-Mn(II)-15 favorece la transformación del ozono en radicales  $HO^\bullet$  transcurre a través de un proceso de oxidación-reducción. Así, los metales susceptibles de ser oxidados por el ozono son potenciales iniciadores del proceso de transformación del ozono en radicales  $HO^\bullet$ . Un estudio más extenso de estos sistemas se puede encontrar en bibliografía [61].

### 3.1.7.2.4. Carbón activado

La textura porosa y la naturaleza química de los carbones activados los convierten en unos materiales idóneos para ser usados como adsorbentes, pero, por los mismos motivos, pueden actuar como

catalizadores o como soportes de catalizadores [62]. Aunque el número de estudios enfocados al uso del carbón activado como catalizador, o como soporte de catalizadores metálicos, para reacciones en disolución acuosa es mucho menor que los orientados a estudiar su papel como adsorbente, en los últimos diez años son muchos los investigadores que se están interesando por el papel catalítico del carbón.

El uso combinado de ozono y carbón activado, en un mismo proceso, se ha presentado recientemente como una opción atractiva para destruir compuestos orgánicos tóxicos [63-65]. Hasta hace poco tiempo, se pensaba que la mayor ventaja de adicionar carbón activado al sistema se debía a la alta capacidad de adsorción del mismo [66]; sin embargo, los estudios realizados por Jans y Hoigné [67] han mostrado que tanto el negro de carbón como el carbón activado catalizan la descomposición del ozono en fase acuosa. Estos autores han indicado que ambos tipos de carbón inician la reacción en cadena tipo radicalaria del ozono, que continúa en la fase acuosa acelerando la transformación del ozono en radicales hidroxilo libres.

Los resultados presentados por Zaror y col. [66] ya mostraban que la estabilidad del ozono en disolución acuosa se reduce, drásticamente, debido a la presencia de carbón activado, sugiriendo que podía ser debido a una combinación de la descomposición catalizada por la superficie y la participación de los grupos superficiales del carbón activado. Con el fin de determinar las propiedades químicas y texturales del carbón activado que favorecen la descomposición del ozono en radicales hidroxilo, Rivera-Utrilla y col. [64] llevaron a cabo experiencias de ozonización del ácido naftalentrissulfónico (NTS) en presencia de diferentes carbones activados comerciales; los resultados obtenidos se exponen en la Figura 12. Se observa que la velocidad de oxidación del NTS se ve incrementada en presencia de todos los carbones activados estudiados.

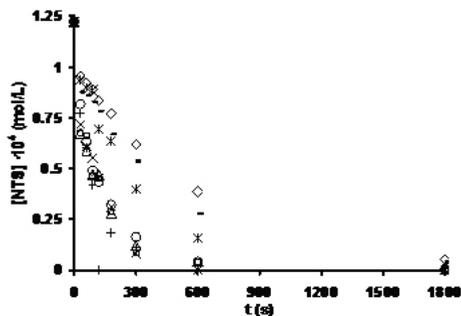
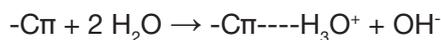


Figura 12. Ozonización del NTS en presencia de diferentes carbones activados. pH = 2; T = 298 K. (◇), sin carbón; (o), Filtrasorb 400; (Δ), Merck; (□), Ceca GAC; (\*), Ceca AC40; (×), Norit; (+), Sorbo; (-) Witco.

Los carbones Sorbo, Norit Merck y Filtrasorb 400 son los que más favorecen la oxidación del NTS, mientras que el carbón Witco es el que presenta una menor influencia en el proceso de degradación. Los resultados fueron obtenidos a pH 2; a este pH, la reactividad del NTS frente al ozono es muy baja ( $k = 6,72 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) y su afinidad por los radicales  $\text{HO}^{\bullet}$  muy elevada ( $k = 3,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Por lo tanto, la mayor velocidad de oxidación del NTS en presencia de los carbones activados podría ser debida a un aumento en la concentración de radicales hidroxilo en disolución. Se debe indicar que la adsorción del NTS sobre los carbones activados durante los 30 min que dura la ozonización es insignificante.

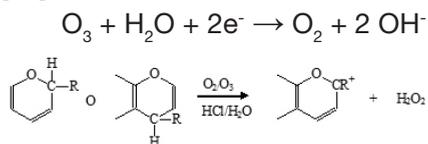
Aunque el carbón activado es un material muy heterogéneo, los resultados obtenidos sugieren que la actividad catalítica de estos carbones activados en la ozonización del NTS está directamente relacionada con la basicidad del carbón. De acuerdo con la bibliografía [68-70], la basicidad de los carbones activados puede ser debida a la presencia de grupos oxigenados de carácter básico (pirona y cromeno) y al sistema de electrones  $\pi$  de los planos gráficos del carbón activado, que pueden actuar como bases de Lewis en disolución acuosa, de acuerdo con la siguiente reacción:



Así, los carbones con mayores características básicas (Sorbo y Norit) presentan los valores mayores de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  y las mayores

concentraciones de grupos básicos. La elevada basicidad de estos carbones potencia sus propiedades reductoras y, por lo tanto, favorece el ataque del ozono a los mismos, incrementando, de este modo, la descomposición del ozono en radicales libres [64].

De acuerdo con todo lo expuesto anteriormente, el sistema de electrones  $\pi$  deslocalizados presentes en los planos basales del carbón activado y los grupos básicos oxigenados (cromeno y pirona), podrían actuar como centros catalíticos de reacción, reduciendo el ozono de acuerdo con las reacciones siguientes, y provocando la aparición en el medio de iones hidroxilo o peróxido de hidrógeno [64].



Tanto el ión hidroxilo como el peróxido de hidrógeno, generados por la interacción entre el ozono y el carbón activado, actuarán como iniciadores del proceso de descomposición del ozono en medio acuoso, de acuerdo con los mecanismos propuestos en los apartados anteriores.

De esta forma, la mayor velocidad de oxidación del NTS en presencia del carbón Sorbo ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 9,42$ ) y Norit ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 9,18$ ) será debida a su gran basicidad, que hace que estos carbones presenten una gran reactividad frente al ozono. Otras características del carbón que potencian su papel como iniciador/promotor del proceso de ozonización son su macroporosidad y el contenido en materia mineral [64]. Más detalles del sistema  $\text{O}_3$ /carbón activado se pueden encontrar en los numerosos artículos que se están publicando recientemente sobre este PAO [71-74].

### 3.2. Procesos avanzados de oxidación fotoquímicos

En la naturaleza es común encontrar compuestos que pueden descomponerse por reacciones fotoquímicas mediante la luz solar. Esta degradación depende de la longitud de onda de la radiación ( $\lambda$ ), de la capacidad de absorción molar del compuesto ( $\epsilon$ ) y de su rendimiento cuántico ( $\Phi$ ). Estos parámetros están relacionados por

la siguiente ecuación:

$$k_1 = 2.303E_1 e_1 \Phi_1$$

$k_\lambda$ : Constante cinética de degradación a una determinada ( $s^{-1}$ )

$E_\lambda$ : Energía emitida por la fuente ( $E_{in} \cdot m \cdot s^{-1}$ )

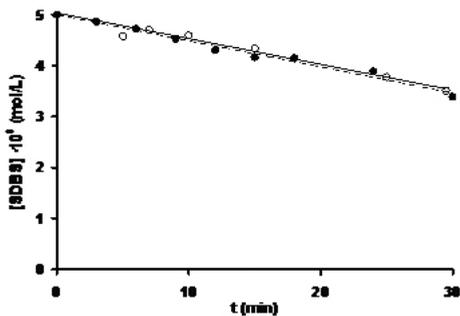
$\epsilon_\lambda$ : Coeficiente de absorción del compuesto a la  $\lambda$  considerada ( $m^2 \cdot mol^{-1}$ )

$\Phi_\lambda$ : Rendimiento cuántico a la  $\lambda$  considerada ( $M^{-1} \cdot E_{in}^{-1}$ )

La radiación más utilizada para la fotólisis es aquella con una  $\lambda$  comprendida entre 200-400 nm; ésta pertenece a la región del espectro ultravioleta. La estructura de la molécula determinará si ésta es capaz de absorber un tipo de radiación e incrementar su energía de forma que alcance un estado excitado, pudiendo llegar a la ruptura de enlaces y, por lo tanto, a su degradación. El uso de la radiación ultravioleta, hasta ahora utilizada únicamente como agente bactericida en los procesos de tratamientos de aguas, es una de las tecnologías más prometedoras para la eliminación de microcontaminantes orgánicos de las aguas [75-82].

En la Figura 13 se muestran, a título de ejemplo, los resultados de fotooxidación del SDBS obtenidos mediante lámparas de radiación ultravioleta de media (240 - 400 nm) y baja presión (254 nm) [83].

Figura 13. Cinética de eliminación del SDBS mediante fotooxidación con



lámparas UV de media y baja presión.  $pH = 7$ ;  $T = 298 K$ ;  $[SDBS]_0 = 5 \times 10^{-6} M$ . (o), Lámpara de Hg de media presión (240-400 nm); (o), Lámpara de Hg de baja presión (254 nm).

Los resultados presentados en la Figura 13 indican que, independientemente del tipo de lámpara utilizada (monocromática o policromática), después de 30 minutos de tratamiento, solamente se ha logrado una pequeña reducción en la concentración del contaminante (1,6  $\mu\text{M}$ ). Las constantes cinéticas del proceso de fotooxidación, recogidas en la Tabla 2, fueron determinadas aplicando un modelo cinético de primer orden. La determinación del rendimiento cuántico del SDBS en los procesos de fotooxidación se llevó a cabo utilizando las ecuaciones siguientes para las lámparas de baja y media presión, respectivamente.

$$k_{\lambda} = 2.303 E_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} \Phi_{\lambda}$$

$$k_{(\lambda_1-\lambda_n)} = 2.303 \sum_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda=\lambda_n} E_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} \Phi_{\lambda}$$

donde:  $k_{\lambda}$  es la constante de velocidad de degradación a la longitud de onda considerada ( $\text{s}^{-1}$ ),  $E_{\lambda}$  es la energía de la radiación que emite la lámpara,  $\varepsilon_{\lambda}$  es el coeficiente de absorción molar y  $\Phi_{\lambda}$  es el rendimiento cuántico.

Los resultados presentados en la Tabla 2 indican una baja reactividad del SDBS, como ya se había observado en la Figura 13, y bajos valores de rendimiento cuántico. Este hecho es debido, principalmente, a los bajos valores de coeficiente de absorción molar ( $\varepsilon$ ) que presenta el SDBS ( $\varepsilon_{254} = 42 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) en las condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo los experimentos.

*Tabla 2. Constantes de velocidad y rendimientos cuánticos obtenidos de la fotólisis directa del SDBS: Influencia del tipo de lámpara empleada*

Lámpara de Hg	$k_{\text{SDBS}}$ $\times 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\Phi_{\lambda}$ $(\text{M}^{-1} \text{ Ein}^{-1})$
Baja presión	2,08	0,046
Media presión	2,28	0,091

En el caso de que los compuestos no lleguen a ser degradados por fotólisis directa, sigue existiendo la posibilidad de lograrlo mediante vía indirecta, por generación de radicales, dando lugar a los diferentes procesos avanzados de oxidación fotoquímicos. El uso de estas tecnologías para un proceso avanzado de oxidación,

frente a las no fotoquímicas, tiene múltiples ventajas como son:

- En ocasiones, algunos de los contaminantes sufren fotólisis directa.
- No es necesario añadir reactivos químicos.
- Reduce la cantidad requerida de ciertos oxidantes en sistemas combinados.
- Se ven afectados en menor medida por cambios drásticos de pH.

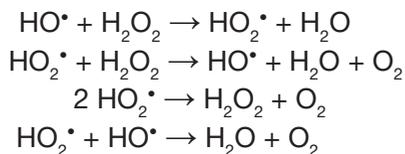
### 3.2.1. Fotólisis del agua con UV de vacío (UVV)

Estos sistemas utilizan fuentes de irradiación de longitudes de onda menores de 190 nm, lo que provoca la ruptura homolítica de enlaces químicos. A pesar de ello, su mayor efecto es la fotólisis del agua; al igual que ocurre en la radiólisis, se originan radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno que oxidan/reducen, simultáneamente, a los compuestos presentes. Estos procesos tienen una alta eficiencia por la intensidad de la irradiación y por el amplio rango de absorción del agua a las longitudes de onda de trabajo. Este sistema se ha aplicado para degradar pesticidas, compuestos clorados y otros microcontaminantes [86-84], si bien su uso no ha sido muy extendido.

### 3.2.2. Sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La ruptura de la molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediante el uso de fotones tiene un gran rendimiento cuántico ( $\Phi_{HO\cdot}=0,98$ ), por lo que produce, prácticamente, dos radicales por cada molécula de peróxido [87]. Un inconveniente a tener en cuenta es el bajo coeficiente de absorción molar del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, lo que hace necesario establecer condiciones de flujo turbulento para evitar que zonas de la disolución queden sin tratar. El proceso fotoquímico es más eficiente en medio alcalino, ya que la base conjugada del peróxido (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) presenta una absorptividad mayor.

La baja sección eficaz de absorción del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podría compensarse aumentando la cantidad del reactivo, sin embargo, los radicales hidroxilos generados también pueden reaccionar con el peróxido de hidrógeno, sobre todo si éste se encuentra en gran concentración. Por lo tanto, un exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> disminuye la eficiencia del proceso para la degradación de compuestos.



Este método es uno de los PAO's más antiguos, y ha sido utilizado con éxito para la eliminación de todo tipo de contaminantes presentes en aguas, entre ellos los bencensulfonatos lineales [83,84]. En la Figura 14 se representan, a modo de ejemplo, los datos obtenidos en la fotooxidación del SDBS en presencia de diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno, usando una lámpara de mercurio de baja presión [83].

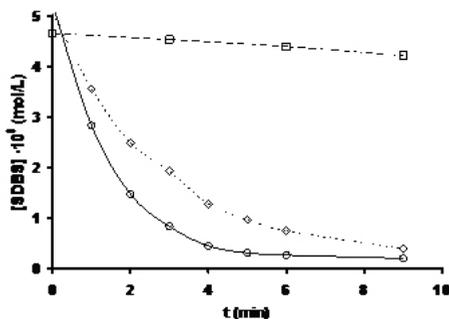


Figura 14. Eliminación del SDBS mediante fotooxidación en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{pH} = 7$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ;  $[\text{SDBS}]_0 = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$ ; Lámpara de Hg de baja presión (254 nm). (□),  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0 \text{ M}$ ; (◊),  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150 \times 10^{-6} \text{ M}$ ; (○),  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \times 10^{-6} \text{ M}$ .

Se puede observar que la adición de muy bajas concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  acelera, considerablemente, la velocidad de eliminación del SDBS. Esta notable mejora se debe a la generación de radicales  $\text{HO}^\bullet$ , cuya alta reactividad con el SDBS ( $k_{\text{HO}^\bullet} = 1,16 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) aumenta la constante de velocidad de la descomposición del surfactante, lo que convierte en, prácticamente, despreciable la contribución de la fotólisis directa al proceso global.

En la Tabla 3 se presentan las constantes de velocidad, determinadas mediante un modelo cinético de primer orden, para las diferentes dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionadas durante el proceso de irradiación del SDBS.

Tabla 3. Constantes de velocidad de degradación obtenidas en la fotólisis del SDBS en presencia de  $H_2O_2$

Lámpara de Hg	$[H_2O_2]$ ( $\mu M$ )	$k_{SDBS}$ $\times 10^4 (s^{-1})$
Baja presión	0	2,1
Media presión	0	2,3
Baja presión	150	52,7
Media presión	150	29,1
Baja presión	300	94,0
Media presión	300	62,6

Estos resultados indican que, con la adición al sistema de pequeñas dosis de peróxido de hidrógeno, se incrementa la velocidad de oxidación del SDBS, logrando la total eliminación del contaminante a los 10 minutos de tratamiento, al adicionar una concentración de  $H_2O_2$  de 300  $\mu M$ . Sin embargo, a pesar de la gran eficiencia en la eliminación de SDBS, incluso adicionando  $H_2O_2$  no se logra alcanzar la mineralización del mismo.

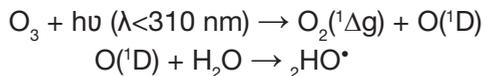
### 3.2.3. Sistema Foto-Fenton

Una modificación que presenta grandes posibilidades es la combinación del reactivo Fenton con radiación UV [89,90]. En este sistema, conocido como Foto-Fenton, se potencia la eficacia del proceso debido a que se produce la reducción del Fe(III), generado en el proceso de formación del radical  $HO^\bullet$ , pudiendo intervenir, nuevamente, en la generación de este radical. Mailhot y col. [91] aplicaron este sistema para estudiar la degradación del surfactante aniónico 4-dodecilsulfonato, y concluyeron indicando que este método es una alternativa a tener en cuenta para los tratamientos de aguas contaminadas con surfactantes.

### 3.2.4. Sistema UV/ $O_3$

Aunque ya se ha demostrado el gran potencial que tiene la radiación ultravioleta para lograr la degradación de compuestos orgánicos, su combinación con el ozono es una opción muy atractiva con objeto de mejorar, aún más, la eficacia depurativa del tratamiento

de las aguas. El proceso de ozonización acoplado con radiación ultravioleta es una de las técnicas de oxidación química más efectivas para el tratamiento de aguas contaminadas, ya que es capaz de oxidar sustancias orgánicas a temperatura ambiente, con la consiguiente generación de productos inocuos para el ambiente. Al someter el  $O_3$  a radiación UV se provoca la generación de radicales hidroxilo en disolución [92]; las reacciones implicadas en este proceso son las siguientes:



Prengle y col. [93] fueron los primeros investigadores en comprobar la aplicación del sistema basado en el uso de  $O_3$ /UV con fines depurativos. Posteriormente, Glaze y col. [94, 95] analizaron la efectividad del sistema  $O_3$ /UV para la eliminación de microcontaminantes, realizando, también, estudios para determinar las reacciones que están implicadas en el mecanismo por el que transcurre este proceso [96]. Además, comprobaron que, para aquellos compuestos en los que la absorción de luz UV no produce su degradación, el comportamiento frente al proceso  $O_3$ /UV es muy similar al sistema  $O_3$ / $H_2O_2$  [87].

El sistema  $O_3$ /UV ha sido aplicado, especialmente, en la oxidación de derivados aromáticos, surfactantes, pesticidas y compuestos farmacéuticos, mostrando en todos los casos una gran efectividad. [97-103].

### 3.2.5. Fotocatálisis heterogénea

El proceso de fotocatálisis heterogénea se basa en la absorción de energía radiante (visible o UV) por un sólido semiconductor, denominado fotocatalizador. En la interfase sólido excitado-disolución contaminada tienen lugar las reacciones de degradación o de eliminación de los contaminantes.

Cuando un sólido semiconductor se encuentra en un sistema acuoso irradiado, la radiación incidente, de longitud de onda adecuada, se absorbe en la superficie de dicho semiconductor, teniendo lugar una serie de reacciones fotoquímicas. La disposición de las bandas de energía características de un semiconductor se muestra en la

Figura 15. Al absorberse un fotón de energía igual o superior a la diferencia de energía entre la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV) del fotocatalizador, se promociona un electrón de la BV a la BC, generándose un hueco positivo en la banda de valencia [104]. Las cargas generadas pueden recombinarse, bien en la superficie o en el interior del semiconductor, lo que sería negativo para la fotodegradación de los contaminantes, o, por otro lado, pueden participar en procesos de oxidación (los huecos positivos) o reducción (los electrones promocionados) de moléculas presentes en el medio (A y B en la Figura 15) dando lugar a reacciones fotocatalíticas. La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfase fotocatalizador-electrolito es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas sobre éste.

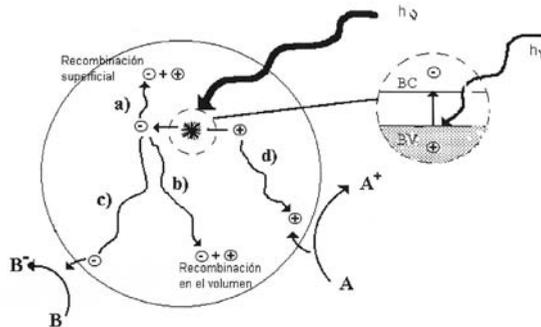
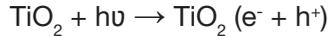


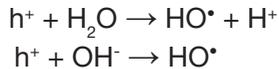
Figura 15. Procesos que tienen lugar en la interfase semiconductor-eletrólito durante el proceso fotocatalítico.

En sistemas acuosos, el hueco en la banda de valencia puede reaccionar con agua o con iones  $\text{OH}^-$  adsorbidos en la superficie del semiconductor para formar radicales hidroxilo y otros radicales (siempre que el potencial de la banda de valencia  $E_{bv}$  sea mayor que  $E_{\text{HO}\cdot/\text{H}_2\text{O}} = 2,8 \text{ V}$ , a  $\text{pH} = 0$ ). Debido a su capacidad para generar radicales hidroxilo, la fotocatalisis puede considerarse un proceso de oxidación avanzada. De acuerdo con estos valores, un buen semiconductor para la fotocatalisis es aquel con una energía de salto de banda mayor de 3 eV. En la práctica, sólo el  $\text{TiO}_2$  ( $E_g = 3,2 \text{ eV}$ ) y algunos óxidos mixtos de titanio como el  $\text{SrTiO}_3$  cumplen estas condiciones [105].

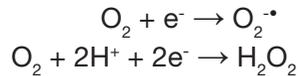
Así, al irradiar el  $\text{TiO}_2$ , a una longitud de onda inferior a 400 nm, se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos ( $h^+$ ) en la banda de valencia



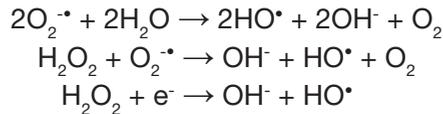
En la superficie del  $\text{TiO}_2$ , los huecos reaccionan tanto con agua adsorbida como con grupos  $\text{OH}^-$  para formar radicales hidroxilos



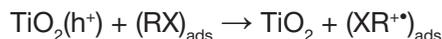
En aplicaciones ambientales los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en ambientes aeróbicos, por lo que el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de los electrones en exceso de la banda de conducción, formando el radical superóxido y peróxido de hidrógeno:



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilos:



Estos radicales hidroxilo provocan la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas. Dependiendo del equilibrio de adsorción/desorción para un contaminante dado, la oxidación fotocatalítica de un sustrato orgánico adsorbido sobre el óxido de titanio podría iniciar el proceso de su degradación oxidativa:



Cuando las aguas contienen iones metálicos como contaminantes, los electrones de la banda de conducción del catalizador pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo, e incluso

precipitarlos como metales en estado de oxidación cero sobre el semiconductor:



Al final de proceso, la especie metálica puede ser extraída del medio por procedimientos mecánicos o químicos. La formación de fotodepósitos de metales por reducción es una reacción catódica (reducción) que puede ser complementaria con la oxidación anódica de la materia orgánica. A pH 0, el límite inferior de la banda de conducción y el superior de la banda de valencia del  $TiO_2$  Degussa P-25 se encuentran a  $-0.3$  y  $+2.9$  V y estas posiciones definen el rango de las reacciones anódicas y catódicas termodinámicamente permitidas. Son posibles tres tipos de mecanismos para la eliminación catalítica de los iones metálicos:

1. La reducción directa de los iones por los electrones fotogenerados.
2. La reducción indirecta por intermedios generados a partir de compuestos orgánicos oxidados por huecos.
3. La oxidación de metales como Pb(II), Mn(II) o Tl(I).

Desde un punto de vista termodinámico, la fotooxidación de los contaminantes tendrá lugar cuando la molécula objeto presente un potencial de oxidación menos positivo que el de la banda de valencia del semiconductor. Del mismo modo, la fotorreducción ocurrirá cuando el potencial de reducción de la molécula sea menos negativo que el de la banda de conducción. Los semiconductores más adecuados para este proceso presentan bandas de valencia con potencial oxidante ( $+1$  a  $+3,5$  V) y bandas de conducción reductoras ( $+0,5$  a  $-1,5$  V). Además, un buen fotocatalizador debe ser: fotoactivo, capaz de utilizar luz visible y/o UV cercano, biológica y químicamente inerte, fotoestable, barato y no tóxico [106].

Actualmente se conocen diferentes materiales con propiedades adecuadas para actuar como fotocatalizadores como son:  $TiO_2$ , ZnO, CdS, óxidos de hierro,  $WO_3$ ,  $Al_2O_3$ , ZnS, etc. Estos compuestos son relativamente baratos y la mayoría pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar ( $\lambda > 310$  nm), lo que supone un posible aprovechamiento de esta radiación.

Existe un elevado número de factores experimentales que determinan el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado de los contaminantes, entre ellos cabe destacar: pH del medio, características del catalizador, temperatura, intensidad de la radiación y presencia de aditivos. Por otra parte, los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación del contaminante, ya que participan en la reacción de oxidación, siendo los responsables de una de las dos semirreacciones (la captura de electrones). Cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar electrones, mayor será la velocidad del proceso. Uno de los oxidantes más empleados es el oxígeno, ya que es el más barato y no compite con el contaminante en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene.

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto: CTQ2007-67792-C02-01) y de la Junta de Andalucía (Proyecto: RNM3823).

## REFERENCIAS

- [1] Doménech X, Peral J. *Química ambiental de sistemas terrestres*. Ed. Reverté, Barcelona 2006.
- [2] Pérez López JA, Espigares García M. *Estudio sanitario del agua*. Universidad de Granada, Granada 1995.
- [3] Moriarty F. *Ecotoxicology: A study of pollutants in ecosystems*. 2nd Edn, Academia Press, London 1990.
- [4] Kiely G. *Ingeniería Ambiental: Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión*. 1ª edición, Mc Graw Hill, Madrid 1999.
- [5] Ciaccio LL. *Water and Water Pollution Handbook*. Marcel Dekker, New York 1971.
- [6] Kronhom J, Riekola ML. *Potassium persulfate as oxidant in pressured hot water*. Environ. Sci. Technol. 1999; 33 (12): 2095-2099.
- [7] Dhale AD, Mahajani VV. *Subcritical mineralization of sodium salt dodecylbenzene sulfonate using sonication-wet oxidation (SONIWO) technique*. Wat. Res. 2001; 35 (9): 2300-23006.
- [8] Imamura S. *Catalytic and non catalytic wet oxidation*. Ind. Eng. Chem. Res. 1999; 38 (5): 1743-1753.
- [9] Quintanilla A, Casas JA, Mohedano AF, Rodríguez JJ. *Reaction pathway of the catalytic wet air oxidation of phenol with a Fe/activated carbon catalyst*. App. Cat. B: Environ. 2006; 67 (3-4): 206-216.
- [10] Martino CJ, Savage PE. *Total organic carbon disappearance kinetics for the supercritical water oxidation of monosubstituted phenols*. Env. Sci. Tech. 1999; 33 (11): 1911-1915.
- [11] Fenton HJH. *Oxidation of tartaric acid in the presence of iron*. J. Chem. Soc. 1894; 65: 899-910.

[12] Haber F, Weiss J. *The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts*. Proc. R. Soc. Series 1934; A 147: 332-341.

[13] Pignatello JJ. *Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide*. Env. Sci. Tech. 1992; 26 (5): 944-951.

[14] Ince NH, Tezcanli G, Belen RK, Apikyan IG. *Ultrasound as catalyser of aqueous reactions systems: the state of the art and environmental applications*. Appl. Catal. B: Environ. 2001; 29(3): 167-176.

[15] Adewuyi YG. *Sonochemistry: Environmental science and engineering applications*. Ind. Eng. Chem. Res. 2001; 40 (22): 4681-4715.

[16] Papadaki M, Emery RJ, Abu-Hassan MA, Díaz-Bustos A, Metcalfe IS, Mantzavinis D. *Sonocatalytic oxidation processes for the removal of contaminants containing aromatic rings from aqueous effluents*. Separ. & Purif. Tech. 2004; 34: 35-42.

[17] Aieta EM, Reagan KM, Lang JS, McReynolds L, Kang JW, Glaze WH. *Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: Pilot-scale evaluations*. J. AWWA 1988; 80(5): 64-72.

[18] Bühler RE, Staehelin J, Hoigné J. *Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis 1. HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> and OH<sub>3</sub>/O<sub>3</sub><sup>-</sup> as intermediates*. J. Phys. Chem. 1984; 88(12): 2560-2564.

[19] Sehested K, Holcman J, Bjergbakker E, Hart EJ. *A pulse radiolytic study of the reaction hydroxyl + ozone in aqueous medium*. J. Phys. Chem. 1984; 88(18): 4144-4147.

[20] Staehelin J, Buhler R, Hoigné J. *Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis 2. Hydroxyl and hydrogen tetroxide (HO<sub>4</sub>) as chain intermediates*. J. Phys. Chem. 1984; 88(24): 5999-6004.

[21] Staehelin J, Hoigné J. *Decomposition of ozone in water in presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions*. Env. Sci. Tech. 1985; 19(12): 1206-1213.

[22] Hoigné J. *Chemistry of aqueous ozone, and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes, The handbook of environmental chemistry quality and treatment of drinking water*. Springer, Berlin 1998.

[23] Buxton G, Wilmarth WK. *Aqueous chemistry of inorganic free radicals V. Carbon monoxide as scavenger for hydroxyl radicals generated by the photolysis of hydrogen peroxide*. J. Phys. Chem. 1963; 67(12): 2835-2841.

[24] Andreozzi R, Campanella L, Frayse B, Garric J, Gonnella A, Lo Giudice R, Marotta R, Pinto G, Pollio A. *Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals*. Water Sci. & Technol. 2004; 50: 23-28.

[25] Duguy JP, Brodard E, Dussert B, Mallevalle J. *Improvement in the effectiveness of ozonation of drinking water through the use of hydrogen peroxide*. Ozone Sci. & Eng. 1985; 7: 241-257.

[26] Glaze WH, Kang JW. *Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor*. Ind. Eng. Chem. Res. 1989; 28: 1573-1580.

[27] Glaze WH, Kang JW. *Advanced oxidation processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor*. Ind. Eng. Chem. Res. 1989; 25: 1580-1587.

[28] Rosal R, Rodríguez A, Perdigón-Melón JA, Mezcuca M, Hernando MD, Letón P, García-Calvo E, Agüera A, Fernández-Alba AR. *Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a biotreated municipal wastewater*. Wat. Res. 2008; 42: 3719-3728.

[29] Beltrán FJ, Ovejero G, Rivas J. *Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water*. 4. Ozone combined with hydrogen peroxide. Ind. Eng. Chem. Res. 1996; 35: 891-898.

- [30] Fernández J, Riu J, García-Calvo E, Rodríguez A, Fernández-Alba AR, Barceló D. *Determination of photodegradation and ozonation by products of linear alkylbenzene sulfonates by liquid chromatography and ion chromatography under controlled laboratory experiments*. *Talanta* 2004; 64: 69-79.
- [31] Méndez-Díaz J, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo I, Ferro-García M. *Ozonation in aqueous phase of sodium dodecylbenzenesulphonate in the presence of powder activated carbon*. *Carbon* 2005; 43 (14): 3031-3034.
- [32] Rivera-Utrilla J, Méndez-Díaz J, Sánchez-Polo M, Bautista-Toledo I, Ferro-García M. *Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulphonate from water by simultaneous use of ozone and powdered activated carbon: Comparison with system based on O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. *Wat. Res.* 2006; 40: 1717-1725.
- [33] Brunet R, Bourbigot MM, Dore M. *Oxidation of organic compounds through the combination ozone-hydrogen peroxide*. *Ozone Sci. & Eng.* 1984; 6: 163-183.
- [34] Glaze WH, Kang JW. *Advanced oxidation processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor*. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 1989; 28: 1580-1587.
- [35] Kosaka K, Yamada H, Shishida K, Echigo S, Minear RA, Tsuno H, Matsui S. *Evaluation of the treatment performance of a multistage ozone/hydrogen peroxide process by decomposition by-products*. *Wat. Res.* 2001; 35: 3587-3594.
- [36] Méndez-Díaz JD, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo MI. *Effectiveness of different oxidizing agents for removing sodium dodecylbenzenesulphonate in aqueous systems*. *Wat. Res.* 2009; DOI: 10.1016/j.watres.2008.12.035.
- [37] Hewes CG, Davison RR. *Renovation of waste water by ozonation*. *AIChE Symposium Series* 1973; 69(129): 71-80.

- [38] Abdo MSE, Shaban H, Bader MSH. *Decolorization by ozone of direct dyes in presence of some catalysts*. J. Environ. As. Health 1988; A23(7): 697-710.
- [39] Andreozzi R, Insola A, Caprio V, D'Amore MG. *The kinetics of Mn(II)-catalysed ozonation of oxalic acid in aqueous solution*. Wat. Res. 1992; 26(7): 917-921.
- [40] Nowell LH, Hoigné J. *Interaction of iron (II) and other transition metals with aqueous ozone*. 8th Ozone World Congress, Zurich, September 1987.
- [41] Pines DS, Reckhow DA. *Effect of dissolved cobalt(II) on the ozonation of oxalic acid*. Env. Sci. Tech. 2002; 36 (19): 4046-4051.
- [42] Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J. *Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid in presence of heavy metals*. J. Chem. Tech. Biotech. 2004, 79, 902-909.
- [43] Chen J, Smith GV. *Catalytic ozonation in aqueous system*. AIChE Symp. Series 1976; 166: 206-212.
- [44] Andreozzi R, Insola A, Caprio V, Marotta R, Tufano V. *The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic ozonation in aqueous solution*. App. Catal. A: General 1996; 138: 75-81.
- [45] Al Hayek N, Legube B, Doré M. *Ozonation catalytique (Fe(III)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) du phénol y de ses produits d'ozonation*. Env. Tech. Letters 1992; 10: 415-422.
- [46] Gracia R, Cortés S, Sarasa J, Ormad P, Ovelleiro JL. *Catalytic ozonation with supported titanium dioxide. The stability of catalyst in water*. Ozone Sci. Eng. 2000; 22(2): 185-193.
- [47] Leitner NKV, Fu H. *pH effects on catalytic ozonation of carboxylic acids with metal on metal oxides catalysts*. Topics in Catal. 2005; 33(1-4): 249-256.
- [48] Cooper C, Burch R. *Mesoporous materials for water treatment processes*. Wat. Res. 1999; 33(18): 3689-3694.

- [49] McKay G, McAleavey G. *Ozonation and carbon adsorption in a three-phase fluidised bed for colour removal from peat water*. Chem. Eng. Res. Des. 1988; 66: 532-536.
- [50] Heinig CF Jr. *Ozone or O<sub>2</sub> and Ag: a new catalyst technology for aqueous phase sanitation*. Ozone: Sci. & Eng. 1993; 15: 533-546.
- [51] Karpel Vel Leitner N, Delouane B, Legube B, Luck F. *Effects of catalysts during ozonation of salicylic acid, peptides and humic substances in aqueous solution*. Ozone Sci. & Eng. 1999; 21: 261-276.
- [52] Karpel Vel Leitner N, Delanoë F, Acedo B, Legube B. *Reactivity of various Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts during ozonation of succinic acid aqueous solutions*. New Journal of Chem. 2000; 24: 229-233.
- [53] Delanoë F, Acedo B, Karpel Vel Leitner N, Legube B. *Relationship between the structure of Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts and their activity in the catalytic ozonation of succinic acid aqueous solutions*. Appl. Catal. B: Environ. 2001; 29: 315-325.
- [54] Lin J, Nakajima T, Jomoto T, Hiraiwa K. *Effective catalysts for wet oxidation of formic acid by oxygen and ozone*. Ozone Sci. & Eng. 2000; 22: 241-247.
- [55] Beltran FJ, Rivas FJ, Montero-de-Espinosa R. *Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO<sub>2</sub> slurry reactor*. Appl. Catal. B: Environ. 2002; 39: 221-231.
- [56] Ernst M, Lurot F, Schrotter JC. *Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide*. Appl. Catal. B: Environ. 2004; 47: 15-25.
- [57] Cooper C, Burch R. *An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation*. Wat. Res. 1999; 33: 3695-3700.
- [58] Wencui L, Reichenauer G, Frick J. *Carbon aerogels derived from cresol-resorcinol-formaldehyde for supercapacitors*, Carbon 2002; 40, 2955-2959.

- [59] Moreno-Castilla C, Maldonado-Hódar FJ, Rivera-Utrilla J, Rodríguez-Castellón E, *Group 6 metal oxide carbon aerogels. Their synthesis, characterization and catalytic activity in the skeletal isomerization of 1-butene*. Appl. Catal. A: General 1999; 183, 345-356.
- [60] Rotter H, Landau V, Carrera M, Goldfarb D, Herskowitz M, *High surface area chromia aerogel efficient catalyst and catalyst support for ethylacetate combustion*. Appl. Catalysis B: Environmental 2004; 47, 111-126.
- [61] Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, von Gunten U. *Metal-doped carbon aerogels as catalysts during ozonation processes in aqueous solutions*. Wat. Res. 2006; 40, 93-100.
- [62] Radovic LR, Rodríguez-Reinoso F. *Carbon materials in catalysis, en Chemistry and Physics of Carbon*. Ed. Peter Thrower, Marcel Dekker: New York 1997; 25: 243-358.
- [63] Beltran FJ, Garcia-Araya JF, Giraldez I, Masa FJ. *Kinetics of activated carbon promoted ozonation of succinic acid in water*. Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45: 3015-3021.
- [64] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. *Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase*. Appl. Catalysis B: Environmental 2002; 39: 319-329.
- [65] Faria PCC, Orfao JJM, Pereira MFR. *Ozone decomposition in water catalyzed by activated carbon: Influence of chemical and textural properties*. Ind. Eng. Chem. Res. 2006; 45: 2715-2721.
- [66] Zaror CA. *Enhanced oxidation of toxic effluents using simultaneous ozonation and activated carbon treatment*. J. Chem. Tech and Biotech. 1997; 70: 21-28.
- [67] Jans U, Hoigné J. *Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals*. Ozone Sci. & Eng. 1998; 20: 67-90.

- [68] Radovic LR, Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J. *Carbon Materials as adsorbents in aqueous solutions, en Chemistry and Physics of Carbon*. Ed. L.R. Radovic, Marcel Dekker: New York 2001; 27: 227-405.
- [69] Fabish TJ, Schleifer DE. *Surface chemistry and the carbon black work function*. Carbon 1984; 22: 19-38.
- [70] Papirer E, Li S, Connet JB. *Contribution to the study of basic surface groups on carbons*. Carbon 1987; 25: 243-247.
- [71] Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J. *Ozonation of naphthalenesulphonic acid in aqueous phase in the presence of basic activated carbons*. Langmuir 2004; 20:9217-9222.
- [72] Sánchez-Polo M, von Gunten U, Rivera-Utrilla J. *Efficiency of activated carbon to transform ozone into  $\cdot\text{OH}$  radicals: influence of operational parameters*. Wat. Res. 2005; 39:3189-3198.
- [73] Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J. *Ozonation of naphthalenetrisulphonic acid in the presence of activated carbons prepared from petroleum coke*. Appl. Catalysis B: Environmental 2006; 67:113-120.
- [74] Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Prados-Joya G, Ferro-García MA, Bautista-Toledo MI. *Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system*. Wat. Res. 2008; 42:4163-4171.
- [75] Smith JM, Hancil V. *Chlorine-sensitized photochemical oxidation of soluble organics in municipal waste water*. Ind. Eng. Chem. Process Design & Develop. 1971; 10: 515-523.
- [76] Matthews RW. *Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide*. Wat. Res. 1986; 20: 569-578.
- [77] Ho PC. *Evaluation of ultraviolet light/oxidizing agent as a means for the degradation of toxic organic chemicals in aqueous solutions*. Manage. Hazard. Toxic Wastes Process Ind. 1987; 563-573.

- [78] Pelizzetti E, Pramauro E, Minero C, Serpone N. *Sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants in aquatic systems*. Waste Manag. 1990; 10: 65-71.
- [79] Li T, Yan X. *Photocatalytic oxidation for drinking water purification*. Water Treatment 1994; 9: 119-126.
- [80] Canonica S, Hoigne J. *Enhanced oxidation of methoxy phenols at micromolar concentration photosensitized by dissolved natural organic material*, Chemosphere 1995; 30: 2365-2374.
- [81] Serrano B, De Lasa H. *Photocatalytic degradation of water organic pollutants kinetic modelling, energy efficiency, and role of intermediate species*. J. of Advanced Oxidation Tech. 1999; 4: 153-158.
- [82] Parkinson A, Roddick FA, Hobday MD. *UV photooxidation of NOM: issues related to drinking water treatment*. J. of Water Supply: Res. and Tech.-AQUA 2003; 52: 577-586.
- [83] Rivera-Utrilla, Sánchez-Polo M, Méndez-Díaz J, J, Canonica S, von Gunten U. *Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulfate radicals*. (en vías de publicación).
- [84] Gonzáles MC, Braun AM. *Vacuum ultraviolet (VUV) photolysis of water: mineralization of atrazine*. Chemosphere 1994; 28(12): 2121-2127.
- [85] Baum G, Oppenlaender T. *Vacuum-UV-oxidation of chloroorganic compounds in an excimer flow through photoreactor*. Chemosphere 1995; 30(9): 1781-1790.
- [86] Oppenlaender T, Gliese S. *Mineralization of organic micropollutants (homologous alcohols and phenols) in water by vacuum-UV-oxidation (H<sub>2</sub>O-VUV) with an incoherent xenon-excimer lamp at 172 nm*. Chemosphere 2000; 40 (1): 15-21.
- [87] Glaze WH, Kang JW, Chapin DH. *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. Ozone Sci. & Eng. 1987; 9: 335-342.

- [88] Mazellier P, Rachel A, Mambo V. *Kinetics of benzenesulfonates elimination by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. J. Photochem. & Photobiol. A: Chemistry 2004; 163: 389-393.
- [89] Kiwi J, Pulgarín C, Peringer P, Gratzel M. *Beneficial effect of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in wastewater treatment*. Appl. Catal. B: Environ. 1992; 3: 85-99.
- [90] Pulgarin C, Kiwi J. *Overview on photocatalytic and electrocatalytic pretreatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides*. Chimia 1996; 50: 50-62.
- [91] Mailhot G, Asif A, Bolte M. *Degradation of sodium 4-dodecylbenzenesulphonate photoinduced by Fe(III) in aqueous solution*. Chemosphere 2000; 41(3): 363-370.
- [92] Okabe H. *Photochemistry of small molecules*. NY: Wiley Interscience. New York 1978.
- [93] Prengle HW, Hewes CG, Mauk CE. *Oxidation of refractory materials by ozone with ultraviolet radiation*. 2nd International Symposium on Ozone Technology; R.G. Rice, P. Pichy & M.A. Vincent Eds., Norwalk 1976.
- [94] Peyton GR, Huang FY, Burleson JL, Glaze WH. *Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 1. General principles and oxidation of tetrachloroethylene*. Env. Sci. Tech. 1982; 16: 448-454.
- [95] Glaze WH, Peyton GR, Lin S, Huang FY, Burleson JL. *Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 2. Natural trihalomethane precursors*. Env. Sci. Tech. 1982; 16: 454-462.
- [96] Peyton GR, Glaze WH. *Mechanism of photolytic ozonation, en photochemistry of environmental aquatic systems*. R.G. Zika & W.J. Cooper Eds. ACS Symposium Series 327, (Washington, DC: Am. Chem. Soc.) 1986; 76-88.

- [97] Shemer H, Kunukcu, YK, Linden, KG. *Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes*. Chemosphere 2006; 4:63, 269-276.
- [98] Andreozzi R, Canterino M, Giudice RL, Marotta R, Pinto G, Pollio A *Lincomycin solar photodegradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation*. Wat. Res. 2006; 40: 630-63.
- [99] Matsuo T, Nishi T, Matsuda M, Izumida T. *Compatibility of the ultraviolet Light ozone system for laundry wastewater treatment in nuclear power plants*. Nuclear Tech. 1997; 119: 149-157.
- [100] Goncharuk VV, Vakulenko VF, Sova AN, Svadchina YO. *Effect of UV radiation on the kinetics of oxidation of sodium alkylbenzene sulfonate by ozone in water*. Khim. Thekn. Vody 2002; 24: 99-108.
- [101] Amat AM, Arques A, Miranda MA, Vicente R, Segui S. *Degradations of two commercial anionic surfactants by means of ozone and/or UV irradiation*. Env. Eng. Sci. 2007; 24,: 790-794.
- [102] Beltrán FJ, García Araya JF, Acedo B. *Advanced oxidation of atrazine in water. II Ozonation combined with ultraviolet radiation*. Wat. Res. 1994; 28: 2165-2174.
- [103] Takahashi N. *Decomposition of low molecular weight organic compounds by combination of ozonation and other methods*. Kogai to Taisaku 1989; 25: 1500-1504.
- [104] Izumi I, Dunn WW, Wilbourn KO, Fan FF, Bard AJ. *Heterogeneous photocatalytic oxidation of hydrocarbons on platinized TiO<sub>2</sub> powders*. J. Phys. Chem. 1980; 84: 3207-3210.
- [105] Mills A, Davies RH, Worsley D. *Water purification by semiconductor photocatalysis*. Chem. Soc. Rev. 1993; 22, 417-425.
- [106] Bhatkhande DS, Pangarkar VG, Beenackers AACM. *Photocatalytic degradation for environmental applications: a review*. J. Chem. Technol. Biotechnol. 2002; 77: 102-116.



# 8. Nuevas tecnologías en el tratamiento de aguas (II). Procesos electroquímicos

**F. Montilla, R. Berenguer, A. La Rosa Toro y E. Morallón**  
Departamento de Química Física e Instituto Universitario  
de Materiales de Alicante. Universidad de Alicante.

## 1. INTRODUCCIÓN

La tecnología electroquímica es una vieja tecnología que data del siglo XIX. A pesar de ello sigue siendo una disciplina bastante desconocida tanto en el ámbito académico como en el industrial. La Electroquímica ofrece oportunidades únicas de conciliar los intereses industriales con los medioambientales ya que, gracias a su extraordinaria versatilidad, es capaz de adaptarse, tanto al final del proceso (destrucción de contaminantes) como a evitar la contaminación en su origen, rediseñando y modificando los procesos de fabricación actuales.

La electrosíntesis permite sintetizar compuestos químicos de diferente índole utilizando la energía eléctrica, el electrón, como reactivo clave del proceso. Por su parte la electrodiálisis es una tecnología de electromembrana en la que, a grandes rasgos, por acción de un campo eléctrico es posible extraer de una disolución acuosa sus componentes iónicos. Sus aplicaciones abarcan desde la separación selectiva de sustancias iónicas hasta la síntesis de las mismas, pasando por la concentración y desalinización de disoluciones acuosas. La electrodiálisis, posee la versatilidad de poder emplearse, bien como tecnología preventiva, adaptándose al desarrollo de procesos de producción limpios, bien como tecnología curativa, utilizándose fundamentalmente en la depuración de efluentes industriales, ya que los métodos convencionales mecánicos y biológicos son mucho más efectivos en la escala requerida para el tratamiento de efluentes urbanos.

En los últimos años, la tecnología electroquímica ha experimentado un gran avance debido al gran desarrollo en el diseño de células electroquímicas y en la preparación de nuevos materiales electródicos (electrodos dimensionalmente estables (DSA) y electrodos de diamante conductor de la electricidad), junto con el desarrollo de membranas de intercambio iónico de gran selectividad y resistencia mecánica y química. Además, debido a que la electrolisis transcurre a través de un electrodo no consumible y emplea un reactivo como el electrón que evita la adición de reactivos químicos (o la minimiza), lo que es necesario en los procesos de tratamiento convencionales (neutralización, precipitación, oxidación y reducción química) y da lugar a efluentes secundarios (por ejemplo, lodos en los procesos

de precipitación y neutralización química para eliminar los iones metálicos contenidos en un efluente) que a su vez precisan de tratamiento posterior, el uso de las técnicas electroquímicas en el tratamiento de contaminantes ha despertado un gran interés.

Tradicionalmente, los tratamientos de aguas residuales con compuestos orgánicos tóxicos procedentes de la industria química han sido [1,2]: a) tratamiento biológico, b) coagulación-precipitación, c) incineración, d) tratamiento químico.

Para ciertos casos y cuando los residuos tóxicos son difícilmente biodegradables, es necesario utilizar un pretratamiento de las aguas residuales conducente a la eliminación o transformación en productos biodegradables. En estas circunstancias, la electroquímica presenta grandes ventajas, pudiendo completar o incluso reemplazar a otros métodos.

Las características más importantes del tratamiento electroquímico se presentan a continuación: a) el coste energético depende de la demanda química de oxígeno (DQO) y no del volumen a tratar, b) permite la desalinización del agua residual, c) el reactivo es la electricidad, d) permite trabajar a temperatura ambiente y a presión atmosférica, e) es capaz de tratar residuos de alta toxicidad, f) el tratamiento puede ser interrumpido en segundos por un simple corte del potencial eléctrico entre electrodos y g) se consigue una mejor automatización, ya que las variables que permiten seguir el proceso (intensidad de corriente o diferencia de potencial) son fácilmente medibles y manipulables.

La principal desventaja es que la transferencia de carga es un proceso heterogéneo que se produce sobre la superficie de los electrodos. Esto implica que la eficacia del proceso electroquímico depende de las limitaciones en la transferencia de la especie a oxidar o reducir en la superficie electródica, así como de las características de la superficie como son las propiedades electrocatalíticas, la selectividad hacia una determinada reacción, la estabilidad física y química, etc. Durante los últimos años se ha avanzado en el diseño de células electroquímicas que han mejorado los coeficientes de transferencia de materia, y se ha estudiado en el desarrollo de nuevos materiales electródicos. La elección del material electródico

es un factor crítico para determinar la viabilidad del proceso electroquímico, por tanto, la selección de dicho material debe de realizarse tras una cuidada experimentación, en la que se estudiase la estabilidad física, química y electroquímica. Analizando el tiempo de vida útil, la conductividad eléctrica, la morfología y la capacidad electrocatalítica.

El tratamiento electroquímico se debe elegir en las siguientes circunstancias: 1) como pretratamiento, en el que el agente tóxico es degradado a productos menos contaminantes, 2) los efluentes contienen materiales altamente tóxicos o no biodegradables, 3) los efluentes contienen materiales tóxicos orgánicos y metales mezclados. En este caso los compuestos orgánicos pueden ser degradados en el ánodo y los metales recuperados en el cátodo en una sola operación.

Aunque la oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos y la recuperación de metales han sido los métodos electroquímicos más ampliamente estudiados en el tratamiento de aguas residuales, otras aplicaciones electroquímicas con fines medioambientales han suscitado gran interés y están siendo objeto de numerosas investigaciones. Entre estas aplicaciones cabría destacar la electrocoagulación, la electroadsorción/desorción, la modificación electroquímica de las propiedades de carbón activado o la regeneración electroquímica de carbón activado saturado con contaminantes.

Entre las diferentes técnicas terciarias diseñadas para la eliminación de compuestos orgánicos, el proceso de adsorción mediante el uso de carbones activados, es por sus características, el método más utilizado. En dichos procesos, la etapa de regeneración del adsorbente es de gran importancia, ya que reduce los costes de operación del proceso global, y determina la viabilidad del proceso de depuración del efluente residual. La regeneración electroquímica se plantea como una alternativa a los métodos tradicionales como son regeneración térmica, biológica, con disolventes, etc.

En este capítulo se tratarán por tanto, el tratamiento de diferentes contaminantes (ácido benzoico, cianuro, etc.) sobre diferentes materiales electródicos, analizando la preparación de los electrodos

y su caracterización. Se presentarán los principios básicos de la electrodiálisis y, por último, se analizará la regeneración electroquímica de un carbón activado saturado con fenol.

## 2. CONCEPTOS BÁSICOS

### 2.1. Potencial de electrodo

Cuando un sistema contiene especies cargadas y al menos una de ellas no puede penetrar en todas las fases del sistema, algunas de las fases pueden cargarse eléctricamente. Es lo que ocurre cuando un material conductor se introduce en una disolución electrolítica. De forma espontánea se produce una diferencia de potencial eléctrico entre la interfase electrodo-disolución que denominamos potencial de electrodo. Definimos un sistema electroquímico como un sistema heterogéneo en el que hay una diferencia de potencial eléctrico entre dos o más fases. Se define un electrodo idealmente polarizable como aquella interfase electrodo-disolución en la que no se produce transferencia de carga a través de la interfase cualquiera que sea el valor de la diferencia de potencial aplicado. Por el contrario, las interfases electrodo-disolución en las que se produce una transferencia de carga reversible, es decir, existe un paso de corriente eléctrica sin que el sistema presente ninguna tendencia a variar su potencial, se denominan electrodos idealmente no polarizables, que a diferencia de los electrodos polarizables poseen un solo valor del potencial que viene dado por la ecuación de Nernst, para el que fijada la presión, composición y temperatura, el sistema se encuentra en equilibrio. Estos electrodos son los que se utilizan como electrodos de referencia.

Experimentalmente sólo podemos medir potenciales de electrodo relativos, es decir, con respecto a un electrodo de referencia. Cuando usamos como electrodo de referencia el electrodo normal de hidrógeno el potencial del electrodo medido se denomina potencial estándar.

### 2.2. Voltaje

El voltaje en una célula de electrolisis es la diferencia de potencial de equilibrio entre los dos electrodos (ánodo y cátodo) a la que hay

que sumar los sobrevoltajes, la caída óhmica en los electrolitos y en las membranas. El voltaje de la célula es función de la densidad de corriente.

### 2.3. Densidad de corriente

La intensidad de corriente es el flujo de electrones que circulan por el circuito eléctrico en la unidad de tiempo. La velocidad de proceso electroquímico está directamente relacionada con la intensidad de corriente y la cantidad de producto transformado o transportado viene dada por la ley de Faraday.

La intensidad de corriente por unidad de área efectiva de electrodo se denomina densidad de corriente. Este parámetro es de gran importancia puesto que de él dependen tanto la velocidad del proceso, la selectividad, la eficacia de la corriente, el consumo específico de energía y la velocidad de corrosión de un electrodo.

Un proceso electródico es una reacción química heterogénea que ocurre en la interfase electrodo-disolución y que está acompañada por una transferencia de carga a través de la interfase. Por tanto, no son procesos simples sino que están constituidos por una serie de etapas consecutivas o paralelas de las que la etapa más lenta o más rápida, determinará la velocidad total del proceso y por tanto la intensidad de corriente que circula por el sistema.

### 2.4. Sobrevoltaje

Cuando fluye corriente a través de un electrodo, su potencial toma un valor diferente del que tenía en ausencia de corriente. La diferencia de potencial del electrodo y el potencial de equilibrio (en ausencia de corriente) es lo que denominamos sobrevoltaje o sobrepotencial y es función de la densidad de corriente que atraviesa el sistema. Una corriente anódica (positiva) generará un sobrevoltaje anódico mayor que cero y una corriente catódica (negativa) generará un sobrevoltaje negativo. Cuando varias reacciones electródicas ocurren simultáneamente, el potencial en ausencia de corriente difiere del potencial de equilibrio de los sistemas participantes, el paso de corriente producirá una modificación del potencial. La diferencia de estos valores es lo que denominamos polarización, en

el caso en el que sólo exista una reacción electródica los términos sobrevoltaje y polarización coinciden.

## 2.5. Eficiencia de la corriente

La eficiencia de la corriente (EC) se define como la fracción de la corriente que se utiliza en la destrucción del producto deseado (tratamiento electroquímico) o en transportar los iones deseados (electrodiálisis).

## 2.6. Consumo específico de energía

Es el consumo de energía (CE) eléctrica por cantidad de producto destruido o por volumen de agua tratada. Se mide en  $\text{kW h kg}^{-1}$  o  $\text{kW h m}^{-3}$ . Viene dado según la expresión:

$$CE = \frac{26,8nV}{E_c M}$$

Donde  $n$  es el número de electrones,  $V$  el voltaje total de la célula,  $E_c$  es la eficacia de la corriente y  $M$  el peso molecular del producto.

Por tanto, para reducir el consumo específico de energía, se requiere disminuir el voltaje total de la célula y aumentar la eficacia en la corriente.

## 3. LA CÉLULA ELECTROQUÍMICA BÁSICA

La célula electroquímica básica es el componente más importante en el tratamiento electroquímico de aguas, por lo que su adecuado diseño es de importancia fundamental para el proceso transcurra con éxito. Los componentes básicos son el cuerpo de la célula, los electrodos, las membranas y los promotores de turbulencia.

Los electrodos son los materiales conductores de la electricidad, a través de los cuales se produce la transferencia electrónica. Su elección se realiza atendiendo a su resistencia frente a la corrosión, conductividad y propiedades mecánicas junto con consideraciones como el precio y los métodos para su conformado. En disolución acuosa además los sobrevoltajes para las reacciones de formación

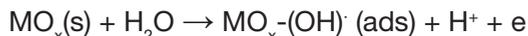
de H<sub>2</sub> y de O<sub>2</sub> serán de gran importancia. Así, se evitarán la formación de hidrógeno en el cátodo y de oxígeno en el ánodo. En general se utilizan, acero inoxidable, níquel, plomo, titanio, materiales carbonosos, etc. aunque como hemos comentado en la introducción y se verá en las secciones siguientes su elección es de gran importancia para determinar si el proceso electroquímico es viable, y su elección siempre debe realizarse tras un estudio experimental adecuado.

#### 4. OXIDACIÓN DE COMPUESTOS TÓXICOS

Uno de los tratamientos más adecuados que se puede realizar es la oxidación anódica directa, bien para la degradación completa de los contaminantes o para su transformación en otros residuos menos tóxicos o no tóxicos a los que se puede realizar un tratamiento biológico [2]. En todos estos procesos es importante los materiales electródicos que tengan una elevada eficiencia en la eliminación-transformación de los compuestos a tratar, así como una buena estabilidad en condiciones de polarización anódica y si es posible, un bajo coste de producción.

Comninellis y col. [3-5] analizaron la electrocatálisis de los diversos óxidos metálicos empleados en la transformación electroquímica de compuestos orgánicos, con producción simultánea de oxígeno. El mecanismo de producción electroquímica de oxígeno (reacción competitiva con la de oxidación del compuesto tóxico) en medio acuoso (tanto en medio ácido como en medio alcalino) ha sido ampliamente estudiado. Los diferentes mecanismos tienen un punto en común y es la etapa inicial de transferencia de un electrón y formación de un radical OH adsorbido en un sitio activo de la superficie del electrodo.

En medio ácido la primera etapa de la reacción es:



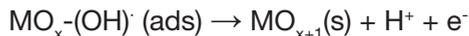
La siguientes etapas dependen de la naturaleza del electrodo y de su afinidad con la especie adsorbida (el radical OH). Se pueden identificar dos tipos de mecanismos, dependiendo de si la especie de oxígeno se encuentra fisisorbida o quimisorbida.

Si el radical hidroxilo se encuentra fisisorbido en un sitio electroactivo, el siguiente paso es la oxidación electroquímica del mismo para dar oxígeno:

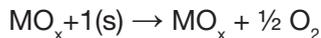


En este paso se supone que uno de los intermedios de la reacción es el radical peróxido, lo que implica que hay una acumulación de radicales hidroxilo sobre la superficie del electrodo. Esta reacción se produce a un potencial característico del par  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$  (1,77 V/ENH). La producción de oxígeno por esta vía no está influida por la naturaleza química del electrodo, ya que el propio electrodo no sufre modificación durante la reacción de transferencia electrónica, aunque proporciona un sitio de adsorción física del radical OH. Se denominan electrodos “no-activos”. La definición de este tipo de electrodos implica la ausencia de sitios electroactivos en el intervalo de potenciales entre el potencial termodinámico de producción de oxígeno (1,23 V/ENH) y el potencial del par  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$  [6]. Algunos ejemplos son el  $\text{PbO}_2$  y el  $\text{SnO}_2$ .

Si el radical hidroxilo se encuentra quimisorbido, se produce la reacción electroquímica de un sitio activo del electrodo que se combina con el radical hidroxilo. Este sitio activo sufre una sobreoxidación y la reacción electroquímica que se produce es:



La producción de oxígeno se produce por la reducción del sitio electroactivo sobreoxidado al estado de oxidación inicial con la producción simultánea de oxígeno:

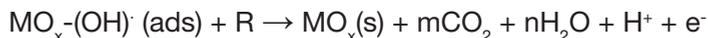


Queda claro que en este caso la naturaleza química del electrodo influye grandemente en la reacción de producción de oxígeno y es por ello que estos electrodos se denominan “activos”. Los óxidos que tienen sitios electroactivos entre 1,23 y 1,77 V/ENH pertenecen a este grupo. Algunos ejemplos son  $\text{IrO}_2$  (1,35V/ENH), el  $\text{RuO}_2$  (1,39 V/ENH) y el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (1,45 V/ENH).

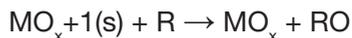
En la práctica todos los ánodos de óxidos metálicos presentan un comportamiento mixto, donde ambos mecanismos tienen lugar simultáneamente. Sin embargo, como regla general, cuanto menor es el potencial al que se produce la producción de oxígeno mayor es la participación de la superficie en la reacción de producción de oxígeno.

Así durante la producción electroquímica de oxígeno en una disolución acuosa que contiene un determinado compuesto puede suceder:

Si el electrodo es “no-activo”, los radicales hidroxilo pueden combinarse entre sí para producir oxígeno o pueden reaccionar con una molécula de compuesto orgánico, presente en disolución. Este tipo de reacción se da a elevados sobrepotenciales y la generación de radicales OH en elevada concentración favorecería la oxidación no selectiva del compuesto a eliminar, para dar principalmente  $\text{CO}_2$ .



En electrodos “activos” el potencial de oxidación electroquímico alcanzado es menor y cada sitio activo sobreoxidado puede reducirse para dar oxígeno o, si en las inmediaciones se encuentra algún compuesto orgánico, se puede dar la reacción de oxidación del compuesto. El producto final obtenido, en este caso dependerá de la naturaleza química del electrodo, pero cabe esperar una oxidación selectiva, causada por el mediador metálico:



La relativa elevada concentración de radicales OH en las inmediaciones de un electrodo denominado “no-activo” en condiciones de polarización anódica, es la razón principal por la que los electrodos  $\text{PbO}_2$  y  $\text{SnO}_2$  son adecuados para la eliminación de compuestos orgánicos [7-12]. Estos electrodos presentan una eficiencia mucho mayor en la oxidación total en comparación con ánodos de platino [13-17] o de otros ánodos tipo DSA de  $\text{RuO}_2$  [18] o  $\text{IrO}_2$  [19]. Este tipo de electrodos es adecuado además para la producción electroquímica de reactivos oxidantes como el ozono

y el peróxido de hidrógeno, dado su elevado sobrepotencial de oxígeno [20].

#### 4.1. Oxidación de cianuro

La oxidación de cianuro, puede realizarse mediante método directo o método indirecto. En el caso de la oxidación indirecta, el método electroquímico se emplea en la obtención del agente oxidante que posteriormente producirá la oxidación del cianuro en disolución. Entre los agentes oxidantes más utilizados se encuentran: el ozono, peróxido de hidrógeno, cloro, hipoclorito sódico, dióxido de azufre, etc.

Los primeros trabajos sobre electrodos para la oxidación electroquímica de cianuro se realizaron utilizando grafito y fieltros tridimensionales, logrando así aumentar el área superficial anódica y así, una menor densidad de corriente, lo que generalmente produce una mejora en la eficiencia del proceso electroquímico [21]. La poca estabilidad de este tipo de electrodos y el éxito alcanzado con la aplicación de los nuevos electrodos DSAs en la industria cloro-sosa, motivó que muchos investigadores iniciaran trabajos en la aplicación de descontaminación de vertidos industriales acuosos trabajando con óxidos metálicos de bajo costo, uno de los primeros electrodos fue el  $\text{PbO}_2$  soportado sobre titanio [22]. La eficiencia obtenida con este electrodo es inferior a la obtenida con electrodo de grafito, si bien la estabilidad del  $\text{PbO}_2$  es superior al grafito pero la corrosión del electrodo contamina de plomo la disolución, lo cual es un problema a resolver. Electrodos de  $\text{SnO}_2$  dopados con antimonio fueron también utilizados para el mismo propósito [23]. También se utilizaron electrodos comerciales utilizados en la industria cloro-sosa como el  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$  y en célula filtro-prensa [24]. Los resultados mostraron que este electrodo presenta un buen comportamiento en la oxidación de cianuro en comparación con el electrodo de  $\text{IrO}_2$ , sin embargo, el alto costo de estos electrodos así como su mediana eficiencia no justifica una profundización en dicho estudio. Recientemente, se han empleado electrodos de espinela de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) en la reacción de generación de oxígeno [25-27] y en la oxidación de cianuro [28]. Por tanto, se estudió éste tipo de electrodo para la oxidación de cianuro y se comparó con otros electrodos como el diamante dopado con boro.

La actividad electrocatalítica de un electrodo está relacionada con el área superficial específica, por tanto, el método de preparación busca un elevado factor de rugosidad. Entre los métodos más utilizados se encuentra el de descomposición térmica partiendo de una disolución etanólica de nitrato de cobalto como disolución precursora. Un mismo precursor puede utilizarse variando la técnica de aplicación sobre el soporte, la cual incidirá en la formación del depósito; entre éstas cabe mencionar la técnica de inmersión (dip-coating) [29], impregnación mediante brocha [12, 30-32] o mediante pintado en spray [33,34]. En cada caso el valor del área superficial es muy diferente debido a lo cual los valores comparativos sólo pueden ser coherentes si se utiliza exactamente el mismo procedimiento para todos los electrodos.

En la actualidad se están empleando técnicas de nanomoldeo para la preparación de este tipo de electrodos, lo cual mejora grandemente el área activa del electrodo y, por tanto, su actividad electrocatalítica frente a la oxidación de cianuro [35]. También se han empleado técnicas de electrodeposición a partir de sales solubles de cobalto y ligando adecuado, este método ofrece las ventajas de la obtención de películas muy delgadas y homogéneas con propiedades químicas y morfológicas específicas.

El dopado de los electrodos de óxidos metálicos es una práctica que se utiliza para mejorar sus propiedades fisicoquímicas y/o electroquímicas. Mediante el dopado es posible obtener mayor conductividad, aumentar el tipo de vida útil y mejorar sus propiedades electrocatalíticas frente a una determinada reacción. El elemento que participa como catión dopante, puede incorporarse a la red cristalina formando una sola fase en forma de disolución sólida, o por el contrario puede formar una fase distinta, distribuida uniformemente o bien formar fases segregadas dependiendo de la diferencia de densidad y la afinidad entre ellas.

Se han preparado electrodos de espinela de cobalto dopándolo con una cantidad controlada de cobre [32]. El método utilizado fue el de pintado de la disolución precursora y posterior pirolisis. La Figura 1 incluye un esquema del método de preparación.

La Tabla 1 presenta los valores de composición nominal y los obtenidos mediante técnicas de EDX y XPS. Los resultados muestran que los valores de O/M son relativamente altos respecto a la relación estequiométrica,  $O/M = 1,33$ . Muchos investigadores atribuyen el exceso de oxígeno inherente a la familia de espinelas de cobalto [36-38]. Este oxígeno no estequiométrico se piensa que está directamente relacionado con propiedades electrocatalíticas de los sitios de defectos en la estructura en las que una parte de iones  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  se convierten en iones  $M^{3+}$  y  $M^{4+}$  respectivamente, lo que provoca un aumento en la conductividad eléctrica [39].

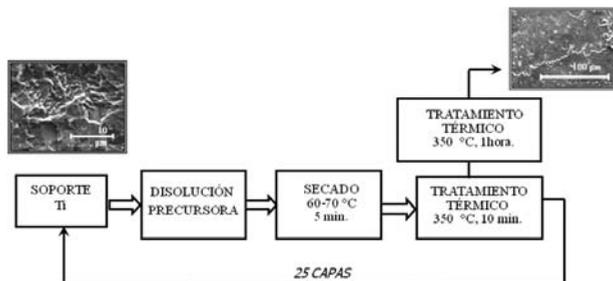


Figura 1. Esquema de la preparación de los electrodos mediante depósito y pirolisis.

Entre otras características, la estabilidad electroquímica de los electrodos de óxidos metálicos tiene suma importancia para su posible uso a nivel industrial. En la Figura 2 se presentan los resultados de la evaluación de la estabilidad electroquímica realizadas galvanostáticamente a  $0,1 \text{ A cm}^{-2}$  de los diferentes electrodos del tipo  $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  obtenidos galvanostáticamente utilizando un contraelectrodo de titanio y un electrodo de referencia de  $\text{Ag/AgCl}$  en una célula con  $1\text{M NaOH}$ . Cuando la variación del potencial es de  $5 \text{ V}$  respecto al potencial inicial se considera que el electrodo se ha desactivado. Podemos ver que el electrodo sin dopar con  $\text{Cu}$  es el que presenta una mayor vida útil mientras que a medida que aumenta el contenido en  $\text{Cu}$  la vida útil comienza a disminuir.

Tabla 1. Análisis de EDX y XPS de los electrodos  $Cu_xCo_{3-x}O_4$

Relación atómica

Electrodo $Cu_xCo_{3-x}O_4$ x	Relación nominal Cu/Co	(Cu/Co) EDX	(Cu/Co) XPS	(O/M) <sub>EDX</sub>	(O/M) <sub>XPS</sub>
0,0	-	-	-	1,43	2,81
0,2	0,07	0,04	0,074	2,70	2,54
0,5	0,20	0,19	0,226	1,63	2,27
0,8	0,36	0,37	0,482	1,94	2,59
1,0	0,50	0,51	0,491	1,22	2,96
1,5	0,75	0,56	3,04	1,32	2,77

La Figura 3 muestra los voltagramas cíclicos de los electrodos preparados en presencia y en ausencia de cianuro en la disolución. El voltagrama de los diferentes electrodos en ausencia de cianuro muestra el perfil característico de este tipo de electrodos con la presencia de dos procesos redox: las transiciones Co(II) a Co(III) (a 1,2 V) y la de Co(III) a Co(IV) (a 1,5 V). Esta estructura se confirmó mediante difracción de rayos X obteniéndose un diagrama de difracción correspondientes al patrón del óxido de  $Co_3O_4$ . A medida que aumenta el contenido en Cu, el perfil voltamétrico cambia principalmente cuando  $x=1,5$ , sin embargo los diagramas de difracción de rayos-X indican que el cobre se incorpora a la estructura básica de la espinela. En cuanto a la caracterización morfológica se puede decir, en términos generales, que la incorporación de cobre en la espinela produce un aumento de la porosidad superficial en completo acuerdo con los valores de factor de rugosidad y porosidad electroquímica determinados mediante técnicas electroquímicas (voltametría cíclica). Cuando  $x>1$  el exceso de cobre es segregado a la superficie del electrodo pasando de una relación Cu/Co=0,49 cuando  $x=1$  a 3,04 cuando  $x=1,5$  con la presencia de una película de CuO en la superficie del electrodo (comprobado por XPS y SEM) (Tabla 1).

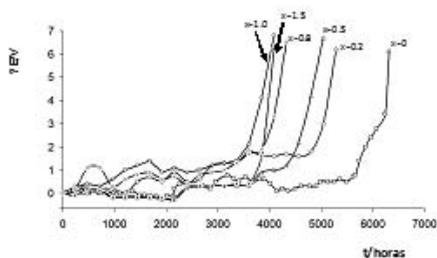


Figura 2. Estabilidad de los electrodos de  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$  con 25 capas.  $NaOH$  1M,  $j= 100 mA cm^{-2}$ .

La Figura 3 muestra los voltagramas en concentraciones de cianuro de 100 y 500 ppm. La presencia de cianuro en la disolución produce una modificación en el perfil voltamétrico correspondiente al proceso redox de la espinela a potenciales próximos a 1,5 V. A medida que aumenta el contenido en cobre en el electrodo, aumenta la corriente de oxidación en esta zona de potenciales indicándonos la participación de este proceso redox en el mecanismo de oxidación del cianuro como corresponde a un óxido activo. Sin embargo, un aumento en la concentración de cianuro produce un bloqueo de la superficie del electrodo, principalmente a bajas concentraciones de cobre en el electrodo.

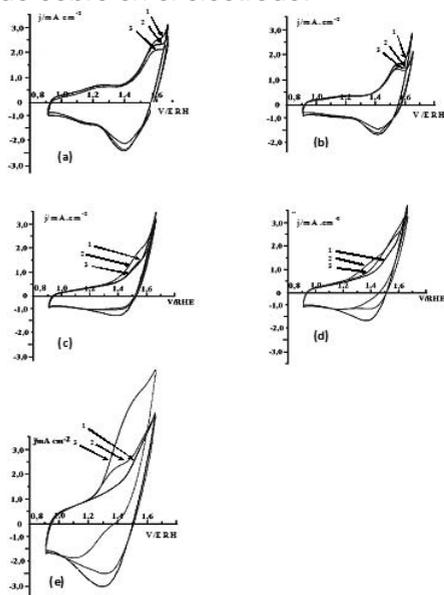


Figura 3. Voltagramas de los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$  a)  $x=0$ , b) 0,2, c) 0,8, d)  $x=1$ , e)  $x=1,5$  con diferentes concentraciones de cianuro 1) 0 ppm, 2) 100 ppm, 3) 500 ppm. 0.1M  $NaOH$ .  $V= 20 mV s^{-1}$

Los experimentos de oxidación de cianuro se realizaron empleando dos tipos de célula electroquímica (Figura 4): a) célula tipo H con separación de compartimentos con membrana tipo aniónica, cuyo diseño permite manipular pequeños volúmenes de disolución y utilizar electrodos similares a los empleados en la caracterización fisicoquímica y electroquímica. b) Célula tipo filtro-prensa, sin separación de compartimentos, de 20 cm<sup>2</sup> de área geométrica de electrodo soportado sobre una malla de titanio, en la cual la transferencia de materia se puede optimizar variando el caudal de electrolito. En ambos casos se utilizó una disolución 0,1M NaOH y una concentración inicial de 500 ppm de cianuro.

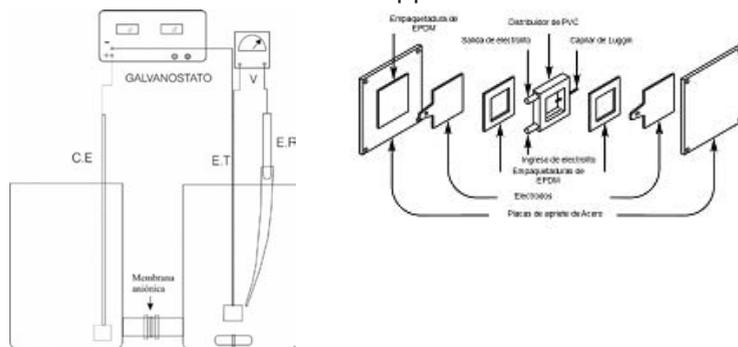


Figura 4. Células electroquímicas a) tipo H b) tipo filtro prensa.

La figura 5 muestra las respectivas curvas de concentración de cianuro en función del porcentaje de carga pasada con respecto a la teórica para oxidar el total de cianuro presente en la disolución. La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos de eficiencia en corriente. Podemos observar que un aumento en el contenido en cobre hasta valores de  $x = 1,5$  produce un aumento en la eficiencia en la eliminación de cianuro, un aumento posterior en el contenido en cobre no produce un aumento en la eficiencia. Una conclusión de todo esto es que las espinelas sobresaturadas ( $x > 1$ ) muestran una significativa actividad electrocatalítica frente a la oxidación de cianuro. Se ha visto por diferentes técnicas que estos electrodos presentan baja adherencia y elevada resistividad. Si se comparan las curvas obtenidas con un electrodo de diamante dopado con boro, podemos observar que los electrodos preparados con un contenido en cobre próximo a  $x = 1$  presentan una actividad similar a la del electrodo de diamante.

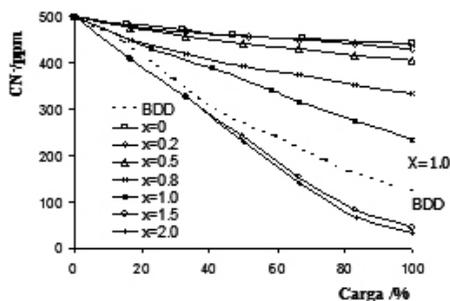


Figura 5. Concentración de cianuro en función del porcentaje de carga pasada en la oxidación galvanostática a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  para los diferentes electrodos  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ . Línea punteada: electrodo BDD.  $0,1\text{M NaOH}$

Tabla 2. Eficiencias en corriente obtenidas en la oxidación de cianuro(500 ppm) para las dos células electroquímicas utilizadas

Electrodo $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$	Célula en H %	Célula filtro-prensa %
0	12.0	2.4
0.2	13.6	9.8
0.5	18.8	30.2
0.8	33.3	65.0
1.0	53.2	93.0
1.5	91.3	93.0

La Tabla 2 muestra los valores obtenidos en eficiencia en corriente con ambas células. La electrolisis en célula filtro prensa muestra una eficiencia en corriente superior al obtenido en célula en H debido a la optimización del transporte de materia hacia el electrodo posibilitando trabajar a mayores caudales, elevando así la densidad de corriente límite. Este resultado es más visible en el caso de los electrodos más electrocatalíticos, es decir, aquellos que tienen un contenido en cobre.

Con el fin de comparar con otro tipo de electrodos, se realizó el estudio de la oxidación de cianuro con electrodos de dióxido de estaño que han sido ampliamente utilizados en el tratamiento de aguas residuales industriales. Sin embargo, éste tipo de electrodos

no presentaron actividad electrocatalítica frente a la oxidación de cianuro en las condiciones empleadas en este trabajo (bajas densidades de corriente). Este resultado nos indica que el óxido de estaño (óxido no activo) no es tan efectivo en la oxidación de cianuro.

## 4.2. Oxidación de ácido benzoico

### 4.2.1. Electrodo de Ti/SnO<sub>2</sub> dopados

El ácido benzoico es muy difícil de oxidar [40] y puede tomarse como un compuesto modelo con el fin de evaluar la actividad electrocatalítica de diferentes electrodos. En nuestro caso hemos estudiado su oxidación sobre dióxido de estaño dopado con Sb y con diferentes cantidades de Pt (3% atómico y 13% atómico), estos electrodos se clasifican dentro de los óxidos no activos.

Se han realizado electrolisis de disoluciones de 0,02 M de ácido benzoico en medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M a una densidad de corriente de 100 mA cm<sup>-2</sup> con compartimentos separados en célula filtro prensa, como cátodo acero inoxidable. La Figura 6 muestra la evolución de la concentración de ácido benzoico durante la electrolisis para los diferentes electrodos. Para un electrodo de Ti/Pt se observa que la cantidad de ácido benzoico disminuye desde 1680 ppm de C hasta aproximadamente 890 ppm de C (Figura 6). El carbono orgánico total disminuye más lentamente que el ácido benzoico, esto indica que gran parte del ácido benzoico no está siendo oxidado a CO<sub>2</sub> sino a otras especies orgánicas que permanecen en la disolución. La diferencia entre la concentración de ácido benzoico (expresada en ppm de C, línea continua) y el carbono orgánico total (COT, línea discontinua) nos da una idea de la cantidad de intermedios solubles generados en la electrolisis (línea punteada). En la misma figura podemos observar que la concentración de ácido benzoico disminuye lentamente, siendo dicha disminución mayor en el caso del Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb. En todos los electrodos se observa la formación de intermedios en disolución que crecen con el avance de la electrolisis. En la Tabla 3 se muestran los valores de eliminación de ácido benzoico (mg) por carga pasada (Ah) para todos los electrodos empleados. Para poder dar una comparación correcta estos cálculos han sido realizados tomando los valores del ácido

benzoico y el COT una vez transcurridos 35 Ah para todas las electrolisis. Los electrodos Ti/Pt y Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt(13%) presentan una actividad electrocatalítica en la oxidación de ácido benzoico muy similar. Los electrodos Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt(3%) presentan una mayor eficiencia en la eliminación de este compuesto, sobre todo el electrodo sin Pt cuya eficiencia es casi el doble respecto a la del Ti/Pt.

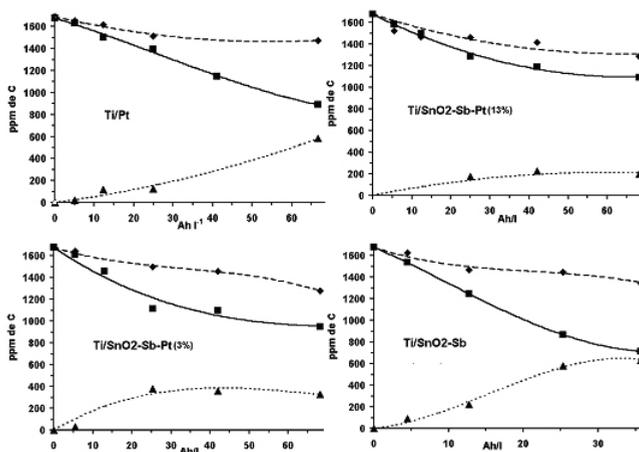


Figura 6. Evolución de la concentración de ácido benzoico (■, línea continua, expresado en ppm de C), de carbono orgánico total (◆, línea discontinua) y intermedios de oxidación solubles (▲, línea de puntos) durante la electrolisis de disoluciones 0,02 M de ácido benzoico en una célula filtro-prensa. Electrolito soporte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. j= 100 mA cm<sup>-2</sup>. Los ánodos empleados se indican en cada figura.

El electrodo de titanio platinizado además presenta una eficiencia baja en la eliminación no selectiva de los compuestos orgánicos en disolución. En la segunda columna de esta tabla aparece el valor de COT eliminado, siendo este valor menor que el obtenido con el resto de electrodos aunque similar al obtenido con el electrodo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt(13%) con mayor contenido en platino. El electrodo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb es el que presenta mayor eficiencia en la oxidación de ácido benzoico pero tiene el inconveniente de tener una baja estabilidad en condiciones de polarización anódica. La introducción de una pequeña cantidad de platino en la capa de óxidos aumenta grandemente la estabilidad del electrodo sin modificar en exceso su actividad electrocatalítica [12,41].

#### 4.2.2. Electroodos de diamante dopado con boro (BDD)

Debido a la enorme dificultad de oxidar el ácido benzoico se ha utilizado un electrodo de diamante dopado con boro que tiene una elevada eficiencia en las reacciones de oxidación de muchos compuestos orgánicos.

*Tabla 3. Cantidad de ácido benzoico (ABz) y carbono orgánico total (COT) eliminado por carga pasada y eficiencia en corriente de la oxidación de ácido benzoico de una disolución 0.02M tras pasar 35 Ah L<sup>-1</sup> de carga específica. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M, j= 100 mA cm<sup>-2</sup>*

Ánodo	ABz mg/Ah	COT mg /Ah	Eficiencia %
Ti/Pt	18,6	5,4	5,2
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb-Pt(13%)	19,1	5,7	5,5
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb-Pt(3%)	23,9	8,6	8,2
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb	39,3	9,3	8,9

Se ha llevado a cabo una serie de experimentos con el ácido benzoico con el fin de estudiar las mejores condiciones de la oxidación electroquímica [42]. Para ello se han realizado electrolisis en 0,5 M HClO<sub>4</sub> en condiciones galvanostáticas a 24 mA cm<sup>-2</sup>. La Tabla 4 muestra los valores de eficiencia en corriente para las diferentes electrolisis para diferentes concentraciones de ácido benzoico. Se observa que para una densidad de corriente constante la eficiencia aumenta con la concentración de reactivo inicial. Este resultado muestra como una alta concentración de compuesto orgánico produce mayoritariamente la reacción de oxidación, y se evitan otras reacciones paralelas como la oxidación del disolvente. De forma similar se presentan en esta tabla 4 los valores en función de la densidad de corriente para una misma concentración inicial. Al aumentar la densidad de corriente, disminuye la eficiencia de la electrolisis, lo cual indica que el proceso está controlado por difusión.

Tabla 4. Eficiencia en corriente en la oxidación de ácido benzoico (ABz) durante la electrolisis de diferentes concentraciones indicadas en la tabla, tras pasar carga específica de 3 Ah L<sup>-1</sup>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M

Ánodo	ABz (mg Ah <sup>-1</sup> )	j mAcm <sup>-2</sup>	Eficiencia (%)
Si/BDD	10,6	24	78
	6,4		59
	2,3		27
Si/BDD	2,9	5	48
		11	42
		22	29
		32	23
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb	20	100	20
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb-Pt(3%)			19
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb-Pt(13%)			12
Ti/Pt			3

En la Tabla 4, se muestran también los valores de eficiencia obtenidos para los electrodos de Ti/SnO<sub>2</sub> dopado y Ti/Pt. Se puede observar que los valores de eficiencia en corriente son mucho más elevados para el electrodo de diamante dopado con boro que cualquiera de los electrodos de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb dopado y sin dopar con Pt. Podemos decir, que este tipo de electrodos (BDD) son muy adecuados para el tratamiento de aguas con contaminantes orgánicos ya que consigue prácticamente la mineralización completa con una eficiencia elevada.

## 5. ELECTRODIÁLISIS

La electrodiálisis es una tecnología de membranas que permite, bajo la acción de un campo eléctrico continuo, extraer iones orgánicos e inorgánicos en disolución acuosa a través de membranas de intercambio iónico [43,44]. La Figura 7 muestra el caso más sencillo de una célula de electrodiálisis que consta de varias membranas de intercambio catiónico (sólo transportan cationes) y aniónico (sólo transportan aniones) en dispuestas alternadamente entre el ánodo y el cátodo. Por el compartimento diluido (D) circula la disolución cuyos iones se desean eliminar y por el concentrado (C) la disolución de los iones extraídos del diluido y que por tanto se concentran. Al aplicar una diferencia de potencial los aniones que se encuentran en el compartimento diluido se dirigen hacia el ánodo

encontrándose con una membrana aniónica que le deja pasar, por otro lado el catión en su movimiento hacia el cátodo se encuentra con una membrana catiónica que también le deja pasar. Por tanto, se produce la dilución de la sal AM en el compartimento diluido (D). De igual forma en el compartimento concentrado, el anión en su movimiento hacia el ánodo se encuentra con una membrana catiónica que no le deja pasar y el catión en su movimiento hacia el cátodo se encuentra con una membrana aniónica que tampoco le deja pasar. Por tanto en el compartimento concentrado se produce la concentración de la sal AM.

A diferencia de los apartados anteriores, en el que ha quedado demostrado el importante papel que juegan los electrodos empleados en el tratamiento de contaminantes, en este caso los electrodos se limitan a proporcionar el campo eléctrico necesario para que se produzca la migración de los iones. Por tanto, se escogen atendiendo a factores económicos y de estabilidad. Así, los más utilizados son DSA y Ti/Pt como ánodos y acero inoxidable como cátodos.

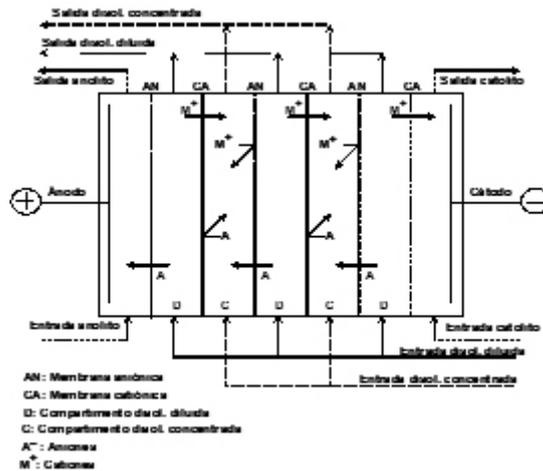


Figura 7. Esquema de una célula de electrodiálisis de dos compartimentos.

### 5.1. Membranas de intercambio iónico

Existen membranas de intercambio iónico poliméricas (orgánicas) e inorgánicas, sin embargo desde un punto de vista industrial las únicas utilizadas son las poliméricas, que consisten de una

estructura polimérica entrecruzada, de la cual penden los grupos funcionales intercambiadores de iones. El entrecruzamiento impide que los polímeros sean solubles en agua y además influyen en las propiedades de éstas. Los grupos intercambiadores más usuales son: en las membranas de intercambio catiónico, los sulfonato ( $-\text{SO}_3^-$ ), y carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) y en las membranas de intercambio aniónico, los amonio cuaternario ( $-\text{NR}_3^+$ ), o amina terciaria ( $-\text{NR}_2^+$ ). Para que una membrana pueda cumplir correctamente con su función de intercambio, los intersticios de la red polimérica deben estar embebidos en el disolvente, casi siempre agua.

Según su estructura química se pueden clasificar en per-fluoradas y no perfluoradas. Las per-fluoradas fueron desarrolladas por la DuPont y de ellas destaca la Nafion<sup>®</sup> cuya estructura química es un copolímero de tetrafluoroetileno y un éter vinílico perfluorado con un grupo sulfónico.

La densidad de trabajo máxima en un proceso de electromembrana viene determinada por el fenómeno de la polarización de la membrana que afecta en gran medida a la estabilidad de la misma. Dicho fenómeno se produce cuando la concentración de la especie iónica a transportar disminuye por debajo de un nivel crítico, de tal forma que no es posible mantener la velocidad de transporte impuesta por la intensidad de corriente. Este fenómeno se debe a que las membranas tienen un número de transporte superior al que hay en la disolución y por tanto se producen gradientes de concentración en las proximidades de la membrana. En el momento en el que la densidad de corriente aumente mucho y la velocidad de difusión no sea capaz de mantener la velocidad impuesta por la densidad de corriente, la concentración de ambos iones en la superficie de las membranas se hará cero, produciéndose la polarización por concentración y alcanzándose la densidad de corriente límite. A partir de este momento empezarán a transportarse otro tipo de iones a través de la membrana procedentes del electrolito, en nuestro caso protones en la membrana catiónica y  $\text{OH}^-$  en la membrana aniónica. Las consecuencias de este fenómeno son el aumento brusco de la resistencia en la célula de electrodiálisis, disminución de la eficiencia en corriente puesto que se están transportando los iones que no queremos y modificación de los pHs en los diferentes compartimentos. Para evitar este proceso

se requiere que la densidad de corriente limite sea lo más alta posible lo cual requiere disminuir el espesor de las interfases membranas-disolución mediante el aumento de la agitación en la disolución, o bien aumentando la concentración de la disolución de alimentación.

## 5.2. Configuraciones de la célula

Podemos tener: I) células de dos compartimentos (que consisten en una membrana de intercambio catiónico, una membrana de intercambio aniónico, y los electrodos, además de los espaciadores y juntas), en ellas tenemos una alimentación de disolución diluida y una alimentación de disolución concentrada. II) Células de cuatro compartimentos, que equivale a dos células de dos compartimentos, en ella tenemos dos alimentaciones de disoluciones diluidas y dos alimentaciones de disoluciones concentradas. Este tipo de células se emplean en hacer reacciones de doble descomposición ( $AM + BN \rightarrow AN + BM$ ). Constan de dos membranas de intercambio catiónico y dos membranas de intercambio aniónico dispuestas de forma alternada en la célula de electrodiálisis. III) Célula de tres compartimentos, pueden ser de dos tipos dependiendo de la naturaleza de las membranas, así podemos tener dos membranas de intercambio aniónico y una de intercambio catiónico y viceversa.

## 5.3. Ejemplos

La electrodiálisis permite realizar los siguientes procesos básicos [43]: I) Desalación, de aguas salobres para producir agua potable. II) Concentración, de ácidos o bases para su reciclado. A partir del agua de mar para obtener sal de mesa, cloro y sosa. III) Separación de sustancias iónicas de especies neutras, como ejemplo la desalación del suero de queso. IV) Separación de iones de diferente o la misma carga. V) Síntesis y neutralización por intercambio iónico, como la recuperación de ácidos orgánicos y aminoácidos. VI) Electrohidrólisis, mediante la que se puede producir iones hidronio e hidroxilos a partir del agua contenida en el interior de una membrana bipolar, lo que permite obtener ácidos y bases a partir de sus sales.

### 5.3.1. Potabilización de aguas

La electrodiálisis compite en los procesos de desalación para obtener agua potable y aguas para uso industrial, con la ósmosis inversa y la evaporación súbita en múltiples etapas. Desde el punto de vista económico la tecnología a emplear depende del contenido en sales del agua a tratar, así cuando la concentración es inferior a  $5 \text{ g L}^{-1}$  la electrodiálisis es la más económica.

La electrodiálisis permite controlar el contenido en sodio en aguas potables. En células de dos compartimentos se consigue reducir el contenido en Na en un 81,5% con un consumo energético de  $2 \text{ kWh m}^{-3}$ . También permite reducir el contenido en nitritos y nitratos en aguas subterráneas permitiendo su consumo humano. Usando una célula de electrodiálisis de dos compartimentos es posible reducirlos un 83% con un consumo energético de  $1,4 \text{ kWh m}^{-3}$ .

### 5.3.2. Industria metalúrgica

En los procesos de electrodepositos (recubrimientos galvánicos de plata, cobre, níquel, etc.) las aguas del primer baño de lavado de las piezas a recubrir, contienen una elevada concentración del metal no electrodepositado, así como los aditivos empleados en el baño electrolítico. Estas aguas son, por tanto, altamente contaminantes. El tratamiento convencional consiste en la precipitación, como hidróxido, del metal disuelto y en la destrucción de los aditivos con agentes oxidantes, generándose una gran cantidad de lodos que hay que eliminar con los consiguientes problemas medioambientales. Mediante la electrodiálisis es posible concentrar dichas aguas de lavado y reciclarlas al baño de galvanizado, logrando una recuperación del 90% del metal. De esta forma se minimiza el problema medioambiental, el coste de tratamiento de las aguas y el de la adquisición de materias primas.

## 6. REGENERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CARBONES ACTIVADOS

El objetivo de la regeneración es devolver al material adsorbente saturado su capacidad de adsorción original pero con la mínima

alteración posible tanto del carbón activado como de sus propiedades químicas, físicas o texturales. En la regeneración electroquímica el carbón activado se sitúa en el interior de una célula electroquímica y actúa bien como electrodo o bien como un lecho de partículas en contacto con el electrolito. Durante la electrolisis, el campo eléctrico suministrado potencióstática o galvanostáticamente favorece la regeneración del adsorbente. En dicho proceso parece intervenir el mecanismo de electroadsorción/ electrodesorción, es decir, la adsorción o desorción potenciada por la acción de un campo eléctrico, y por otra parte, un mecanismo que implica el desplazamiento del equilibrio de adsorción, hacia la desorción, debido al consumo o transformación electroquímica de las moléculas desorbidas. Este método parece muy prometedor debido a las elevadas eficiencias que se pueden obtener y las numerosas ventajas que presentan los métodos electroquímicos; además, es un método in situ, que permite la acción combinada de la regeneración del adsorbente y la destrucción electroquímica de las especies desorbidas, o su transformación en otras menos contaminantes.

Connolly y Ellin [45] patentaron un proceso que combinaba la adsorción inicial de un contaminante en un lecho de carbón activado, seguida de la aplicación de un potencial anódico en una celda electrolítica. También Clifford y col. [46] patentaron un método y un dispositivo para la regeneración química y electroquímica combinadas de carbón activado. Narbaitz y Cen [47] llevaron a cabo la primera investigación sistemática de los diversos parámetros que influyen en la regeneración electroquímica de carbón activado en una celda sin flujo, analizando el efecto de la polaridad del electrodo, la corriente aplicada, el tiempo de regeneración, el tipo y concentración del electrolito, el tamaño de partícula y la cantidad de CA y la eficiencia tras varios ciclos de regeneración. A pesar de que el estudio fue muy completo estos autores no analizaron el efecto de la separación o no de compartimentos, del pH del electrolito, de densidad de corriente mayores de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  ni de las propiedades de las muestras de carbón activado regenerado. Cañizares y col. [48] introdujeron un método de tratamiento de efluentes consistente en la adsorción y electrooxidación combinadas para la eliminación de fenol, alcanzando un valor máximo de eficiencia en la regeneración del 80%. García-Otón y col. [49] estudiaron por primera vez la

regeneración electroquímica de carbón activado saturado con tolueno, tras adsorción en fase gaseosa, obteniendo eficiencias de regeneración próximas al 100%.

A continuación se presenta, a modo de ejemplo, el estudio de la regeneración electroquímica de un carbón activado (CA) comercial saturado con fenol en célula filtro-prensa. Para ello, se analizó el efecto de la densidad de corriente, del electrolito (pH), de la polaridad del electrodo (regeneración catódica o anódica) en varios parámetros que miden la eficiencia del proceso de regeneración. A continuación se analizaron las propiedades texturales de los carbones activados electroquímicamente regenerados.

En el estudio del efecto de la polaridad del electrodo sobre la regeneración electroquímica, se opera de dos maneras distintas: durante el tratamiento catódico, el CA se sitúa en el compartimento catódico, confinado junto al electrodo y sin compactar, en forma de lecho de partículas; en el tratamiento anódico, el CA se dispone de igual manera que en el caso anterior pero en el compartimento anódico.

Las condiciones experimentales para el proceso de regeneración electroquímica han sido las siguientes: 2 g del CA saturado (Wsat) son confinados en la celda electrolítica junto al cátodo o junto al ánodo (regeneración catódica o anódica). La temperatura es controlada en todo momento a 25°C. La duración de todos los experimentos es de 3h. La nomenclatura utilizada es la siguiente: W indica el carbón utilizado, las letras c o a indican tratamiento catódico o anódico respectivamente, el número indica la densidad de corriente utilizada (0,2, 0,5, 1,0, 1,5 o 2 A); y OH<sup>-</sup> y H<sup>+</sup> indican el electrolito utilizado, NaOH o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente.

## 6.1. Parámetros de la regeneración

La eficacia o eficiencia de los experimentos de regeneración electroquímica realizados en este trabajo se miden a partir de dos parámetros:

l) Eficiencia de regeneración (ER):

$$ER = \frac{\text{capacidad de adsorción CA regenerado}}{\text{capacidad de adsorción CA inicial}} \times 100$$

donde las capacidades de adsorción se miden en gramos de fenol adsorbidos por gramos de CA.

II) Eficiencia de “stripping” (ES):

$$ES = \frac{T_r}{T_i} \times 100$$

donde  $T_r$  es la máxima cantidad de fenol desorbida durante la regeneración (medida mediante el test de fenol) y  $T_i$  es la cantidad de fenol adsorbido, deducida a partir del valor de saturación de CA (capacidad de adsorción del CA inicial).

## 6.2 Regeneración en célula filtro prensa con separación de compartimentos

La Figura 8 resume el efecto de la densidad de corriente en la eficiencia de regeneración y de stripping de fenol en medio ácido (1) y básico (2) para la regeneración catódica (a) y anódica (b) en una célula filtro-prensa con separación de compartimentos. De la comparación de los valores de ER y ES para las regeneraciones catódicas y anódicas en los electrolitos estudiados se puede deducir que, en medio básico, el tratamiento catódico produce mayores valores de eficiencia de regeneración y de stripping que el anódico, en todo el rango de densidades de corriente estudiado. Para la regeneración catódica, los máximos valores de ER y ES son similares y no superan el 70%. La regeneración anódica sólo consigue valores comparables a la menor densidad de corriente.

El análisis de la Figura 8 muestra que, para el método electroquímico de regeneración electroquímica de CA en celda filtro-prensa dividida, el medio básico consigue las mejores eficiencias de regeneración en el rango de densidad de corriente estudiado. Sin embargo, no es posible obtener valores de ER mayores del 70%.

Con objeto de analizar la recuperación de la porosidad de las muestras de carbón activado regeneradas electroquímicamente, se realizaron isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77K y  $CO_2$  a 273K. Las Tablas 5 y 6 muestran los resultados obtenidos para las regeneraciones catódica y anódica en medio ácido. Comparados con los del original, los valores de  $S_{BE}T$ ,  $VDR(N_2)$  y  $VDR(CO_2)$  de las muestras regeneradas a diferentes densidades de corriente son muy

pequeños, lo cual indica que en estas condiciones el tratamiento electroquímico no recupera las propiedades texturales del material de partida, independientemente de la densidad de corriente y de la polaridad del electrodo. La no recuperación de la porosidad podría ser una de las causas de los bajos valores de ER observados en este medio.

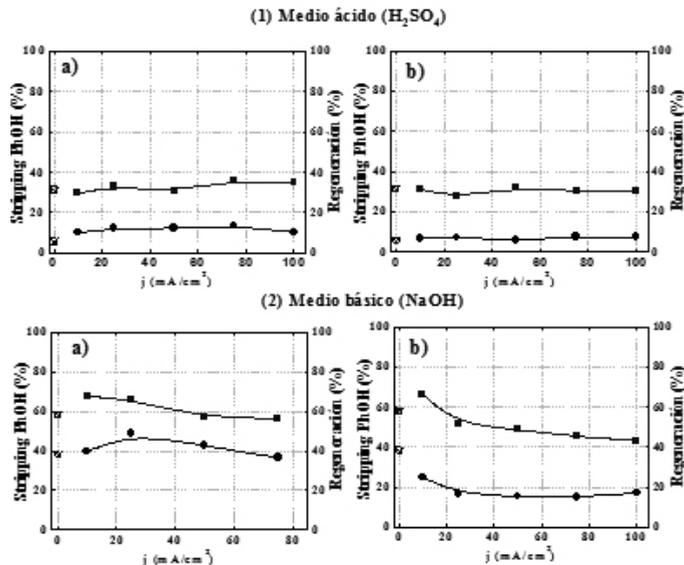


Figura 8. Efecto de la densidad de corriente en las eficiencias de regeneración (cuadrados) y de stripping de fenol (círculos), en medio ácido (1), básico (2) y neutro (3) para la regeneración catódica (a) y anódica (b), en celda dividida.

Tabla 5. Caracterización de la porosidad de las muestras de carbón activado regeneradas catódicamente en medio ácido, en celda dividida, a diferentes densidades de corriente.

Muestra	SBET (m <sup>2</sup> )	VDR(N <sub>2</sub> ) (cm <sup>3</sup> )	VDR(CO <sub>2</sub> ) (cm <sup>3</sup> )
W	875	0,37	0,29
Wc0,2H <sup>+</sup>	117	0,05	0,05
Wc0,5H <sup>+</sup>	126	0,04	0,08
Wc1,0H <sup>+</sup>	194	0,06	0,08
Wc1,5H <sup>+</sup>	163	0,06	0,10
Wc2,0H <sup>+</sup>	121	0,04	0,09

*Tabla 6. Caracterización de la porosidad de las muestras de carbón activado regeneradas anódicamente en medio ácido, en celda dividida, a diferentes densidades de corriente*

Muestra	$S_{BE} T$ (m <sup>2g</sup> )	$V_{DR}(N_2)$ (cm <sup>3g</sup> )	$V_{DR}(CO_2)$ (cm <sup>3g</sup> )
W	875	0,37	0,29
Wa0,5H <sup>+</sup>	105	0,04	0,09
Wa1,0H <sup>+</sup>	106	0,04	0,12
Wa1,5H <sup>+</sup>	117	0,04	0,12
Wa2,0H <sup>+</sup>	129	0,05	0,10

Las Tablas 7 y 8 recogen la caracterización de la porosidad de las muestras regeneradas en el cátodo y el ánodo, respectivamente, en medio básico. Aunque los valores de  $S_{BE} T$ ,  $V_{DR}(N_2)$  y  $V_{DR}(CO_2)$  en estas condiciones son mayores que en medio ácido, el tratamiento electroquímico tampoco recupera las propiedades texturales del carbón activado original. Estos resultados son independientes de la densidad de corriente y de la polaridad del electrodo, si bien los resultados son peores para la regeneración anódica.

A partir de los datos presentados podemos concluir que la densidad de corriente, el electrolito, el pH y la polaridad del electrodo influyen significativamente en la eficiencia de regeneración electroquímica del carbón activado saturado con fenol. Esto se debe a que dichos parámetros afectan en mayor o menor extensión a los diferentes mecanismos que controlan el proceso de regeneración.

El análisis de los productos en disolución (datos no incluidos) muestra que el fenol desorbido es transformado electroquímicamente por reducción u oxidación. Para unas mismas condiciones, la oxidación del fenol se produce en mayor extensión que la reducción. Tanto la reducción como la oxidación aumentan al incrementar la densidad de corriente, pero hasta un cierto límite, marcado por la eficiencia de las reacciones paralelas.

En medio básico, se electrogeneran especies que producen la oxidación indirecta del fenol. Debido a las oxidaciones directa e indirecta del fenol en disolución, el método electroquímico además de desorber el fenol, permite su destrucción.

En medio ácido se obtienen los peores resultados de ER, no superando el 40% en el caso catódico y el 60% en el caso anódico. En medio básico se obtienen los mejores valores de ER y ES.

El análisis de las propiedades texturales de las muestras regeneradas, indica que el tratamiento electroquímico en las condiciones empleadas no recupera la porosidad del material de partida. Esto se debe a que no se regenera el CA, caso en el que la baja recuperación de la porosidad coincide con bajos valores de ER, o que se regenera el material (se desorbe una cantidad significativa de fenol) pero la porosidad queda bloqueada por los productos de reducción u oxidación del fenol, caso en el que los valores de ER son elevados comparados con la baja recuperación de la porosidad. En este último caso, los productos que bloquean la porosidad no dificultan la re-adsorción de fenol tras la regeneración. Como posibles productos que reúnen estas características se proponen polímeros u oligómeros de fenol.

*Tabla 7. Caracterización de la porosidad de las muestras de carbón activado regeneradas catódicamente en medio básico, en celda dividida, a diferentes densidades de corriente*

Muestra	$S_{BE} T$ (m <sup>2g</sup> )	$V_{DR}(N_2)$ (cm <sup>3g</sup> )	$V_{DR}(CO_2)$ (cm <sup>3g</sup> )
W	875	0,37	0,29
Wc0,2OH <sup>-</sup>	450	0,19	0,18
Wc0,5OH <sup>-</sup>	431	0,18	0,17
Wc1,0OH <sup>-</sup>	353	0,14	0,16
Wc1,5OH <sup>-</sup>	406	0,17	0,16
Wc2,0OH <sup>-</sup>	355	0,16	---

*Tabla 8. Caracterización de la porosidad de las muestras de carbón activado regeneradas anódicamente en medio básico, en celda dividida, a diferentes densidades de corriente*

Muestra	$S_{BE} T$ (m <sup>2g</sup> )	$V_{DR}(N_2)$ (cm <sup>3g</sup> )	$V_{DR}(CO_2)$ (cm <sup>3g</sup> )
W	875	0,37	0,29
Wpa0,2OH <sup>-</sup>	257	0,12	0,10
Wpa0,5OH <sup>-</sup>	239	0,11	0,10
Wpa1,0OH <sup>-</sup>	247	0,11	0,10
Wpa1,5OH <sup>-</sup>	172	0,07	0,11
Wpa2,0OH <sup>-</sup>	184	0,09	0,10

Por tanto, se ha demostrado que el tratamiento electroquímico puede ser muy efectivo en la regeneración de carbones activados, si bien hay que realizar un mayor esfuerzo en estudiar los diferentes parámetros que pueden influir en la regeneración como el uso de una célula sin dividir, el utilizar un carbón activado con propiedades texturales de partida diferentes, etc.

## 7. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación y Fondos Feder (MAT2007-60621).

## 8. REFERENCIAS

- [1] Aguado Alonso J, Alonso Pérez AI, Andrés Payán A, Galán Corta B, García Calvo E, V. Gonzalez García, Ibáñez Mendizabal R, Ortiz Uribe I, Urtiaga Mendía AM, Viguri Fuente J, en *Los Residuos Peligrosos. Caracterización, Tratamiento y Gestión*. 1999, Ed. Síntesis, Madrid.
- [2] Bowers AR, en *Toxicity Reduction in Industrial Effluents*, 1990, cap. 11, Ed. Van Nostrand Reinhold, Nueva York.
- [3] Foti G, Gandini D, Comninellis Ch, *Current Topics in Electrochemistry*, 1997; 5: 71-91.
- [4] Simond O, Schaller V, Comninellis Ch, *Electrochim. Acta*, 1997; 42: 2009-2012.
- [5] Comninellis Ch, De Battisti A, *J. Chim. Phys.* 1996; 93: 673-679.
- [6] Rsiyah P, Tseung ACC, 1984; 131: 803-808.
- [7] DeSucre VS, Watkinson AP, *Can. J. Chem. Eng.*, 1981; 59: 52-59.
- [8] McConvey IF, Scott K, Henderson JM, Hainess AN, *Chem. Eng. Process.*, 1987; 22: 231-235.
- [9] Kirk DW, Sharifian H, Foulkes FR, *J. Appl. Electrochem.*, 1985; 15: 285-292.

- [10] Ho CC, Chan CY, Khoo KH, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1986; 36: 7-14.
- [11] Bonfatti F, Ferro S, Malacarne M, Lodi G, De Battisti A, *J. Electrochem. Soc.*, 1999; 146: 2175-2179.
- [12] Montilla Jiménez F, 2003, Tesis Doctoral. Universidad de Alicante.
- [13] Boscolo A, Gottardi F, Milan L, Pannocchia P, Tartari V, Tavan M, Amadelli R, De Battisti A, Barbieri A, Patracchini D, Battaglin G, *J. Appl. Electrochem.*, 1994; 24: 1052-1058.
- [14] Johnson DC, Feng J, Houk LL, *Electrochim. Acta*, 2000; 46: 323-330.
- [15] Stucki S, Kotz R, Carcer B, Suter W, *J. Appl. Electrochem.*, 1991; 21: 99-104.
- [16] Comninellis Ch, Pulgarin C, *J. Appl. Electrochem.*, 1993; 23: 108-112.
- [17] Panizza M, Bocca C, Cerisola G, *Wat. Res.*, 2000; 34:2601-2605.
- [18] Polcaro AM, Palmas S, Renoldi F, Mascia M, *Electrochim. Acta*, 2000; 46: 389-394.
- [19] Bock C, MacDougall B, *J. Electroanal. Chem.*, 2000; 491: 48-54.
- [20] Savall A, *Chimia*, 1995; 49: 23-27.
- [21] Tissot P, Fragniere M, *J. Appl. Electrochem.*, 1994; 24: 509-512.
- [22] Keech PG, Bunce NJ, *J. Appl. Electrochem.*, 2003; 33: 79-83.
- [23] Fugivara CS, Sumodjo PTA, Cardoso AA, Benedetti AV, *Analyst*, 1996; 121: 541-545
- [24] Lanza MRV, Bertazzoli R, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2002; 13:345-351.
- [25] Castro EB, Gervasi A, Vilchez R, *J. Appl. Electrochem.*, 1998; 28: 835-841.

- [26] Musiani M, Chemical Comm., 1996; 21: 2403-2404.
- [27] Bocca C, Gerisona G, Magnone E, Barbucci, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1999;24: 699-707.
- [28] Stavart A, Van Lierde A, *J. Appl. Electrochem.*, 2001; 31: 469-474.
- [29] Takasu Y, Murakami Y, *Electrochim. Acta*, 2000; 45: 4135-4141.
- [30] Marson B, Fradette N, Beaudoin, J. *Electrochem. Soc.*, 1992; 139: 1889-1896.
- [31] Comminellis Ch, Vercesi GP, *J. Appl. Electrochem.*, 1991; 21: 335-345.
- [32] La Rosa Toro Gómez A, 2008, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante.
- [33] Singh RN, Koenig JF, Poillerat G, Chartier P, *J. Electroanal. Chem.*, 1991; 314: 241-257.
- [34] Nkeng P, Koenig JF, Hsuyirt JL, Chartier P, Poillerat G, *J. Electroanal. Chem.*, 1996; 402: 81-89.
- [35] Berenguer R, Valdés-Solís T, Fuertes AB, Quijada C, Morallón E, *J. Electrochem. Soc.*, 2008; 155: K110-K115.
- [36] Li GH, Dai LZ, Lu DS, Peng SY, *J. Solid State Chem.*, 1990; 89: 167-173.
- [37] Angelov S, Tyuliev G, Marinova Ts, *Appl. Surf. Sci.*, 1987; 27: 381-392.
- [38] La Rosa-Toro A, Berenguer A, Quijada C, Montilla F, Morallón E, Vázquez JL, *J. Phys. Chem. B*, 2006; 110: 24021-24029.
- [39] Wen TC, Kang HM, *Electrochim. Acta*, 1998; 43: 1729-1745.
- [40] Comminellis Ch, Plattner E, *Chimia*, 1988; 42: 250-252.

- [41] Montilla F, Morallón E, De Battisti A, Vázquez JL, J. Phys. Chem. B, 2004; 108: 5036-5043.
- [42] Montilla F, Michaud PA, Morallón E, Vázquez JL, Cominellis Ch, *Electrochim. Acta*, 2002; 47: 3509-3513.
- [43] Ochoa Gómez JR, en *Electrosíntesis y Electrodiálisis. Fundamentos, aplicaciones tecnológicas y tendencias*. 1996, Ed. McGraw-Hill, Madrid.
- [44] Soriano Costa E, Compañ Moreno V, 1986, Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia.
- [45] Connolly JF, 2006, Patent 4,260,484.
- [46] Clifford AL, 1997, Patent 5,702,587
- [47] Narbaitz RM, Cen JQ, *Water Research*, 1994; 28:1771-1778.
- [48] Cañizares P, Lobato J, García-Gómez J, Rodrigo MA, *J. Appl. Electrochem.*, 2004; 34: 111-117.
- [49] García-Otón M, Montilla F, Lillo-Ródenas MA, Morallón E, Vázquez JL, *J. Appl. Electrochem.*, 2005; 35: 319-325.





# 9. Radiolisis. Una alternativa a los tratamientos convencionales de aguas urbanas y residuales

**Jesús J. López Peñalver**

Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Granada.

## 1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas ha aumentado considerablemente el volumen de aguas residuales a tratar, así como el número de sustancias contaminantes presentes en ella, lo que ha originado que las tecnologías convencionales empleadas en su tratamiento no sean eficaces en la eliminación de dichos compuestos o en su desinfección. Por ello, el desarrollo de nuevas tecnologías destinadas tanto al tratamiento de las aguas residuales industriales y/o municipales, como a las aguas usadas para consumo son fundamentales para la sostenibilidad de muchos países. Es precisamente dentro de este contexto donde surge el uso de las radiaciones ionizantes como una alternativa a los tratamientos convencionales, ya que las radiaciones ionizantes pueden degradar tanto los compuestos tóxicos orgánicos como inorgánicos y los contaminantes biológicos. Como fuentes de radiaciones ionizantes se pueden emplear emisores de radiación gamma, entre los que destacan los radionucleidos  $^{60}\text{Co}$  y  $^{137}\text{Cs}$ , o bien aceleradores de electrones. El empleo de éstos últimos han experimentado un gran auge, ya que su uso se ha mostrado como una alternativa eficaz y económica en el tratamiento de efluentes industriales en los que las tecnologías convencionales no han proporcionado buenos resultados [1-4]. Un ejemplo de esto lo constituyen las aguas residuales procedentes de la industria textil, en donde las Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs o PAOs) convencionales, es decir, proceso Fenton, UV, ozonización o UV/O<sub>3</sub>, no constituyen una alternativa adecuada para su tratamiento, mientras que el empleo de aceleradores de electrones ha demostrado ser una buena opción, ya que mediante esta tecnología se consigue: Decolorar por completo las aguas residuales, valores de Carbono Orgánico Total (COT) inferiores a los obtenidos mediante los PAOs convencionales y el coste del tratamiento es ligeramente inferior [4].

Los PAOs implican la generación *in situ* de radicales libres muy reactivos, principalmente el radical  $\cdot\text{OH}$ , que reacciona con los contaminantes, degradándolos e, incluso, puede llegar a mineralizarlos. En algunos casos, la vía oxidativa es muy lenta, siendo más favorable el empleo de radicales reductores como es el caso de los electrones solvatados ( $e_{\text{aq}}^-$ ) o los radicales hidrógeno ( $\text{H}\cdot$ ).

De aquí que se plantee el tratamiento de las aguas contaminadas con radiaciones ionizantes como una buena alternativa, ya que la irradiación del agua da lugar a la formación simultánea de especies radicalarias oxidantes y reductoras. Este hecho posibilita que su uso sea adecuado en el tratamiento de aguas contaminadas con una amplia variedad de contaminantes.

Debido a la gran variedad y complejidad de las aguas residuales generadas por las diferentes industrias no es posible establecer un protocolo estandarizado para el uso de las radiaciones ionizantes como método eficaz en el tratamiento de esos efluentes, siendo necesario el estudio pormenorizado de cada uno de los casos. Pero, como norma general, se puede afirmar que el uso de la radiación ionizante como método de tratamiento de las aguas contaminadas es factible, y económicamente rentable, cuando los tratamientos convencionales fallan.

En la Tabla 1 se presenta una relación de las ventajas e inconvenientes que posee el uso de las radiaciones ionizantes en el tratamiento de las aguas, bien sean aguas de consumo o aguas residuales.

*Tabla 1. Ventajas e inconvenientes del uso de las radiaciones ionizantes en el tratamiento de las aguas*

<b>Ventajas</b>	<b>Inconvenientes</b>
Es un proceso físico que no requiere la adición de reactivos químicos.	Requiere altas dosis, lo que lleva aparejado altos costes de construcción.
Permite la eliminación simultánea de patógenos y contaminantes químicos.	Imposibilidad de establecer un protocolo estandarizado.
Generación de especies radicalarias muy reactivas (Tabla 2).	
Generación simultánea de especies con un marcado carácter oxidante o reductor (Tablas 3 y 4).	
Compatibilidad con los métodos convencionales de tratamiento.	
Procesos controlables.	
Su eficacia es independiente de la turbidez del agua.	

## 2. RADIOLISIS

Desde 1901 se sabe que la radiación es capaz de descomponer el agua, y es precisamente en este hecho en el que se basa el tratamiento de las aguas con radiaciones ionizantes, ya que al exponer las moléculas de agua a haces de partículas másicas u ondas electromagnéticas de alta energía (Rayos  $\gamma$ , rayos X o aceleradores y generadores de haz de electrones), se produce su ionización y excitación, lo que da lugar a la formación de electrones altamente reactivos, iones radicales y radicales neutros que reaccionan con los solutos presentes en el agua. Hay que reseñar que las aguas residuales se caracterizan por tener altas concentraciones de solutos pero, desde el punto de vista de la interacción de las radiaciones ionizantes, se consideran soluciones diluidas, y por tanto, la práctica totalidad de la energía suministrada se depositará en la molécula de agua, siendo despreciable la energía depositada sobre las moléculas de soluto.

Cuando la radiación ionizante penetra en el agua (Figura 1), esta cede su energía mediante colisiones no elásticas con las moléculas de H<sub>2</sub>O, generando especies altamente reactivas (Tabla 2 [2]) mediante la sucesión de las etapas consideradas en la Tabla 3. De forma general, se puede representar la radiolisis del agua mediante la ecuación (Reacción 1):



### 2.1. Etapas de la radiolisis

La exposición de las moléculas de agua a la radiación ionizante origina una compleja serie de cambios físicos y químicos en su molécula en un corto espacio de tiempo (Figura 1), dando lugar a su radiolisis y a la formación de las correspondientes especies radicalarias.

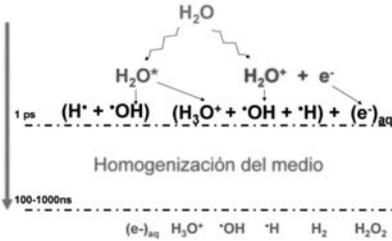
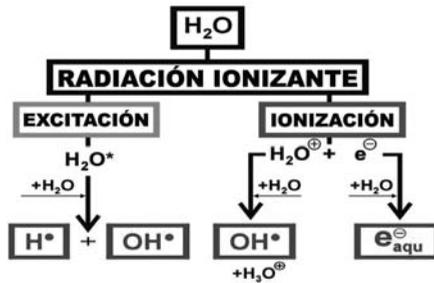


Figura 1. Interacción de las radiaciones ionizantes con la molécula de  $H_2O$ .

El fenómeno inicial en la interacción de la radiación con la molécula de agua es la absorción de la radiación en el medio, en un intervalo de tiempo del orden de los  $10^{-18}$  s (Tabla 3), para a continuación, producirse los fenómenos de excitación e ionización de la molécula de agua en la etapa física (Figura 2), dando lugar a moléculas muy



inestables.

Figura 2. Radiolisis del agua: Formación de las especies radicalarias en agua pura a  $pH=7$  después de las etapas de excitación e ionización (Adaptada de [5]).

Tabla 2. Especies químicas y radicalarias formadas en la radiolisis del agua pura, con sus correspondientes energías de activación y constantes de velocidad [6-16]

Nº	Reacción	$k$ ( $k_{min} - k_{max}$ ) <sup>1</sup> ( $mol^{-1} \cdot l \cdot s^{-1}$ )	$E_a$ ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )
1	$e^-_{aq} + H_2O \rightarrow H^\bullet + OH^-$	$1,9 \cdot 10^1$	-
2	$e^-_{aq} + e^-_{aq} \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$5,5 (5,0 - 7,0) \cdot 10^9$	20,5
3	$e^-_{aq} + H^\bullet \rightarrow H_2 + OH^-$	$2,5 \cdot 10^{10}$	12,6

Nº	Reacción	$k (k_{\min} - k_{\max})^1$ ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$E_a$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
4	$e_{\text{aq}}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{OH}^-$	$3,0 \cdot 10^{10}$	12,6
5	$e_{\text{aq}}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$	$1,9 (1,8 - 1,9) \cdot 10^{10}$	13,0
6	$e_{\text{aq}}^- + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	$1,3 \cdot 10^{10}$	18,8
7	$e_{\text{aq}}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}^{\cdot}$	$2,3 (2,2 - 2,4) \cdot 10^{10}$	12,2
8	$e_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	$1,1 (0,95 - 1,2) \cdot 10^{10}$	15,1
9	$e_{\text{aq}}^- + \text{HO}_2^{\cdot} \rightarrow \text{HO}_2^-$	$1,3 \cdot 10^{10}$	12,6
10	$e_{\text{aq}}^- + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}^{\cdot-} + \text{OH}^-$	$3,5 \cdot 10^9$	-
11	$e_{\text{aq}}^- + \text{O}^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^-$	$2,2 \cdot 10^{10}$	-
12	$\text{H}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{OH}$	$1,0 \cdot 10^1$	-
13	$\text{H}^{\cdot} + \text{H}^{\cdot} \rightarrow \text{H}_2$	$7,8 (7,75 - 12,0) \cdot 10^9$	12,6
14	$\text{H}^{\cdot} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$7,0 \cdot 10^9$	12,6
15	$\text{H}^{\cdot} + \text{OH}^- \rightarrow e_{\text{aq}}^-$	$1,9 (1,8 - 2,0) \cdot 10^7$	26,0
16	$\text{H}^{\cdot} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot}$	$2,1 \cdot 10^{10}$	12,6
17	$\text{H}^{\cdot} + \text{HO}_2^{\cdot} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 (1,0 - 2,0) \cdot 10^{10}$	12,6
18	$\text{H}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$9,0 \cdot 10^7$	13,6
19	$\text{H}^{\cdot} + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{HO}_2^-$	$2,0 \cdot 10^{10}$	12,6
20	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,5 (5,2 - 6,2) \cdot 10^9$	8,0
21	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 (2,0 - 3,8) \cdot 10^7$	14,0
22	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$	$4,2 (3,4 - 6,0) \cdot 10^7$	18,0
23	$\cdot\text{OH} + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$8,0 (7,0 - 9,4) \cdot 10^9$	12,6
24	$\cdot\text{OH} + \text{O}^{\cdot-} \rightarrow \text{HO}_2^-$	$2,0 \cdot 10^{10}$	-

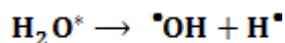
Nº	Reacción	k (k <sub>min</sub> -k <sub>max</sub> ) <sup>1</sup> (mol <sup>-1</sup> ·l·s <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (kJ·mol <sup>-1</sup> )
25	$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}^-$	7,5 (5,6 – 8,3)·10 <sup>9</sup>	12,6
26	$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	6,0 (6,0 – 6,6)·10 <sup>9</sup>	12,6
27	$\text{O}^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	2,0·10 <sup>8</sup>	-
28	$\text{HO}_2 + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2^-$	8,9·10 <sup>7</sup>	8,8
29	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	2,0·10 <sup>6</sup>	24,7
30	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{OH}$	3,7	20,0
31	$\text{O}_2^{\cdot-} + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	0,3	12,6
32	$\text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$	16	20,0
33	$\text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$	4,5·10 <sup>10</sup>	12,6

\* Entre paréntesis se muestran los valores máximos y mínimos encontrados en la bibliografía, para cada una de las reacciones en las que se indican dichos valores.

Tabla 3. Etapas de la radiolisis del agua [17]

TIEMPO	ETAPAS
10 <sup>-18</sup> s	Absorción de la radiación ionizante
10 <sup>-16</sup> s	Procesos físicos: Ionización Excitación
10 <sup>-12</sup> s	Procesos fisicoquímicos: Formación de radicales libres Rotura de enlaces químicos
10 <sup>-12</sup> - 10 <sup>-6</sup> s	Procesos químicos: Reacción de los radicales libres

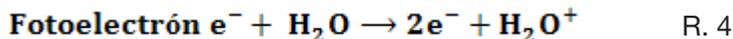
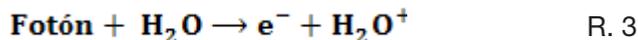
Las moléculas de agua excitada se disocian en menos de 10<sup>-16</sup> s (Tabla 3) para formar radicales libres (Reacción 2):



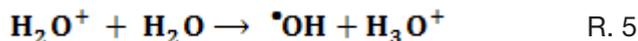
R.2

La ionización del agua se produce por la absorción de un fotoelectrón o electrón Compton (Reacciones 3 y 4), requiriéndose para ello tan

sólo 13 eV [17]. El desplazamiento de un electrón de la molécula de agua origina el radical iónico  $\text{H}_2\text{O}^+$  y un electrón,  $\text{e}^-$ , con una determinada energía cinética:



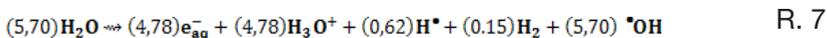
Los iones formados,  $\text{H}_2\text{O}^+$ , son extremadamente inestables, con un tiempo de vida media de unos  $10^{-16}$  s, y originan radicales neutros muy reactivos (Reacción 5):



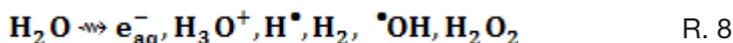
Por otro lado, el electrón liberado en el momento de la ionización,  $\text{e}^-$ , con una determinada energía cinética,  $E_c$ , se estabiliza mediante colisiones sucesivas con moléculas de agua, transformándose en un electrón termalizado,  $\text{e}_{\text{te}}^-$ , que se rodea de moléculas de agua para formar un electrón hidratado, que recibe el nombre de electrón acuoso,  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ :



En la tercera etapa, llamada fisicoquímica, que transcurre en un tiempo de  $10^{-12}$  s, las especies formadas no se desplazan significativamente, generando zonas muy heterogéneas, con una elevada concentración local de especies radicalarias y moleculares, donde se ven favorecidas las reacciones de recombinación de los radicales formados (Tabla 2, Reacciones 2-5, 9, 13 y 20) frente a los mecanismos de difusión. En estas regiones la especies predominantes son:  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{H}^+$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$  [7;12;18;19]. El rendimiento radioquímico de las distintas especies formadas en esta etapa se muestra en la reacción 7:



En la cuarta etapa, la etapa química, se completa la homogenización del medio después de  $10^{-9}$  s, transformándose el medio sobre el que incide la radiación en una solución homogénea de radicales libres y productos moleculares:



El rendimiento radioquímico al final del proceso de homogenización, para las especies más relevantes formadas en la radiólisis, es el que se indica a continuación [7;8;11;12;14;18;19] <sup>1</sup>:

$$G_{\bullet\text{OH}} = 0,29 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}.$$

$$G_{\text{H}\bullet} = 0,057 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}.$$

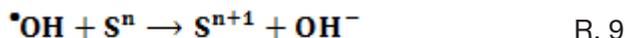
$$G_{e_{\text{aq}}^-} = 0,28 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}.$$

$$G_{\text{H}_2} = 0,046 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}.$$

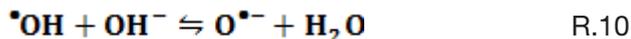
$$G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,072 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}.$$

## 2.2. Propiedades del radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ )

El radical hidroxilo es un oxidante fuerte, que posee un potencial estándar de reducción en medio ácido de 2,7 V, mientras que en soluciones neutras posee un potencial de 1,7 V. Reacciona fácilmente con iones metálicos mediante la transferencia de un electrón [20]:



En medio básico,  $\text{pH} \geq 12$ , se convierte en su base conjugada  $\text{O}^{\bullet-}$  (Reacción 10), con un  $\text{pK}_a = 11,9$  (Tabla 4) <sup>2</sup>:



El radical  $\text{O}^{\bullet-}$  se caracteriza por ser menos reactivos que el  $\bullet\text{OH}$ , reaccionando más lentamente con los iones metálicos. En las reacciones con moléculas orgánicas el radical  $\text{O}^{\bullet-}$  se comporta como nucleófilo, mientras que el radical  $\bullet\text{OH}$  lo hace como electrófilo. Por tanto,  $\bullet\text{OH}$  reaccionará fácilmente con enlaces insaturados, mientras que  $\text{O}^{\bullet-}$  no lo hará. Los dos extraen H de enlaces, y por tanto, se formarán productos de degradación distintos en función del pH al que se lleve a cabo la irradiación. Por ejemplo, si una molécula aromática posee una cadena de tipo de alifático, el ataque del

<sup>1</sup> Valores obtenidos para agua pura a  $\text{pH}=7,00$  y en ausencia de solutos.

<sup>2</sup> La constante de velocidad directa es igual a  $1,2 \cdot 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .  
La constante de velocidad indirecta es igual a  $1 \cdot 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

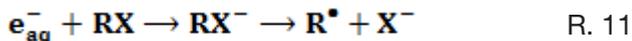
radical O<sup>•</sup> se producirá sobre la cadena alifática extrayendo un H, mientras que <sup>•</sup>OH se añadirá, preferentemente, al anillo aromático.

Tabla 4. Formación y propiedades de los productos oxidantes procedentes de la radiolisis del agua [7;8;11;14;17-19].

Producto	Radical Hidroxilo <sup>•</sup> OH/O <sup>•-</sup>	Peróxido de Hidrogeno H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Radical Perhidroxilo HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>
Formación	H <sub>2</sub> O → <sup>•</sup> OH + H <sup>+</sup> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O → <sup>•</sup> OH + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	2 <sup>•</sup> OH → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	<sup>•</sup> OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> H <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>
G (moléculas/100 eV) (En función del pH)	3,0 (pH ≤ 0,4) 2,8 (3,0 ≤ pH ≤ 11,0) 3,0 O <sup>•-</sup> (pH ≥ 13,0)	0,8 (pH ≤ 0,4) 0,75 (3,0 ≤ pH ≤ 11,0)	0,02 (pH ≤ 0,4)
Coefficiente de difusión D·10 <sup>-5</sup> (cm <sup>2</sup> /s)	2,3	1,3	1,7
Potencial redox estándar E <sup>o</sup> (V)	2,1 (OH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ↔ <sup>•</sup> OH + e <sup>-</sup> ) 2,8 (H <sub>2</sub> O ↔ <sup>•</sup> OH + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> )	0,7 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ↔ O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ) 1,5 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ↔ HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> )	0,4 (HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> ↔ O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> )

### 2.3. Propiedades del electrón hidratado (E<sub>AQ</sub><sup>-</sup>)

El electrón hidratado posee un potencial estándar de reducción de -2,9 V (Tabla 5), reaccionando, rápidamente, con aquellas especies que posean un potencial de reducción más positivo que el suyo [20]. Frente a compuestos orgánicos se comporta como un nucleófilo, actuando preferentemente sobre dobles enlaces sustituidos o sobre los anillos aromáticos. La velocidad de reacción es mayor cuando el compuesto orgánico posee sustituyentes halogenados, ya que forma una molécula cargada negativamente que rápidamente descompone formando el ion halogenuro y un radical (Reacción11) [21] <sup>3</sup>:



Es precisamente esta reacción la que nos va a permitir diferenciar a los electrones hidratados de los átomos de hidrógeno, en base

<sup>3</sup> Reacción con Cloroacetato: K=1,0·10<sup>10</sup> L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>. Reacción con Bromofenol: K=7,0·10<sup>10</sup> L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> [11].

a los diferentes productos de reacción formados. Un ejemplo de ello lo constituye la diferente forma de reaccionar con el ácido cloroacético (Reacciones 12 y 13) [22]<sup>4,5</sup>:

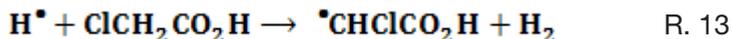
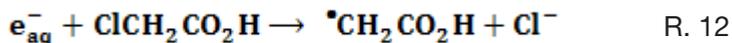


Tabla 5. Formación y propiedades de los productos reductores procedentes de la radiolisis del agua [7;12;17;18;23].

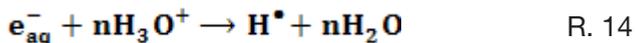
Producto	Electrones hidratados $E_{\text{aq}}^-$	Átomo de hidrógeno $\text{H}^\bullet$
Formación	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\gamma} \text{H}_2\text{O}^\bullet + e^-$ $e^- + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow e_{\text{aq}}^-$	$\text{O} \xrightarrow{\gamma} \text{H}^\bullet + \cdot$ $e_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{OH}^-$ $e_{\text{aq}}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$
G (moléculas/100 eV) (En función del pH)	0 (pH ≤ 2,0) 2,8 (3,0 ≤ pH ≤ 11,0) 3,8 (pH ≥ 13,0)	3,8 (pH ≤ 2,0) 0,6 (3,0 ≤ pH ≤ 11,0) 0,15 (pH ≥ 13,0)
Coefficiente de difusión $D \cdot 10^{-5}$ (cm <sup>2</sup> /s)	4,96	7,0
Potencial redox estándar $E^\circ$ (V)	-2,87 ( $e_{\text{aq}}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + e^-$ )	-2,4 ( $\text{H}^\bullet \leftrightarrow \text{H}_{\text{aq}}^+ + e^-$ )
Constante de velocidad (dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) para la reacción con: Hidrocarburos saturados, alcoholes, éteres Alquenos Aromáticos Primidinas, tioles Nitrilos, amidas, esteres, ácidos carboxílicos Cd(II), Pb(II), Cr(III) CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , Hg(II)	< 10 <sup>5</sup> < 10 <sup>5</sup> 10 <sup>5</sup> -10 <sup>7</sup> > 10 <sup>9</sup> > 10 <sup>9</sup> 10 <sup>7</sup> -10 <sup>9</sup> > 10 <sup>10</sup> > 10 <sup>10</sup>	10 <sup>7</sup> -10 <sup>9</sup> > 10 <sup>9</sup> > 10 <sup>9</sup> 10 <sup>7</sup> -10 <sup>9</sup> 10 <sup>5</sup> -10 <sup>7</sup> < 10 <sup>6</sup> > 10 <sup>9</sup>

<sup>4</sup> Reacción de los electrones acuosos con el ácido cloroacético:  $K = 6,9 \cdot 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [22].

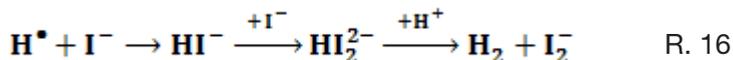
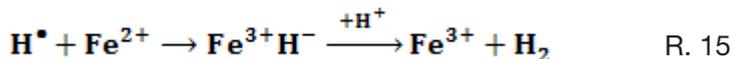
<sup>5</sup> Reacción de los radicales hidrógeno con el ácido cloroacético:  $K = 7,2 \cdot 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [22].

## 2.4. Propiedades del radical hidrógeno (H<sup>•</sup>)

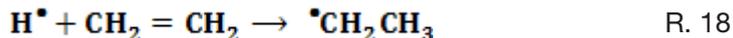
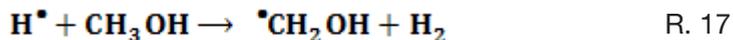
El átomo de hidrógeno (radical hidrógeno) es el ácido conjugado del electrón acuoso (Tabla 5). Por ello, en disoluciones ácidas,  $\text{pH} \leq 2$ , los electrones acuosos se transforman por completo en radicales hidrógenos mediante la reacción indicada en la reacción 14, que posee una constante de velocidad de  $2,2 \cdot 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ :



El radical hidrógeno posee un potencial de reducción menor que el electrón acuoso,  $-2,4 \text{ V}$ , y su comportamiento químico suele ser muy diferente al mostrado por los electrones acuosos. Se reduce fácilmente frente a iones inorgánicos que posean potenciales de reducción más positivos, pero la velocidad de reacción es menor que con los electrones acuosos. En disoluciones fuertemente ácidas se comporta como un oxidante, formando hidruros como compuestos intermedios, que descomponen dando lugar a la formación de hidrógeno molecular y a las correspondientes especies químicas oxidadas (Reacciones 15 y 16) [20]:



El átomo de hidrógeno reacciona con compuestos orgánicos extrayendo átomos de hidrógeno de enlaces saturados (Reacción 17) o adicionándose a centros insaturados (Reacción 18) [21]:



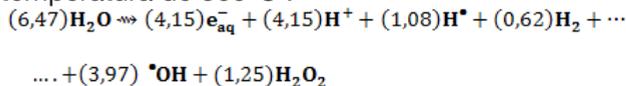
## 3. FACTORES QUE CONDICIONAN EL RENDIMIENTO RADIOQUÍMICO DE LAS ESPECIES FORMADAS EN LA RADIOLISIS DEL AGUA

Existen numerosos estudios en los que se ha determinado como se modifica el rendimiento radioquímico de la radiolisis del agua en agua pura [10;24] y en presencia de bajas concentraciones de productos orgánicos [11;25;26] o de atrapadores de radicales

[13;27]. De estos estudios se desprende que la concentración de los productos formados en el proceso radiolítico del agua depende de factores tales como: la temperatura [9;28-31], el pH de la solución [6;7;11;20], la energía impartida por la radiación ionizante por unidad de recorrido en el medio acuoso (LET)<sup>6</sup>, la dosis absorbida<sup>7</sup>, la tasa de dosis<sup>8</sup> de la radiación incidente [5;14;15;18;19;24;32;33], así como la presencia de gases disueltos tales como O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y O<sub>3</sub> [9;34;35]. Por tanto, si consideramos como influyen todas estas variables en el rendimiento radioquímico de la radiolisis del agua podemos obtener disoluciones acuosas en las que predominen las especies oxidantes ( $\cdot\text{OH}$ , H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>) o las reductoras (H $\cdot$  y e<sup>-</sup><sub>aq</sub>), en función del comportamiento que posean los solutos a degradar frente a agentes oxidantes o reductores, pudiéndose alcanzar la mineralización de los mismos.

### 3.1. Influencia de la temperatura en el proceso de radiolisis

El efecto de la temperatura en la etapa de absorción de la radiación es despreciable, mientras que en las otras etapas su influencia es pequeña [28-31], ya que la temperatura modifica la constante de difusión de los radicales, y debido a esto aumenta el G-Value de las especies H $\cdot$ , H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, y disminuye el de las especies e<sup>-</sup><sub>aq</sub> y  $\cdot\text{OH}$ , como se puede observar en la reacción 19, en la que se muestran los rendimientos radioquímicos obtenidos en agua pura a una temperatura de 300°C .



R. 19

Por otra parte, el efecto de la temperatura es más acusado cuando se utilizan radiaciones con una mayor transferencia lineal de energía (LET) [15;29-31].

<sup>6</sup> La transferencia lineal de energía o LET (Linear Energy Transfer) es una medida de la energía transferida por la radiación incidente al medio que es atravesado por ella. Se expresa como la energía transferida por unidad de longitud. El valor de la LET depende tanto del tipo de radiación como de las características del medio material atravesado.

<sup>7</sup> La dosis absorbida es una medida de la energía depositada en un medio por una radiación ionizante. Es igual a la energía depositada por unidad de masa, J·Kg<sup>-1</sup>, unidad que recibe el nombre de Gray, Gy.

<sup>8</sup> La tasa de dosis representa la energía media depositada por la radiación por unidad de masa y tiempo. Su unidad en el Sistema Internacional es J·Kg<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> = Gy·s<sup>-1</sup>.

### 3.2. Efecto del pH en la concentración de especies una vez alcanzado el equilibrio

En la radiolisis del agua pura, a pH = 7 y libre de solutos, se establecen una serie de equilibrios dependientes del pH del medio (Tabla 6), favoreciéndose, por tanto, el que predominen unas u otras especies radicalarias o moleculares en función de éste. Por ello, es importante considerar el pH al que se lleva a cabo el proceso radiolítico, ya que en función de éste se modificará el rendimiento radioquímico de la radiolisis [6-8;12;20].

Tabla 6. Ejemplos de equilibrios establecidos en la radiolisis a pH=7 [6]

	EQUILIBRIOS	$K_{eq}$ (mol <sup>-1</sup> ·L·s <sup>-1</sup> )	pK <sub>a</sub>
1	$H^+ + HO_2^- \rightleftharpoons H_2O_2$	$1,60 \cdot 10^{-12}$	11,6
2	$H^+ + O_2^- \rightleftharpoons HO_2^{\cdot}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$	4,8
3	$H^+ + O^- \rightleftharpoons \cdot OH$	$1,60 \cdot 10^{-12}$	11,9
4	$H^+ + e_{aq}^- \rightleftharpoons H^{\cdot}$	$2,25 \cdot 10^{10}$	9,6

En medio ácido, a pH < 3 se ven favorecidas las reacciones 7, 17, 18 y 22 de la Tabla 2, y como resultado de estas disminuye el G-value<sup>9</sup> de los e<sub>aq</sub><sup>-</sup> (Tiende a cero para pH < 2), Tabla 7, aumentando, de forma considerable, la concentración de los radicales hidrogeno en el equilibrio (Pasa de 0,062 a 0,378 μmol·J<sup>-1</sup>).

Tabla 7. Influencia del pH en el rendimiento radioquímico de la radiolisis [6]<sup>10</sup>

pH	e <sub>aq</sub> <sup>-</sup>	·OH	H <sup>·</sup>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sup>·-</sup>
0,46	0,000	0,301	0,378	0,041	0,081	-
3-11	0,280	0,280	0,062	0,047	0,073	-
>12	0,290	0,030	0,062	0,041	0,062	0,280

<sup>9</sup> Para pH = 1 el G-value de e<sub>aq</sub><sup>-</sup> es igual a cero.

<sup>10</sup> Son valores medios de la concentración de las especies presentes en el estado de equilibrio de la radiolisis, obtenidos para radiación gamma y aceleradores de electrones (1-20 MeV), expresados en μmol·J<sup>-1</sup>.

Por otra parte, como se puede apreciar en la Figura 3, un cambio en el rango de pH de 5 a 8 posee un efecto despreciable sobre las concentraciones de los productos de la radiolisis en el equilibrio. Aunque, si el pH se incrementa por encima de 10, se produce un incremento significativo en la concentración de las especies moleculares  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$ . Este incremento puede atribuirse a la transformación de los radicales  $\text{H}^\bullet$  en electrones acuos, para valores de pH superiores al pK (Equilibrio 4 Tabla 6), lo que alteraría la concentración de las especies formadas en el equilibrio, y como resultado de ello, se favorece la formación de  $\text{O}_2$ , pudiendo acumularse altas concentraciones de éste (Reacciones Tabla 2), lo que conlleva una reducción significativa en la concentración de las especies  $\bullet\text{OH}$  y de  $\text{e}^-_{\text{aq}}$ , y consecuentemente, a un incremento en la concentración  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$ . También hay que indicar que la formación radiolítica de  $\text{O}_2$  da lugar a la generación de nuevas especies radicalarias, tales como el  $\text{O}_3^{\bullet-}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$  y  $\text{O}^{\bullet-}$ . La reacción de estas especies con los productos minoritarios de la radiolisis (Tabla 8 y 2) es otro factor a considerar, ya que contribuye de manera decisiva a alterar la concentración de especies una vez que se ha alcanzado el equilibrio.

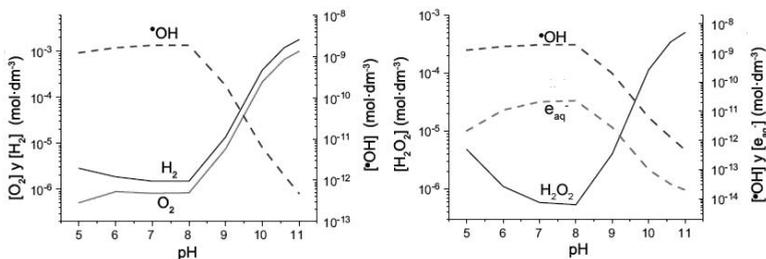


Figura 3. Efecto del pH en la concentración de especies moleculares formadas en la radiolisis una vez alcanzado el equilibrio (Adaptada de [6]).

Tabla 8. Ejemplos de reacciones del  $O_2$  y de los radicales  $O_3^-$ ,  $O_2^-$  y  $O^-$  [6].

Reacciones	K (L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
$e_{aq}^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -}$	$1,9 \cdot 10^{10}$
$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet}$	$2,1 \cdot 10^{10}$
$^{\bullet}OH + O_2^{\bullet -} \rightarrow O_2 + OH^-$	$8,0 \cdot 10^9$
$^{\bullet}OH + HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + H_2O$	$6,0 \cdot 10^9$
$O^{\bullet -} + H_2O_2 \rightarrow O_2^- + H_2O$	$2,0 \cdot 10^8$
$O^{\bullet -} + HO_2^- \rightarrow O_2^{\bullet -} + OH^-$	$4,0 \cdot 10^8$
$O^{\bullet -} + O_2^{\bullet -} \rightarrow O_2 + 2OH^-$	$6,0 \cdot 10^8$
$O^{\bullet -} + O_2 \rightarrow O_3^{\bullet -} + 2OH^-$	$3,8 \cdot 10^9$
$O_2^{\bullet -} + HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + 2OH^-$	$6,0 \cdot 10^8$
$O_3^{\bullet -} \rightarrow O_2 + HO_2^-$	$8,9 \cdot 10^7$
$O_3^{\bullet -} + H_2O_2 \rightarrow O_2 + O_2^{\bullet -} + H_2O$	$1,6 \cdot 10^6$
$O_3^{\bullet -} + HO_2^- \rightarrow O_2 + O_2^{\bullet -} + OH^-$	$8,9 \cdot 10^5$

### 3.3. Influencia de la transferencia lineal de energía, LET

La interacción de la radiación con el medio acuoso va a depender de la naturaleza de la radiación incidente, y por tanto, de su transferencia lineal de energía. El coeficiente de transferencia lineal de energía modifica el rendimiento radioquímico de la radiolisis, ya que al aumentar su valor se incrementa el G-value de las especies moleculares,  $H_2$  y  $H_2O_2$ , y disminuye el de las especies radicalarias,  $e_{aq}^-$ ,  $H^{\bullet}$  y  $^{\bullet}OH$  [14, 19]. Esto es debido a que el proceso de recombinación radicalaria es mucho más eficiente cuando aumenta el valor del LET, ya que en la zona heterogénea de difusión de radicales se produce una elevada concentración de éstos lo que favorece las reacciones de recombinación radicalaria (algunas de estas reacciones de recombinación radicalaria figuran en la Tabla 2). Por otra parte, las radiaciones que poseen un elevado LET dan lugar a la formación de diferentes especies radicalarias, entre las que cabe destacar:

- Anión superóxido,  $O_2^-$ .
- Anión ozonido,  $O_3^-$ .
- Radical hidroperoxilo,  $O_2\cdot$ .
- Anión hidroperoxilo,  $O_2^{\cdot-}$ .

Estas especies, en ausencia de solutos con los que reaccionar, se transforman en las especies moleculares  $H_2O_2$  y  $O_2$ , mediante las reacciones 9, 17 y 28 a 33 de la Tabla 2.

En la Tabla 9 se muestra como se modifican los valores de G-value (valores de G-value expresados en  $\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ ) en función del LET de la radiación incidente para las especies  $e^-_{\text{aq}}$ ,  $H^\cdot$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $H_2$ ,  $H_2O_2$  y  $O_2\cdot$  [14, 15, 18, 32, 33].

Tabla 9. Influencia del LET en el rendimiento radioquímico de la radiolisis.

LET ( $\text{keV}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ )	$e^-_{\text{aq}}$	$\cdot\text{OH}$	$H^\cdot$	$H_2$	$H_2O_2$	$O_2\cdot$
<b>0,23</b>	0,263	0,272	0,055	0,045	0,068	0,0008
<b>12,30</b>	0,148	0,178	0,062	0,068	0,084	-
<b>61,00</b>	0,072	0,091	0,042	0,096	0,100	0,005
<b>108,00</b>	0,042	0,054	0,027	0,111	0,108	0,007

### 3.4. Influencia de la dosis absorbida

La dosis absorbida nos proporciona la energía depositada por la radiación incidente sobre el medio en el que incide, su unidad en el Sistema Internacional es el Gray, Gy <sup>11</sup>, y representa la energía depositada por unidad de masa.

Como ya indicamos anteriormente, la ionización de la molécula de agua requiere, tan solo, una energía de 13 eV, y por tanto, la concentración de las especies y el número de ellas formadas en la radiolisis va a ser función de la energía depositada por la radiación [36]. En la Tabla 10 se muestra como varía la concentración de las principales especies formadas en la radiolisis en función de la dosis absorbida por el medio. De los resultados mostrados se deduce

<sup>11</sup> 1 Gy = 1 J·Kg<sup>-1</sup>

que cuanto mayor es la dosis absorbida mayor es la concentración de especies radicalarias y moleculares en el medio. Por otra parte, el efecto de la dosis absorbida es más acusado sobre las especies  $\cdot\text{OH}$  y  $e^-_{\text{aq}}$ , ya que su G-value se multiplica por 100, al pasar de 0,1 a 10, 0 Gy, es decir, el rendimiento radioquímico de estas especies es directamente proporcional a la dosis absorbida.

*Tabla 10. Concentración de especies formadas en la radiolisis en función de la dosis absorbida<sup>12</sup>*

DOSIS (kGy)	$e^-_{\text{aq}}$ (mM)	$\cdot\text{OH}$ (mM)	$\text{H}^\cdot$ (mM)	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mM)
0,1	0,03	0,03	0,01	0,01
0,5	0,14	0,14	0,03	0,04
1,0	0,27	0,28	0,06	0,07
5,0	1,40	1,40	0,30	0,40
10,0	2,70	2,80	0,60	0,70

### 3.5. Influencia de la tasa de dosis en el rendimiento radioquímico de la radiolisis

Otro parámetro que posee una gran influencia en la concentración de los productos formados en la radiolisis es la tasa de dosis de la radiación incidente [5, 6]. En la Figura 4 se muestra el efecto que ejerce el valor de la tasa de dosis en la concentración de las especies formadas en el proceso radiolítico, así como la influencia del pH.

Los cálculos realizados a partir de los datos representados en la Figura 4 indican que la concentración de especies formadas posee una dependencia cuadrática con la tasa de dosis. Esto es debido a que un incremento en la tasa de dosis se traduce en un aumento en el rendimiento radioquímico de las especies radiolíticas primarias, siendo este aumento dependiente de la tasa de dosis. Por último, como se muestra en la Figura 4, la influencia de la variación de la tasa de dosis es independiente del pH al que se encuentra el medio, ya que las pendientes de las curvas obtenidas a pH 6 y a pH 10,6 son similares [6].

<sup>12</sup> Valores obtenidos en agua pura y a pH=7. Como fuente de irradiación se empleó un irradiador gamma de  $^{60}\text{Co}$ , que proporciona una tasa de dosis de  $104 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$ .

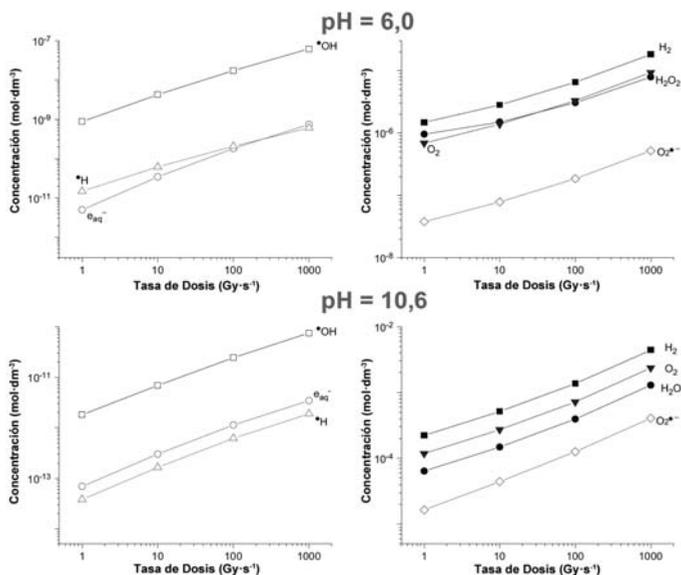
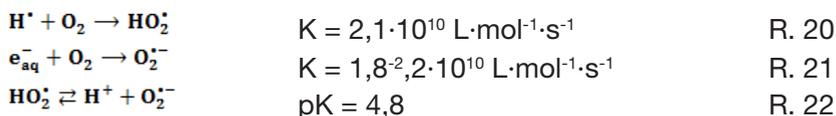


Figura 4. Efecto de la tasa de dosis en la concentración de especies formadas en la radiolisis (Adaptada de [6]).

### 3.6. Influencia de la presencia de gases disueltos ( $O_2$ , $N_2O$ y $O_3$ ) en la radiolisis del agua

La irradiación de soluciones acuosas saturadas con gases, tales como  $O_2$ ,  $N_2O$  o  $O_3$ , muestra que el rendimiento radioquímico de las especies formadas en la radiolisis se ve alterado, favoreciéndose la formación de determinadas especies radicalarias o moleculares, lo que se traduce en el detrimento de otras [9, 34, 35, 37, 38].

En soluciones saturadas con oxígeno las especies reductoras formadas en la radiolisis,  $H^\bullet$  y  $e_{aq}^-$ , reaccionan con éste para formar los radicales  $HO_2^\bullet$  y  $O_2^{\bullet-}$ , mediante las reacciones 20 y 21, estableciéndose el equilibrio que se muestra en la reacción 22 [11].

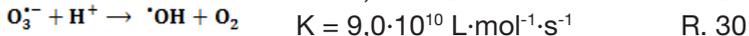
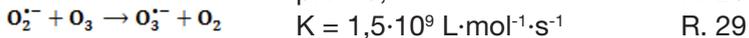
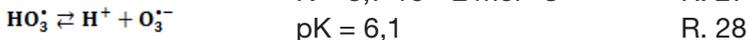
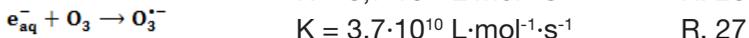
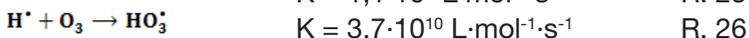
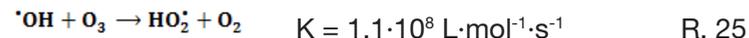


Cuando la radiolisis se lleva a cabo en presencia de óxido nítrico, éste reacciona con los electrones acuosos para formar radicales hidroxilo (Reacción 23), dando lugar a un incremento notable en la concentración de éstos.

Por otro parte, el óxido nítrico también reacciona con el radical hidrógeno, mediante la Reacción 24, formando  $H_2$ . La suma de estas dos reacciones origina que en el medio desaparezcan las especies reductoras, frente al aumento en la concentración de especies oxidantes, transformándose, por tanto, en un medio en el que predominarán las reacciones oxidantes, y por ello, se favorecerá la degradación de aquellos solutos que trascorra mediante esta vía.



En presencia de ozono los radicales formados en la primera etapa de la radiolisis reaccionan rápidamente con éste, dando lugar a la formación de especies radicalarias transitorias,  $O_3^{\cdot-}$  y  $O_2^{\cdot-}$  (Reacciones 25, 26, 27, 29 y 30), y a que se establezcan nuevos equilibrios dependientes del pH del medio (Reacción 28) [38]. Estas especies modificarán el equilibrio del proceso radiolítico mediante las reacciones indicadas en la Tabla 8, siempre y cuando estemos en ausencia de solutos. Por tanto, la presencia de ozono en el medio aumenta la concentración de especies oxidantes, disminuyendo, drásticamente, la concentración de radicales reductores, resultando favorecida la vía oxidativa.



#### 4. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA EFICIENCIA DE DEGRADACIÓN DE LOS CONTAMINANTES MEDIANTE EL USO DE LAS RADIACIONES IONIZANTES

El tratamiento de las aguas mediante el uso de radiaciones ionizantes se puede definir como la aplicación de radiación, con una energía útil tal que produzca en el medio el cambio deseado. Existen muchos tipos de fuentes de radiaciones ionizantes, tales como: Partículas alfa, beta, rayos X y radiación gamma. De entre todas ellas, la más empleada en el tratamiento de las aguas residuales es la radiación gamma y los electrones acelerados (Aceleradores de electrones).

La eficiencia en la degradación de los contaminantes presentes en el agua, mediante la acción de las radiaciones ionizantes, depende de numerosos factores tal y como hemos visto: la naturaleza y energía de la radiación incidente, de la dosis absorbida, de la tasa de dosis proporcionada por la radiación incidente, de la estructura química y concentración de la sustancia contaminante, así como del uso combinado de catalizadores u ozono. La combinación de todos estos factores va a ser determinante en la degradación del contaminante, ya que induce la aparición de un efecto sinérgico, que podría aumentar la eficiencia del proceso de degradación o por el contrario causar una disminución en la misma.

En una mezcla de contaminantes, como es el caso de las aguas residuales, resulta muy difícil establecer el efecto de cada una de las variables anteriormente consideradas en el proceso de degradación, y por ello, a la hora de usar esta tecnología, como una alternativa a los tratamientos convencionales, se debe hacer un estudio detallado de las variables operacionales considerando el contaminante o los contaminantes presentes, al objeto de cuantificar los factores que son determinantes en la degradación de los mismos.

En el apartado anterior hemos establecido como se modifica la concentración de las especies radicalarias y moleculares en el equilibrio del proceso radiolítico, para lo que hemos determinado la influencia de la temperatura, del LET, del pH, de la tasa de dosis y de los gases disueltos. El control de estas variables nos permite

obtener un medio en el que predominen las especies oxidantes o reductoras en función de la naturaleza del contaminante a degradar.

Otro factor a considerar es la naturaleza de las radiaciones ionizantes empleadas en el tratamiento de las aguas, ya que estas deben poseer una alta energía. Las fuentes de irradiación se pueden clasificar en dos grandes grupos, atendiendo al origen de la radiación:

- Fuentes que emplean isotopos radiactivos naturales o artificiales, y dentro de estos últimos, hay que destacar las que utilizan  $^{60}\text{Co}$  y  $^{137}\text{Cs}$ .
- Generadores y aceleradores de electrones.

El empleo de una u otra dependerá de la profundidad del lecho que se pretende irradiar, así como de la energía a suministrar.

Un factor determinante en la eficiencia del proceso de degradación es la variación de la distribución de dosis en función del alcance de la radiación incidente en el medio irradiado.

La energía depositada en el medio, por tanto, va a depender de la penetración del haz de radiación en éste, tal y como se muestra en la Figura 5 (Adaptada de [39]), donde se representa como varía el tanto por ciento de la dosis depositada en función del alcance en el agua, para una fuente de irradiación gamma de  $^{60}\text{Co}$ , curva A, y para un acelerador de electrones con una energía de 2 MeV, curva B.

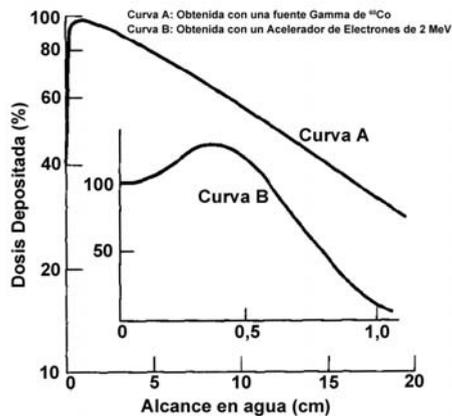


Figura 5. Variación de la dosis depositada en función de la penetración.

En el caso de los aceleradores de electrones el alcance en el medio irradiado es función de la energía suministrada al haz de electrones, cuantos mayor sea su energía mayor será su alcance en el medio irradiado. Por ello, si representamos como varía la dosis depositada en función de la energía suministrada al haz obtenemos las curvas mostradas en la Figura 6 (Adaptada de [39]), donde se puede apreciar que el alcance del haz de electrones se modifica, considerablemente, a medida que aumenta su energía. También se puede apreciar que para haces de bajas energías, menores de 3 MeV, existe un alcance para el que la dosis depositada es superior al 100 %, en dicha zona predominan las reacciones de recombinación radicalaria, y por tanto, este factor deberemos contemplarlo a la hora de diseñar el soporte de irradiación.

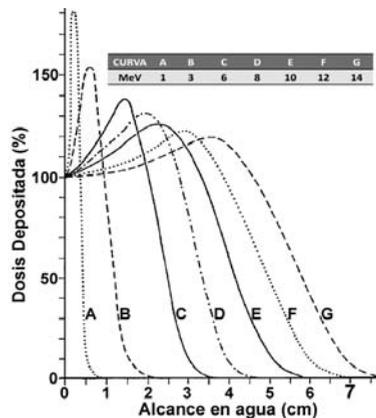


Figura 6 Variación de la dosis depositada en función de la energía del haz de electrones y de la penetración de éste en el agua.

Hoy en día, se hace necesario el desarrollo de nuevas tecnologías en el tratamiento de las aguas residuales urbanas e industriales, que permitan una reducción de costes. Técnicamente, las radiaciones ionizantes constituyen una buena alternativa, pero presentan el inconveniente de que su empleo no es aceptado por la opinión pública. Pero a pesar de todo ello, actualmente, su uso en el tratamiento del suministro de agua potable y de las aguas residuales está en estudio en muchos países [40].

Una mayor difusión y aplicación de esta tecnología en el tratamiento del agua destinada a consumo, aguas residuales y lodos, puede

ayudar no sólo al desarrollo de nuevos procesos tecnológicos, sino también a una mayor aceptación y al abaratamiento de los costes asociados a la misma. Debemos recalcar, que dichos costes son comparables e incluso, en algunos casos, inferiores a los obtenidos mediante los métodos convencionales [2].

## 5. IRRADIADORES GAMMA

Los dos radionucleidos más ampliamente utilizados como fuentes de irradiación gamma son el  $^{60}\text{Co}$  y el  $^{137}\text{Cs}$ . En la Tabla 11 se muestra su período de semidesintegración, la energía de las partículas beta emitidas y la energía de la radiación gamma. El  $^{60}\text{Co}$  presenta la ventaja de que proporciona radiación gamma más penetrante, mientras que el  $^{137}\text{Cs}$  tiene la ventaja de un largo período de semidesintegración, lo que implica una menor frecuencia en la sustitución de la fuente por el decaimiento de su actividad.

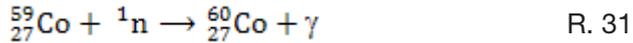
*Tabla 11. Características de los radionucleidos empleados como fuentes de irradiación.*

Isotopo	T1/2 (a)	Tipo y Energía (MeV) de las radiaciones emitidas
Co-60	5,272	$\beta_{\text{max}}$ 0,313; $\beta_{\text{Med}}$ 0.094 y 1,173 (100%) y 1,332 (100%)
Cs-137	30,17	$\beta_{\text{max}}$ 1,18 (5%); $\beta_{\text{Max}}$ 0.51 (95%) $\beta_{\text{Med}}$ 0.24 y 1,332 (100%)

### 5.1. Irradiadores gamma con fuentes de $^{60}\text{Co}$

Los irradiadores gamma industriales más extendidos son aquellos que emplean como fuente de irradiación el  $^{60}\text{Co}$ . El  $^{60}\text{Co}$  se desintegra para formar  $^{60}\text{Ni}$ , que es un isotopo estable, mediante la emisión de partículas beta negativa que poseen una energía beta máxima de 0,313 MeV. En este proceso de desintegración los núcleos de  $^{60}\text{Ni}$ , así formados, se encuentran en un estado excitado, e inmediatamente emiten dos fotones de energía, 1,173 y 1,332 MeV, para pasar a su estado fundamental. Estos dos fotones gamma son los responsables del proceso de irradiación en los irradiadores que portan este radionucleido.

El  $^{60}\text{Co}$  se obtiene a partir del  $^{59}\text{Co}$  mediante la siguiente reacción de activación neutrónica:



Esta reacción se lleva a cabo en el interior de los reactores nucleares mediante el bombardeo neutrónico de barras de zircaloy<sup>13</sup> (Figura 7), en cuyo interior se han depositados unas pastillas cilíndricas de  $^{59}\text{Co}$ , con una pureza superior al 99,9%. Las actividades específicas máximas que se obtienen mediante este procedimiento oscilan entre 1,9 y  $4 \cdot 10^{12} \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ . Después del proceso de irradiación, que puede durar entorno a los 18 o 24 meses, estas barras se introducen en racks, al objeto de conformar una adecuada geometría de irradiación (Figura 7).

A medida que el  $^{60}\text{Co}$  se va desintegrando la dosis suministrada por la fuente disminuye, reduciéndose ésta, aproximadamente, en un 12% por año, y por ello, periódicamente se adicionan nuevas barras de zircaloy, al objeto de mantener los niveles de actividad requeridos para el funcionamiento del irradiador. Estas barras suelen alcanzar una vida útil promedio de unos 20 años, siendo sustituidas al cabo de este tiempo por otras nuevas.

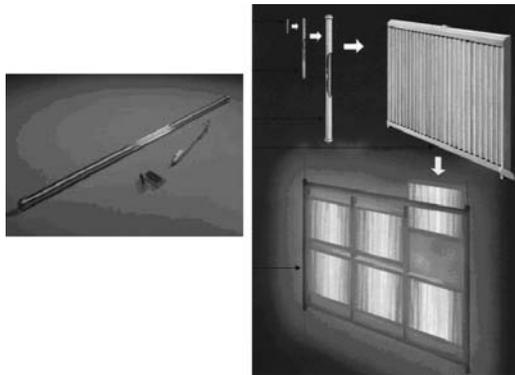


Figura 7. Detalle de una barra de zircaloy y del esquema tipo de un rack de barras en una fuente de  $^{60}\text{Co}$ .

---

<sup>13</sup> Es una vaina formada por una aleación de Fe, Cr, Ni y Zr de 3,85 m de longitud, soldada en ambos extremos

## 5.2. Irradiadores gamma con fuentes de $^{137}\text{Cs}$

El  $^{137}\text{Cs}$  se forma en el proceso de desintegración del combustible nuclear de las centrales nucleares y se obtiene mediante la aplicación de procesos separativos que permiten extraerlo en forma de cloruro de cesio, con actividades del orden de los  $9,3 \cdot 10^{11} \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ . Las fuentes de  $^{137}\text{Cs}$  poseen un diseño similar a las de  $^{60}\text{Co}$ , pero las cámaras de irradiación donde se ubican requieren un menor blindaje, ya que los fotones gamma emitidos en la desintegración del  $^{137}\text{Cs}$  son de menor energía.

El proceso de desintegración del  $^{137}\text{Cs}$  es más complejo que el del  $^{60}\text{Co}$ , ya que se desintegra con una probabilidad del 5,4% mediante la emisión de una partícula beta con una energía beta máxima de 1,176 MeV, formando  $^{137}\text{Ba}$ , y el otro 94,6% lo hace mediante la emisión de una partícula beta, de energía beta máxima de 0,514 MeV, formando  $^{137\text{m}}\text{Ba}$ , que posee un período de semidesintegración de 2,55 min, pasando a su estado fundamental de energía mediante la emisión de un fotón gamma de 0,617 MeV, siendo éste el que da lugar a los procesos de irradiación mediante este tipo de fuentes.

El uso de fuentes de  $^{137}\text{Cs}$  en los irradiadores presenta la ventaja de una menor frecuencia de reemplazo por pérdida de actividad debido a su desintegración, ya que el  $^{137}\text{Cs}$  posee un periodo de semidesintegración de 30,17 años frente a los 5,27 años del  $^{60}\text{Co}$ . Pero el uso de fuentes de  $^{137}\text{Cs}$  presenta el inconveniente de que estas se encuentran encapsuladas en forma de  $\text{CsCl}$ , soluble en agua, por lo que es necesario utilizar sistemas de encapsulado inertes frente a los procesos de corrosión, ya que de no ser así se podría producir la contaminación del sistema de blindaje, por solubilización de éste, sobre todo si se emplea como medio de blindaje el agua. Por otra parte, la menor energía de los fotones gamma producido por el  $^{137}\text{Cs}$  se traduce en un menor poder de penetración en el medio a irradiar, una pérdida en la intensidad de la radiación incidente por autoabsorción y a una falta de homogeneidad en el campo de irradiación. Todos estos inconvenientes han hecho que el empleo de este tipo de fuentes este menos extendido, prefiriéndose el uso del  $^{60}\text{Co}$ .

### 5.3. Instalaciones industriales de irradiación gamma

En una instalación industrial de este tipo cabe destacar las siguientes zonas (Figura 8):

- La zona donde se ubica la fuente de irradiación. En algunas instalaciones de irradiación esta cámara puede estar inundada con agua a modo de blindaje o bien se almacena en seco, en un recinto cuyas paredes sirven de blindaje y poseen un espesor determinado.
- Mecanismos asociados a la elevación de la fuente, al objeto de ubicarla en la posición de irradiación.
- Cámara de irradiación, adecuadamente blindada, con espesores lo suficientemente elevados que garantizan que en su interior quede contenida la radiación.
- Sala de control.
- Sistemas de aporte del material a irradiar.
- Sistemas auxiliares de apoyo.

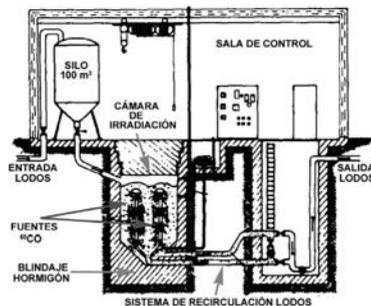


Figura 8. Esquema tipo de una planta de irradiación con fuentes gamma.

En una instalación industrial de este tipo la zona de mayor importancia es aquella en la que se ubica la fuente de irradiación, ya que las actividades instaladas son muy elevadas, pudiendo llegar hasta los 450000 Ci ( $1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$ ). El empleo de estas fuentes requiere el uso de instalaciones provista de un elevado blindaje frente a las radiaciones ionizantes. Por ello, estas fuentes se suelen disponer soterradas dentro de la instalación (Figura 8), y, en algunos casos, se emplea el agua como material de blindaje, ya que es una material de blindaje barato y que además sirve para eliminar el calor emitido por este tipo de fuentes.

En torno a la sala de irradiación se sitúa un blindaje biológico, que generalmente está constituido por muros de hormigón de dos metros de espesor, al objeto de atenuar el nivel de irradiación por debajo de los límites fijados en la correspondiente normativa de radioprotección.

#### 5.4. Criterios a considerar para seleccionar un irradiador gamma

Para que una instalación industrial de irradiación funcione eficazmente es necesario establecer una serie de requisitos, que nos ayuden a seleccionar el irradiador más adecuado, entre ellos caben destacar los siguientes:

- Tipo de producto a irradiar (Tamaño, densidad y homogeneidad).
- Requerimiento de dosis y uniformidad de la misma.
- Necesidades actuales y futuras.
- Costes de construcción y operación.
- Disponibilidad de personal técnico.
- Legislación aplicable para su construcción.

#### 5.5. Ventajas e inconvenientes del uso de los irradiadores gamma

Las principales ventajas que presenta el uso de irradiadores en el tratamiento de las aguas residuales o de los lodos de depuradoras son:

- Elevada penetración en el medio a irradiar.
- Proporciona elevadas dosis.
- Haces de irradiación uniformes y de gran tamaño.
- Proceso reproducible y preciso.
- Fácil control del proceso.

Los inconvenientes que plantea el uso de este tipo de tecnología son los que se detallan a continuación:

- Se necesitan fuentes de muy alta actividad para proporcionar la tasa de dosis requerida.
- Es necesario el reemplazo de las fuentes radiactivas debido al decaimiento de su actividad.
- Imposibilidad de modular la profundidad del haz de radiación.
- Se requieren instalaciones industriales dotadas de blindajes biológicos con elevados espesores.
- Altos costes de construcción.

Pero a pesar de los inconvenientes mencionados esta tecnología ha sido usada desde 1973. En la Tabla 12 se recogen algunos de los países en los que hoy en día se utilizan estas instalaciones, así como el uso que se hace de ella [1].

*Tabla 12. Irradiadores gamma empleados en el tratamiento de agua y lodos*

<b>País</b>	<b>Material tratado</b>	<b>Función del Tratamiento</b>
Austria	Agua Residual	Reducción en el contenido de fenoles
Canadá	Lodos de depuradoras	Desinfección previa al compostaje
República Checa	Agua potable	Desinfección
Alemania	Lodos de depuradoras	Desinfección previa al compostaje
Alemania	Agua de pozo	Eliminación de microorganismos
India	Lodos de depuradoras	Desinfección previa al compostaje
Japón	Lodos de depuradoras	Desinfección previa al compostaje
Japón	Lixiviados de vertederos	Eliminación de contaminantes
Noruega	Lodos de depuradoras	Desinfección previa al compostaje

En la actualidad se está imponiendo el uso de los aceleradores de electrones como un sistema eficaz y competitivo en el tratamiento de agua potable o residual, ya que a diferencia de los irradiadores gamma el uso de los aceleradores implica menos riesgos desde el punto de vista de la protección radiológica.

## **6. ACELERADORES DE ELECTRONES**

En la actualidad hay más de 1300 aceleradores de electrones en uso en todo el mundo, bien sea en fase de investigación o instalados en plantas industriales [4]. La aplicación generalizada de esta tecnología se debe al hecho de que estos aceleradores, a diferencia de las fuentes de irradiación gamma, se pueden activar o desactivar a voluntad, lo que implica un menor coste en el diseño de

la instalación desde el punto de vista de la protección radiológica, y por otra parte proporcionan un mayor poder de penetración, así como una mayor energía depositada en las aguas a tratar, ya que esta tecnología permite la modulación del haz incidente, lo que no es posible cuando se emplean irradiadores gamma.

La mayoría de los aceleradores se utilizan para la transformación industrial de productos poliméricos. Sin embargo, su uso en aplicaciones ambientales está cada vez más extendido, destacando entre estos usos los que a continuación se detallan [4;39]:

- Tratamiento de las aguas residuales procedentes de la industria textil.
- Tratamiento de las aguas residuales procedentes de la industria papelera.
- Tratamiento de aguas con un elevado contenido en metales pesados (Cd, Hg, Pb, Cr,...).
- Eliminación de los contaminantes orgánicos presentes en las aguas subterráneas, sobre todo pesticidas.
- Desinfección de aguas potables.

## 6.1. Clasificación de los aceleradores de electrones

La clasificación de los aceleradores se puede realizar atendiendo a la máxima energía que son capaces de suministrar a los electrones.

De acuerdo con esto podemos distinguir tres grandes grupos:

- **Aceleradores de bajas energías:** Proporcionan haces de electrones con energías inferiores a los 0,5 MeV. Se diseñan y fabrican de manera que el acelerador quede totalmente blindado. No necesitan blindajes adicionales y, por ello, ocupan espacios muy reducidos, de aquí que se suelen emplear como sistemas modulares complementarios a los tratamientos convencionales de las aguas residuales, o bien, como dispositivos móviles empleado en el tratamiento de agua potable.
- **Aceleradores con energías comprendidas entre los 0,5 y 10 MeV.** Las instalaciones en las que se ubican requieren blindajes, de unos espesores determinados, en función de la potencia instalada.
- **Aceleradores de alta energía:** Son aquellos que pueden proporcionar haces de electrones con energías superiores a los 10 MeV y al igual que los anteriores requieren blindaje externo.

Los aceleradores más empleados en el tratamiento de aguas se encuentran en el rango de 0,5 a 5 MeV, mientras que para el tratamiento de lodos de depuradoras se emplean aceleradores con energías comprendidas entre los 5 y 10 MeV.

## 6.2. Funcionamiento y componentes de un acelerador de electrones

El funcionamiento de un acelerador de partículas es similar al de un tubo de televisión. En los aceleradores de electrones se generan electrones calentando el cátodo hasta incandescencia, mediante el paso de una corriente eléctrica (Figura 9). Al aumentar la temperatura también aumenta la probabilidad de que un electrón de la corteza atómica la abandone momentáneamente. Si no existe en las proximidades un campo electromagnético que lo acelere en dirección contraria este electrón regresaría al átomo ionizado al atraerse las cargas opuestas. Sin embargo, si colocamos cerca del filamento una segunda placa, creando una diferencia de potencial entre el filamento y ella, conseguiremos acelerar el electrón, y si en esta placa efectuamos un pequeño agujero, y tras él un conducto en el que se haya extraído el aire, conseguiremos extraer electrones. A su vez, estos electrones se hacen pasar a través de un conjunto de placas a las que se les aplica una polaridad opuesta a la del electrón, de manera que cuando éste la traspasa, a través de un agujero practicado en ella, la polaridad se invierte, de forma que en ese momento la placa repele el electrón, acelerándolo hacia la placa siguiente. Generalmente, no se acelera una sola partícula, sino un continuo de ellas generando haces de partículas, de modo que se aplica a cada placa un potencial alterno cuidadosamente controlado, consiguiendo así un haz de partículas con una energía determinada. Por todo ello, en un acelerador de electrones podemos distinguir los siguientes componentes esenciales (Figura 9):

- Fuente de electrones.
- Fuente de alto voltaje, con su correspondiente intercambiador de calor.
- Intercambiadores de calor.
- Tubo hueco de longitud determinada donde se aceleran los electrones a la energía deseada.
- Electrodo cilíndricos aislados eléctricamente.
- Fuente de voltaje alterna.
- Lentes magnéticas y eléctricas para focalizar el haz.
- Cono de irradiación.

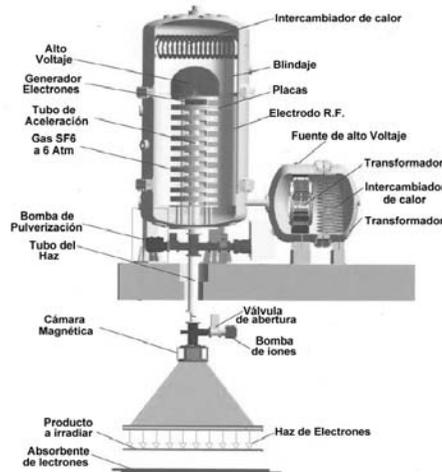


Figura 9. Componentes de un acelerador de electrones.

### 6.3. Esquema tipo de una planta de irradiación

En la Figura 10 se muestra el esquema de una planta piloto destinada al tratamiento de aguas residuales procedentes de la industria textil [41]. En ella se pueden distinguir los siguientes componentes:

- Acelerador de electrones, localizado en el interior de la cámara de irradiación, ya que durante su funcionamiento se producen R-X como resultado de la interacción de los electrones con el material a irradiar.
- Cámara de irradiación, dotada de un blindaje, generalmente de hormigón, con un espesor suficiente que evite la fuga de los rayos X retrodispersados.
- Zona de control.
- Sistema de inyección del material a irradiar.

- Sistema de aireación.
- Sistemas de extracción forzada de la cámara de irradiación, cuya misión es eliminar el ozono formado durante el proceso de irradiación.

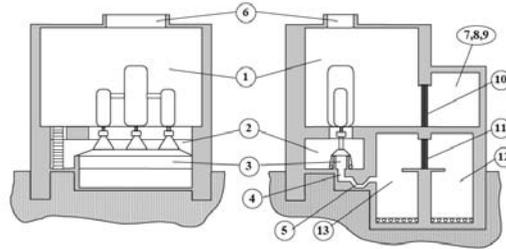


Figura 10. Esquema de una planta piloto destinada a la irradiación de agua residuales industriales (Adaptada de [41]); 1, Acelerador de electrones de haz múltiple; 2, Zona de irradiación; 3, Lecho de irradiación; 4 y 5, Colectores de las aguas residuales una vez tratadas; 6, Sistema de ventilación; 7, Zona de instrumentación; 8 y 9, Sala de control; 10, Puerta de acceso; 11, Puerta de seguridad; 12, Depósito primario; 13, Depósito secundario.

A modo de ejemplo, en la Figura 11 se muestra el esquema de una planta de tratamiento de aguas residuales convencional a la que se le ha acoplado un generador de electrones entre el reactor primario y el reactor secundario.

Para asegurar la eficacia del sistema de tratamiento, se tiene que garantizar una distribución de dosis uniforme en la zona en la que incide el haz de radiación, así como un flujo constante de las aguas a tratar, ya que estos parámetros son esenciales a la hora de establecer la dosis depositada en el medio irradiado.

La dosis depositada en el medio se puede determinar mediante la siguiente expresión:

$$D(\text{Gy}) = \frac{P(\text{kW})}{Ef \cdot M(\text{Kg} \cdot \text{s}^{-1})}$$

Donde **D** es la dosis absorbida por el medio, en Gy; **P** es la potencia del acelerador de electrones, en kW; **Ef** es la eficiencia asociada al haz de irradiación, siendo esta igual a 0,6 para irradiadores de haces simple ó 0,1 para irradiadores de haces múltiples; **M** es el flujo de masa, en Kg·s<sup>-1</sup>.



Para analizar si existen diferencias económicas entre el uso de la irradiación y los PAOs convencionales vamos a considerar el siguiente supuesto, en el que se analiza los costes asociados al empleo de dos tecnologías diferentes, una de ellas Ozono/Acelerador de electrones y la otra Ozono/Reactor biológico [1]:

- Tenemos un agua a tratar con las siguientes características:
  - o COD (Chemical Oxygen Demand): 35-390 mg·l<sup>-1</sup>.
  - o BOD (Biological Oxygen Demand): 5-10 mg·l<sup>-1</sup>.
  - o Caudal a tratar: 50 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>.
- Después del tratamiento se quiere obtener a la salida los siguientes valores:
  - o Reducción del COD del 70%.
  - o BOD ≤ 0,5 mg·l<sup>-1</sup>
- Sistema de tratamiento<sup>15</sup>:
  - o Ozono/Acelerador de electrones (O/EB).
  - o Ozono/Reactor biológico/ (O/B).

En las Tablas 13, 14, 15 y 16 se muestra el análisis de costes pormenorizado para los dos sistemas, siendo el coste final de 3,7 \$·m<sup>-3</sup> para O/EB y de 3,5 \$·m<sup>-3</sup> para O/B, lo que nos permite afirmar que no existen diferencias significativas, en cuanto a coste económico, entre un tratamiento u otro.

*Tabla 13. Especificaciones técnicas de los sistemas de tratamiento.*

<b>COMPONENTES</b>	<b>ESPECIFICACIONES</b>
ACELERADOR: Consumo de Energía:	500kV – 150 mA 1,8 m 85 kW
GENERADOR DE OZONO: Concentración de O <sub>3</sub> : Consumo de O <sub>2</sub> : Energía Consumida:	45 Kg de O <sub>3</sub> ·h <sup>-1</sup> 160 g de O <sub>3</sub> / m <sup>3</sup> de O <sub>2</sub> 9,1 Kg de O <sub>2</sub> / Kg O <sub>3</sub> 529 kW
REACTOR BIOLÓGICO Consumo de O <sub>2</sub> :	Tanque de Aireación de 300 m <sup>3</sup> 100 Kg de O <sub>2</sub> / día

<sup>15</sup> En los dos casos las aguas residuales se tratan con ozono, para luego llegar al acelerador de electrones o al reactor biológico

Tabla 14. Costes de construcción

<b>OZONO / ACELARADOR DE ELECTRONES</b>	<b>OZONO / REACTOR BIOLÓGICO</b>
Acelerador de electrones 850000 \$	Equipamiento generador de ozono 1380000 \$
Blindaje (Hormigón) 50000 \$	Sistemas de canalizaciones y suministro: Para agua y ozono 420000 \$
Equipamiento auxiliar 150000 \$	Reactor Biológico 860000 \$
Transporte e instalación 150000 \$	
Sistema de canalizaciones y suministro de agua 220000 \$	
Generador de ozono 1380000 \$	
<b>COSTE TOTAL 2800000 \$</b>	<b>COSTE TOTAL 2660000 \$</b>

Tabla 15. Costes asociados a la financiación para la construcción de las instalaciones en US \$.

<b>OZONO / ACELARADOR DE ELECTRONES</b>	<b>OZONO / REACTOR BIOLÓGICO</b>
Intereses Coste total	Intereses Coste total
Equipamiento acelerador de electrones (10% interés anual) 144000 \$	Generador de Ozono y sistemas de bombeo de agua (10% interés anual) 306000 \$
Resto de equipamiento (10% interés de anual) 270000 \$	Reactor Biológico 104000 \$
Coste Anual 414000 \$	Coste Anual 410000 \$
<b>COSTE TOTAL (8500 hora·año<sup>-1</sup>) 48,70 \$·h<sup>-1</sup></b>	<b>COSTE TOTAL (8500 hora·año<sup>-1</sup>) 48,23 \$·h<sup>-1</sup></b>

Tabla 16. Análisis de los costes de operación.

<b>OZONO / ACELARADOR DE ELECTRONES</b>	<b>OZONO / REACTOR BIOLÓGICO</b>
Suministro eléctrico (0,15 \$·kWh <sup>-1</sup> ) US \$·h <sup>-1</sup>	Suministro eléctrico (0,15 \$·kWh <sup>-1</sup> ) US \$·h <sup>-1</sup>
Acelarador de electrones (85 kW) 12,75	Generador de ozono (529 kW) 79,35
Bombeo de agua (45 kW) 6,75	Bombeo de agua (66 kW) 9,90
Generador de ozono (529 kW) 79,35	Reactor biológico (45 kW) 3,54
<b>Producción de O<sub>2</sub> (0,08 \$·kg<sup>-1</sup>) 29,50</b>	<b>Producción de O<sub>2</sub> (0,08 \$·kg<sup>-1</sup>) 32,05</b>
<b>Mantenimiento</b>	<b>Mantenimiento</b>
Acelarador de electrones 4,00	Bombeo de agua 0,75
Bombeo de agua 0,4	Generador de ozono 2,42
Generador de ozono 2,43	
Coste total operación 135,18 \$·h <sup>-1</sup>	Coste total operación 128,01 \$·h <sup>-1</sup>
Coste total financiación 48,70 \$·h <sup>-1</sup>	Coste total financiación 48,23 \$·h <sup>-1</sup>
<b>COSTE TOTAL</b> <b>183,88 \$·h<sup>-1</sup> = 3,7 \$·m<sup>-3</sup></b>	<b>COSTE TOTAL</b> <b>176,24 \$·h<sup>-1</sup> = 3,5 \$·m<sup>-3</sup></b>

Finalmente, podemos concluir que el tratamiento de las aguas mediante el uso de radiaciones ionizantes representa una solución viable, es por ello, que varios países (USA, Corea, India, etc.) han considerado el uso de los aceleradores de electrones en el tratamiento de aguas residuales tanto de origen industrial como urbano. Es de esperar que la extensión de su uso sirva de impulso a la industria que diseña y fabrica estos dispositivos, abaratando los costos asociados a la construcción de este tipo de plantas, lo que haría que esta tecnología fuese económicamente más asequible, y por tanto, más atractiva para muchos países.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] International Atomic Energy Agency. Status of industrial scale radiation treatment of wastewater and its future. IAEA. 2004. Ref Type: Conference Proceeding
- [2] International Atomic Energy Agency. Radiation Processing: Environmental Applications. IAEA Library Cataloguing in Publication Data. 2007. Ref Type: Conference Proceeding
- [3] International Atomic Energy Agency. Nuclear technology review. IAEA Library Cataloguing in Publication Data. 2004. Ref Type: Report
- [4] International Atomic Energy Agency. Radiation treatment of polluted water and wastewater. IAEA Library Cataloguing in Publication Data. 2008. Ref Type: Report
- [5] Gehringer,P. & Eschweiler,H. (2002) The dose rate effect with radiation processing of water--an interpretative approach. Radiation Physics and Chemistry 65, 379-386.
- [6] Joseph,J.M., Seon Choi,B., Yakabuskie,P., & Clara Wren,J. (2008) A combined experimental and model analysis on the effect of pH and O<sub>2</sub>(aq) on [gamma]-radiolytically produced H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Radiation Physics and Chemistry 77, 1009-1020.
- [7] Ershov,B.G. & Gordeev,A.V. (2008) A model for radiolysis of water and aqueous solutions of H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. Radiation Physics and Chemistry 77, 928-935.
- [8] Jay-Gerin,J.P. & Ferradini,C. (2000) A new estimate of the •OH radical yield at early times in the radiolysis of liquid water. Chemical Physics Letters 317, 388-391.
- [9] Elliot,A.J. (1989) A pulse radiolysis study of the temperature dependence of reactions involving H, OH and e-aq in aqueous solutions. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry 34, 753-758.

- [10] Boyd,A.W., Carver,M.B., & Dixon,R.S. (1980) Computed and experimental product concentrations in the radiolysis of water. *Radiation Physics and Chemistry* (1977) 15, 177-185.
- [11] Buxton,G.V., Greenstock,C.L., Helman,W.P., & Ross,A.B. (1988) Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$ ). *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17, 513-886.
- [12] Huerta Parajon,M., Rajesh,P., Mu,T., Pimblott,S.M., & LaVerne,J.A. (2008)  $\text{H}\bullet$  atom yields in the radiolysis of water. *Radiation Physics and Chemistry* 77, 1203-1207.
- [13] Hiroki,A., Pimblott,S.M., & LaVerne,J.A. (2002) Hydrogen Peroxide Production in the Radiolysis of Water with High Radical Scavenger Concentrations. *The Journal of Physical Chemistry A* 106, 9352-9358.
- [14] Baldacchino,G. (2008) Pulse radiolysis in water with heavy-ion beams. A short review. *Radiation Physics and Chemistry* 77, 1218-1223.
- [15] Sunaryo,G.R., Katsumura,Y., Shirai,I., Hiroishi,D., & Ishigure,K. (1994) Radiolysis of water at elevated temperatures--I. Irradiation with gamma-rays and fast neutrons at room temperature. *Radiation Physics and Chemistry* 44, 273-280.
- [16] Sampa,M.H.O., Borrelly,S.I., Silva,B.L., Vieira,J.M., Rela,P.R., Calvo,W.A.P., Nieto,R.C., Duarte,C.L., Perez,H.E.B., Somessari,E.S., & Lugpo,A.B. (1995) The use of electron beam accelerator for the treatment of drinking water and wastewater in Brazil. *Radiation Physics and Chemistry* 46, 1143-1146.
- [17] Plante,I.L., Filali-Mouhim,A., & Jay-Gerin,J.P. (2005) SimulRad: a Java interface for a Monte-Carlo simulation code to visualize in 3D the early stages of water radiolysis. *Radiation Physics and Chemistry* 72, 173-180.
- [18] La Verne,J.A. (1989) Radical and molecular yields in the radiolysis of water with carbon ions. *International Journal of*

Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry 34, 135-143.

[19] Baldacchino,G., Maeyama,T., Yamashita,S., Taguchi,M., Kimura,A., Katsumura,Y., & Murakami,T. (2009) Determination of the time-dependent •OH-yield by using a fluorescent probe. Application to heavy ion irradiation. Chemical Physics Letters 468, 275-279.

[20] Buxton,G.V., Mulazzani,Q.G., & Ross,A.B. (1995) Critical Review of Rate Constants for Reactions of Transients from Metal Ions and Metal Complexes in Aqueous Solution. Journal of Physical and Chemical Reference Data 24, 1055-1349.

[21] Zona,R., Solar,S., Getoff,N., Sehested,K., & Holcman,J. (2008) Reactivity of H atoms and hydrated electrons with chlorobenzoic acids. Radiation Physics and Chemistry 77, 162-168.

[22] Getoff,N. (2003) CO<sub>2</sub> and CO utilization: radiation-induced carboxylation of aqueous chloroacetic acid to malonic acid. Radiation Physics and Chemistry 67, 617-621.

[23] Wardman,P. (1989) Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution. Journal of Physical and Chemical Reference Data 18, 1637-1755.

[24] Hochanadel,C.J. (1952) Effects of Cobalt-60 radiation on Water and Aqueous Solutions. The Journal of Physical Chemistry 56, 587-594.

[25] Wren,J.C. & Glowa,G.A. (2000) A simplified kinetic model for the degradation of 2-butanone in aerated aqueous solutions under steady-state gamma-radiolysis. Radiation Physics and Chemistry 58, 341-356.

[26] Driver,P., Glowa,G., & Wren,J.C. (2000) Steady-state [gamma]-radiolysis of aqueous methyl ethyl ketone (2-butanone) under postulated nuclear reactor accident conditions. Radiation Physics and Chemistry 57, 37-51.

- [27] Pastina,B., LaVerne,J.A., & Pimblott,S.M. (1999) Dependence of Molecular Hydrogen Formation in Water on Scavengers of the Precursor to the Hydrated Electron. *The Journal of Physical Chemistry A* 103, 5841-5846.
- [28] Buxton,G.V. & Wood,N.D. (1989) Effect of temperature and scavenging power on the sum of  $G(\text{eaq}^-) + G(\text{H}\cdot) + G(\cdot\text{OH})$  in the range 20-200°C: A pulse radiolysis study. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* 34, 699-704.
- [29] Sunaryo,G.R., Katsumura,Y., & Ishigure,K. (1995) Radiolysis of water at elevated temperatures-III. Simulation of radiolytic products at 25 and 250°C under the irradiation with [gamma]-rays and fast neutrons. *Radiation Physics and Chemistry* 45, 703-714.
- [30] Elliot A.,J., Monique P.,C., & Denis C.,O. (1990) g-Values for gamma irradiated water as a function of temperature. *Canadian Journal of Chemistry* 68, 712-7199.
- [31] Sunaryo,G.R., Katsumura,Y., Hiroishi,D., & Ishigure,K. (1995) Radiolysis of water at elevated temperatures--II. Irradiation with [gamma]-rays and fast neutrons up to 250°C. *Radiation Physics and Chemistry* 45, 131-139.
- [32] Wasselin-Trupin,V., Baldacchino,G., Bouffard,S., & Hickel,B. (2002) Hydrogen peroxide yields in water radiolysis by high-energy ion beams at constant LET. *Radiation Physics and Chemistry* 65, 53-61.
- [33] Baldacchino,G., Vigneron,G., Renault,J.P., Le Cadr,S., Pin,S., Mialocq,J.C., Balanzat,E., & Bouffard,S. (2006) Hydroxyl radical yields in the tracks of high energy  $^{13}\text{C}6+$  and  $^{36}\text{Ar}18+$  ions in liquid water. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 245, 288-291.
- [34] Lee,B. & Jeong,S.W (2009). Effects of additives on 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) removal and its mineralization in aqueous solution by gamma irradiation. *Journal of Hazardous Materials* 165, 435-440.

- [35] Janata,E., Kelm,M., & Ershov,B.G. (2002) Solubility of oxygen and nitrous oxide in aqueous solutions of NaCl: a pulse radiolysis study. *Radiation Physics and Chemistry* 63, 157-160.
- [36] Basfar,A.A., Khan,H.M., Al-Shahrani,A.A., & Cooper,W.J. (2005) Radiation induced decomposition of methyl tert-butyl ether in water in presence of chloroform: Kinetic modelling. *Water Research* 39, 2085-2095.
- [37] Semelovb,M., Cuba,V., John,J., & M•cka,V. (2008) Radiolysis of oxalic and citric acids using gamma rays and accelerated electrons. *Radiation Physics and Chemistry* 77, 884-888.
- [38] Kubesch,K., Zona,R., Solar,S., & Gehringer,P.(2005) Degradation of catechol by ionizing radiation, ozone and the combined process ozone-electron-beam. *Radiation Physics and Chemistry* 72, 447-453.
- [39] Getoff,N. (1996) Radiation-induced degradation of water pollutants-state of the art. *Radiation Physics and Chemistry* 47, 581-593.
- [40] Masfield,J. (2004) Reflections on the evolution and current status of the radiation industry. *Radiation Physics and Chemistry* 71, 9-16.
- [41] International Atomic Energy Agency. Radiation treatment of gaseous and liquid effluents for contaminat removal. IAEA. 2005. Ref Type: Conference Proceeding



# 10. El fenómeno osmótico y la tecnología de membranas

**José Alonso Cózar**  
IDAM Carboneras.

## 1. A MODO DE INTRODUCCIÓN

La existencia de membranas semipermeables, las que son selectivas al paso de solutos y permiten el paso de disolventes, era ya conocida hace más de 140 años. El fenómeno natural constituye en si mismo, la génesis en la que se sustenta la actual tecnología de membranas en la desalación del agua de mar.

Estos breves comentarios, vienen de algún modo a complementar, los expuestos en la charla, que dentro del *Curso de Nuevos Materiales* se impartió en la Sede Antonio Machado de la UNIA. No tienen otra intención que la de poner a disposición de los interesados en tema tan apasionante, el estado actual de la cuestión así como las percepciones personales de alguien que goza del inmenso privilegio de haber estado presente, desde el comienzo de las obras, en la Desaladora de agua de mar de Carboneras en Almería, la infraestructura más grande en Europa concebida, proyectada y ejecutada para abastecer y garantizar el regadío de la zona del Campo de Níjar.

Durante el breve espacio de tiempo que transcurre desde su concepción hasta la fecha, el avance experimentado en el campo de la desalación ha sido de tal magnitud y complejidad, que no resulta desafortunada la percepción casi mágica de comprobar cómo, en tan corto espacio de tiempo, se han conseguido avances tan importantes alrededor de la tecnología de membranas. El presente trabajo no deja de ser un conjunto de torpes y burdos brochazos que pueden servir de apuntes para futuras conversaciones, coloquios o simplemente animadas charlas entre todos los que se sientan interesados y atraídos por las singularidades de los procesos que intervienen en la desalación.

## 2. EL FENÓMENO OSMÓTICO

Todo el que en su época estudiantil se rozó con monsieur Raoult, conoce lo de las propiedades coligativas de las disoluciones, es decir, variaciones que experimentan los líquidos no puros por la presencia del soluto contaminante.

Así los fenómenos de ebullición, congelación, presión de vapor y presión osmótica se ven alterados en su comportamiento debido exclusivamente a la presencia del soluto. Eso sin contar algún que otro fenómeno asociado al estado líquido como la tensión superficial, fuerzas de cohesión y adherencia, etc.

Es conveniente recordar también, que todas aquellas variaciones que se experimentan en el comportamiento de las disoluciones, hacen siempre referencia a solutos de enlace covalente, porque cuando el soluto es iónico la cosa ha de someterse a una corrección adicional, el conocido factor de Van T'Hoff.

Por todo lo anterior, aunque las bases de partida sean similares, nada tiene que ver nuestra fórmula tradicional para el cálculo de la presión osmótica:

$$\Pi = C \cdot R \cdot T$$

Con el que habitualmente vamos a ver en todas las informaciones publicadas:

$$\Pi = 1.19 \cdot C \cdot T$$

Donde la constante de los gases perfectos **R** es sustituida por el valor adimensional **1,19**; resultado experimental de la relación existente entre las sumatorias de las actividades molares de los iones de una disolución compleja como es el agua de mar y la presión osmótica medida experimentalmente para una disolución dada, de determinada concentración. En cuanto a **T** son grados absolutos, es decir, 273 + °C.

Aclarada la cuestión preliminar, vamos a tratar de desmenuzar lo que podamos los conceptos que entran en juego para conseguir el propósito. En el esquema adjunto trato de aclarar las bases de partida, suponiendo que en el osmómetro representado, la columna de la derecha contiene agua de mar de una salinidad de 36 g/l, y una vez equilibradas las concentraciones en ambas disoluciones la columna de la derecha alcanzaría una altura de alrededor de 360 metros (m.c.a.) equivalentes a una presión de aproximadamente 36 atm.

EL EQUILIBRIO SE ALCANZA CUANDO SE IGUALAN AMBAS CONCENTRACIONES. LA DIFERENCIA DE ALTURA ENTRE AMBOS VASOS, EQUIVALE A UNA PRESIÓN LLAMADA PRESIÓN OSMÓTICA DE LA DISOLUCIÓN CONCENTRADA RESPECTO A LA DILUIDA

PARA EL AGUA DE MAR EL VALOR DE ESA PRESIÓN ES DE 30 ATM.

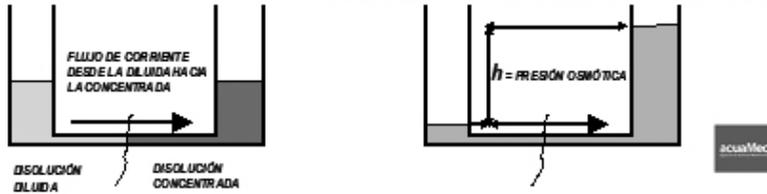


Figura 1. El fenómeno osmótico. Cuando separamos dos disoluciones de distinta concentración por medio de una membrana semipermeable se establece un flujo espontáneo de corriente desde la disolución diluida hacia la disolución concentrada. Este flujo va a depender de: (I) la superficie de la membrana interpuesta entre ambas disoluciones, (II) la diferencia entre las concentraciones de ambas disoluciones, (III) la temperatura a la que se realice la experiencia, (IV) la capacidad de la membrana que se utilice al efecto.

El fenómeno transcurre muy lentamente, a esa lentitud contribuye de un modo especial la pequeña superficie de membrana que separa ambas disoluciones y por supuesto la temperatura.

Metidos en faena le podemos dar la vuelta al proceso. Basta con aplicar en el vaso de la derecha una presión un poquito mayor que los m.c.a. del equilibrio y ya comenzaríamos a obtener agua dulce en el vaso de la izquierda.

¿Qué cantidad de agua?

No nos emocionemos: un chorrillo, unas gotitas...

Insisto, no tenemos superficie suficiente para producir más **permeado**, por tanto habrá que ir pensando en adecuar el pequeño osmómetro para que pueda producir caudales a medida de las necesidades, y sobre todo y fundamentalmente, habrá que construir membranas sintéticas, capaces de un comportamiento fiable y duradero para tan delicado cometido. Quizá vayan apareciendo conceptos inusuales en el transcurso del relato, no será malo familiarizarse con la jerga que habitualmente se usa en estas circunstancias, el esquema siguiente puede ayudar:

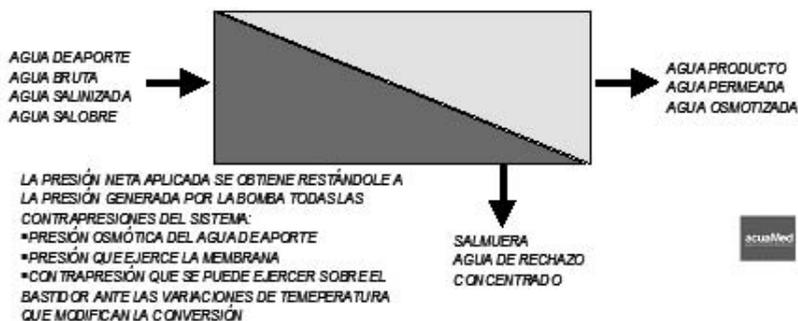


Figura 2. Terminología utilizada en la osmosis inversa.

Pero volvamos a las membranas, de todas las ensayadas y probadas hasta hoy, son las membranas de poliamida aromática arrolladas en espiral, las que mejor comportamiento muestran.

Existen varias empresas dedicadas a la fabricación de membranas, la razón de mencionar en este trabajo las de Hydranautics, no es otra que la de su participación como proveedor en Carboneras y, por ende, las facilidades que permanentemente encuentro en ellos para poder disponer de un material que no siempre está disponible por cuestiones evidentes.

Deberíamos comenzar por el concepto primario, extremadamente primario, de membrana semipermeable como lo que realmente es en su comportamiento físico: un colador, un colador muy específico, pero que a fin de cuentas debe cumplir los requisitos de todo buen colador, es decir, el tamaño de su poro tiene que ser más pequeño que la partícula que desea atrapar.

En nuestro caso deseamos atrapar moléculas de sal, fundamentalmente  $\text{ClNa}$ , que al estar disuelto se encuentra disociado en  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$ , iones que a su vez se encuentran ligados a unas moléculas de agua ligadas con puentes de hidrógeno.

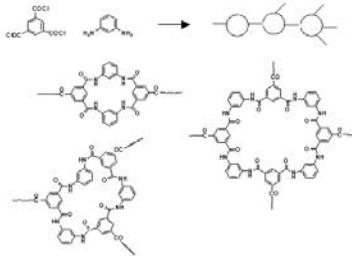


Figura 3. Proceso de formación (Policondensación) de una membrana de poliamida aromática.

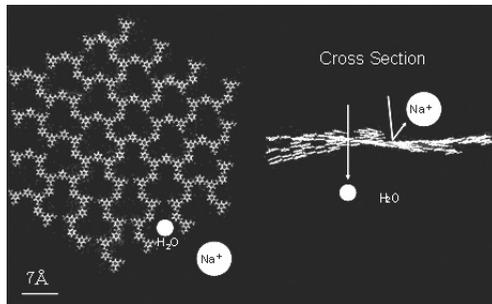


Figura 4. Estructura de una membrana de poliamida.

Con esas premisas de partida el fabricante echa mano de dos monómeros: El ácido triclorocarboxílico y el diaminobenceno que en determinadas condiciones de temperatura reaccionan formando el polímero en el transcurso de la reacción y, dependiendo fundamentalmente del tiempo, el polímero va formando una red de anillos, con huecos más o menos grandes, que conformarán distintos tipos de membranas.

Los gráficos muestran claramente dicho proceso. Solo falta procurarnos un buen soporte físico para el polímero, que en definitiva constituirá la capa activa de nuestra membrana, para que no solamente la sustente físicamente sino que sea el vehículo de conducción y transporte del agua que consigue pasar la capa activa, ello se consigue extendiendo sobre una capa de poliéster otra capa de polisulfona, como se indica en los gráficos:

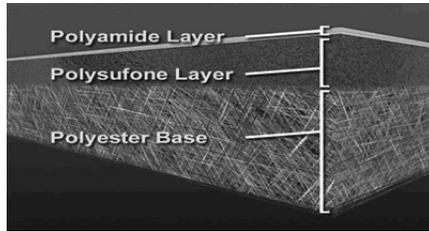


Figura 5. Membrana de osmosis inversa de poliamida. Capa de poliamida: Determina flujo y rechazo. Capa de polisulfona: Proporciona una superficie lisa pero muy porosa en la cual se deposita una capa muy fina de poliamida. Capa de poliéster: Proporciona resistencia mecánica.

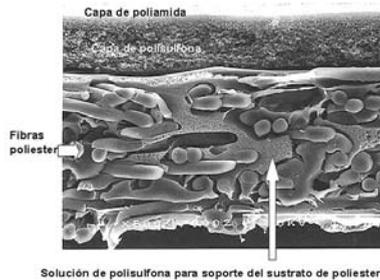


Figura 6. Sección transversal de la composición de una membrana de poliamida aromática

Ya tenemos una idea bastante exacta de cómo vamos a trabajar, pero sobre todo, vamos a ver como conseguimos la cantidad de agua prevista.

El fabricante usa habitualmente una terminología específica para este asunto, no vendrán mal algunas definiciones más:

**Alimentación:** Agua que entra en el sistema de ósmosis inversa después de las operaciones de pretratamiento y acondicionamiento.

**Producto (Permeado):** Agua que atraviesa la capa activa de la membrana.

**Concentrado (Rechazo):** Agua de arrastre a la salida del sistema, contiene las sales que han sido rechazadas por la membrana.

**Recuperación (Factor de conversión):** Eficiencia del sistema, medida como el porcentaje de la alimentación que se transforma en producto.

$$\% \text{ Recuperación} = (\text{Flujo de permeado} / \text{Alimentación}) \times 100$$

Afecta a la presión de alimentación necesaria pues al aumentar el rechazo aumenta el valor de la presión osmótica, ello es muy interesante para poder establecer presiones de trabajo adecuadas.

**Presión neta aplicada:** Presión efectiva ejercida sobre el agua de alimentación y que resulta de restar a la presión de **alimentación**, la presión de salida del **rechazo**, la **presión osmótica de la alimentación**, las **pérdidas de presión** en el sistema y de haberla, la **contrapresión en el permeado**.

Habitualmente y por razones de ahorro de volumen, las membranas se enrollan en espiral, para que ocupen menos espacio, el fabricante ensaya su producto para ofrecer al usuario datos importantes sobre el comportamiento de la membrana, el mas importante de ellos es el llamado **FLUX**, término que indica la cantidad de agua permeada por unidad de superficie y día.

Cuando el FLUX se expresa en unidades anglosajonas su expresión es en galones, pies cuadrados y días. En unidades métricas se expresa en litros metros cuadrados y horas.

El cálculo es:

$$\mathbf{GFD = Q / A}$$

GFD = Flux (permeado) en gal/ft<sup>2</sup>-día o bien en l/m<sup>2</sup>-hora.

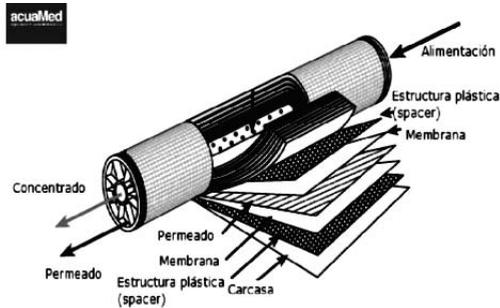
Q = Permeado en gal/día o bien l/hora.

A = Área activa de la membrana en ft<sup>2</sup> o bien en m<sup>2</sup>

Dependiendo de la arquitectura que se adopte para el conjunto del bastidor de membranas, del número de membranas en cada tubo de presión y del número de pasos del diseño, tendremos el valor de la superficie de membrana.

El cálculo del permeado es más complejo, pues intervienen factores tales como la conversión del sistema (recuperación), el transporte de sales a través de la membrana, la salinidad del permeado y la presión de trabajo del sistema.

*Figura 7. Disposición de las distintas capas que componen la membrana.*



Las razones últimas de todas las cuestiones alrededor del comportamiento de la membrana o conjunto de membranas en la arquitectura del bastidor, no es otra que la de conseguir un comportamiento uniforme de todos y cada uno de los elementos de membrana utilizados en el conjunto final.

Es por ello que los fabricantes ponen a disposición de los usuarios programas simuladores del comportamiento de sus productos en determinadas condiciones de la calidad del agua de aporte al sistema.

Elo supone una gran ayuda a la hora del diseño de bastidores de membranas, hasta hace poco tiempo lo habitual era utilizar membranas iguales dentro del mismo tubo, así Hydranautics, fabricante de las membranas **SWC3** y **SWC5**, permite con su simulador RODESIGN simular el comportamiento en tubos de presión homogéneos (un solo tipo de membranas).

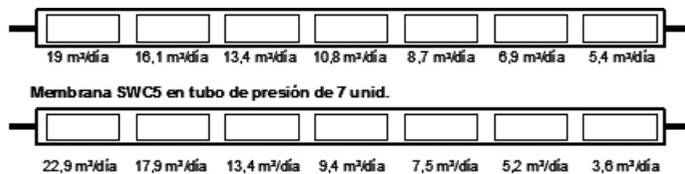


Figura 8. Membrana SWC3 en tubo de presión de 7 unidades

La fuerte diferencia de caudales entre las primeras membranas y las últimas es patente y corresponde a una marcada diferencia del FLUX a pesar de que se trata de membranas homogéneas.

### 3. RAZONES DEL DESEQUILIBRIO. LA OSMOSIS COMO CONCENTRADOR

Cierto día, durante una de las visitas que habitualmente se reciben en la Planta de Carboneras, al final de mi exposición y durante el turno de preguntas, un alumno de 2º de Bachillerato, cada vez que me formulaba una pregunta se refería a la **resaladora**, una y otra vez yo le corregía el término, pero él insistía.

La situación se volvió un poco tensa, pues dado el carácter del alumnado actual, me negaba a entrar en su “juego” ante el resto de compañeros y profesores.

Finalizada la visita, el comentario con sus profesores sobre el comportamiento del alumno me dejó la cuestión peor de lo que lo había pasado anteriormente.

El alumno en cuestión, era de los buenos, muy bueno según sus profesores, un magnífico expediente, idiomas y formación transversal para lo que él deseaba cursar en la universidad que según me manifestó se inclinaba por la economía.

Al preguntarle por su insistencia en el uso del término resaladora, fue muy concreto:

-Nos ha dicho Vd. que el factor de conversión de esta instalación es de 45%, con lo cual fabrican Vds. un 55% de sal o de concentrado salino. En términos económicos de producción, producen ustedes salmuera, distinto es que no encuentren mercado de aplicación para el compuesto que más producen, pero entiendo que lo que hacen Vds. es resalar el agua del mar y utilizan el subproducto de su proceso para la venta.

Me quede como uno de los personajes que Asimov presenta en su novela “Azazel”, (Plaza y Janés, Sept. 1989 ISBN: 84-01-32299-5).

Azazel era un pequeño demonio rojo, tan minúsculo que sus apenas 2 cm de talla le permitían acompañar a George para poder ayudar a sus amigos.

El inconveniente estaba siempre en que solucionaba efectivamente problemas, pero siempre ajeno a la comprensión de las cuestiones humanas, lo cual producía siempre sorprendentes resultados en sus intervenciones, correctas pero excéntricas hasta causar la permanente sonrisa del lector.

La misma excentricidad que manifestaba Rafa en sus conclusiones, que de todas formas no dejaban de tener un punto de interés para fijar la atención en sus manifestaciones.

Efectivamente, lo que llamamos rechazo, la salmuera, es utilizado comercialmente en determinados procesos industriales, un ejemplo claro de ello es la industria de los fabricantes de concentrado de zumos. En sus procesos de obtención se aprovecha el fenómeno osmótico como concentrador, el agua sobrante de la disolución se desecha y se aprovecha el rechazo, concentrado de zumo que optimiza el transporte y la distribución permitiendo reelaborar productos afines como materia prima.

En el caso del agua de mar, el problema es similar, la membrana actúa como concentrador de sales y nos ofrece agua de una calidad predeterminada por el diseño del sistema.

Ocurre sin embargo que a lo largo de un tubo de presión en un bastidor, habitualmente con siete unidades de membrana en el interior, cada una de ellas tiene un comportamiento que depende del comportamiento de la anterior, la anterior le suministra siempre un agua de mar **concentrada**, pues ya ha permeado parte del caudal inicial suministrado y así su rendimiento se ve mermado por razones obvias.

Existe una relación directa entre la **presión neta** de trabajo y el **aumento de la presión osmótica** de la disolución que estamos tratando.

Trabajemos con agua del mar Mediterráneo, de 38.000 ppm de STD y cuya presión osmótica es de unas 40 atm. Aplicando al sistema una presión de 70 atm. obtendremos en la primera unidad de membrana del tubo una **presión neta** de trabajo de 30 atm. A lo largo de la membrana la **presión osmótica** de la disolución irá en aumento hasta alcanzar las 60 atm. En relación directa a su

aumento de salinidad, por otro lado la presión del sistema que se mantiene en los valores iniciales ha sufrido un pequeño descenso en la última membrana de 2 atm aproximadamente. Así el último elemento del tubo de presión trabaja con una **presión de empuje** de 68 atm pero la disolución ya tiene una **presión osmótica** de 58 atm y por tanto la **presión neta** de trabajo es solo de 10 atm.

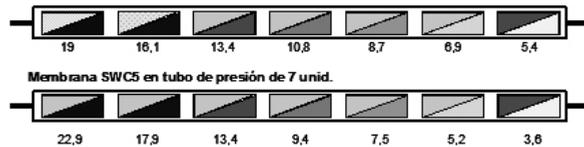


Figura 9. Membrana SWC3 en tubo de presión de 7 unidades. Los valores en negro bajo las membranas corresponden al FLUX en  $L/m^2h$ . Las distintas tonalidades verdes representan los caudales de rechazo. Las distintas tonalidades representan los caudales de producto.

El gráfico representa los caudales unitarios en un tubo de presión con dos tipos de membranas fabricadas por Hydranautics, la SWC3 montada en Carboneras, y la SWC5, más moderna y con mejores rendimientos en cuanto a caudales.

De todos modos, conviene resaltar que el menor rendimiento aparente de las SWC5, se ve ampliamente compensado con su mayor superficie.

Los valores corresponden a flujos teóricos de membranas nuevas, evidentemente en el transcurso del tiempo y debido fundamentalmente al ensuciamiento de las membranas, estos valores se modifican de modo apreciable hasta el punto que pueden llegar a sacar de parámetros el rendimiento teórico del tubo de presión.

Las membranas SWC3, instaladas en Carboneras, así lo hacen y cuando esto ocurre basta con cambiar la posición de las membranas en el tubo para recuperar valores paramétricos, es decir, la membrana de la posición siete se pasa a la posición uno, la uno se pasa a la dos... y así tantas veces como sea necesario hasta el agotamiento de las membranas del tubo de modo uniforme.

Cuando se montan las membranas por primera vez en un tubo de presión, se hace con unos criterios que fija el fabricante, ello es

debido a que no todas las membranas producidas en fábrica salen con las mismas características en cuanto al flux, rechazo de sales, etc.

En definitiva lo que se hace es una **mezcla de membranas** en el tubo cuya **homogeneidad** es muy relativa, pero con la que se consigue de algún modo la optimización del tubo en su conjunto.

#### 4. IMPLANTACIÓN DE SISTEMAS HÍBRIDOS DE MEMBRANAS

Paralelamente al diseño y construcción de Carboneras, se desarrollaba una Planta Desaladora de Agua de Mar en Antofagasta (Chile), destinada a abastecer de agua potable a la ciudad y con una capacidad de diseño de 52.000 m<sup>3</sup>/día. Fue planificada en cuatro etapas, una primera etapa o Proyecto Base, en la que se construyó el 100% de las obras civiles y conducciones y se instalaron dos líneas de producción con capacidad para producir 13.000 m<sup>3</sup>/día, y tres ampliaciones futuras de otros 13.000 m<sup>3</sup>/día de capacidad cada una.

En la actualidad y desde el año 2006 -en que se puso en servicio la 1ª Fase de Ampliación-, la Planta Desaladora produce 26.000 m<sup>3</sup>/día, caudal que está previsto incrementar en 13.000 m<sup>3</sup>/día más, por la puesta en servicio de la 2ª Fase de Ampliación.

Debido al tiempo transcurrido entre la materialización de las diferentes fases de la Instalación, las membranas instaladas en la 1ª y 2ª Ampliaciones de la Planta (SWC5) son de una generación posterior a las instaladas en el Proyecto Base del año 2002 (SWC3).

La decisión de utilizar distintos modelos de membranas en la misma Planta se debe al avance experimentado en los últimos años en el diseño de las membranas de ósmosis inversa, que ha permitido aumentar caudales de producción unitario y reducir la presión de operación del sistema, con el consiguiente ahorro de energía.

Teniendo en cuenta la distribución desigual de flujo que se produce en los tubos de presión cuando la membrana instalada es de un

mismo modelo, y siguiendo las recomendaciones planteadas por los fabricantes de membranas en sus comunicaciones, a principios de año 2007 se optó por la implantación en los bastidores de osmosis inversa de la Planta Desaladora de Antofagasta, de un sistema híbrido de membranas, mezcla de los modelos instalados en el Proyecto Base y en la 1ª Ampliación de la citada instalación.

El resultado fue una mejora en el comportamiento general de la instalación, la restitución de los caudales de diseño que se vieron afectados por el ensuciamiento prematuro de las membranas y una mejora en los consumos de energía.

## **5. LA RECUPERACIÓN DE ENERGÍA, EL TURBINADO Y LOS INTERCAMBIADORES DE PRESION**

Anteriormente hemos visto como de toda la presión suministrada al bastidor, solamente unas dos atmósferas se pierden en el proceso de la ósmosis inversa, el resto de la presión suministrada, unas 68 atm. acompañan a la salmuera de rechazo una vez finalizado el proceso, en Carboneras utilizamos el equipo de la fotografía, en el cual, el tren turbobomba consta de un eje solidario en cuyo extremo derecho esta la bomba y en el izquierdo la turbina de recuperación, en ella inyectamos el chorro de rechazo sobre la rueda de paletas de la turbina, se transforma la presión en energía cinética de rotación y esa ayuda en el giro del eje la ahorra el motor en energía eléctrica no consumida, el rendimiento de un 80% supone un importante ahorro y optimización en el proceso y además la Pelton es una máquina muy conocida, ensayada, y con una simplicidad que la hace casi carente de problemas de mantenimiento.

No obstante, y por razones apuntadas anteriormente, la investigación alrededor de la recuperación de energía ha evolucionado tan deprisa como la evolución de las membranas y su arquitectura en el bastidor.



Figura 9. Tren turbobomba con turbina de recuperación tipo pelton.

Así, se empezó a ensayar con las cámaras hiperbáricas y se terminó con los intercambiadores de presión

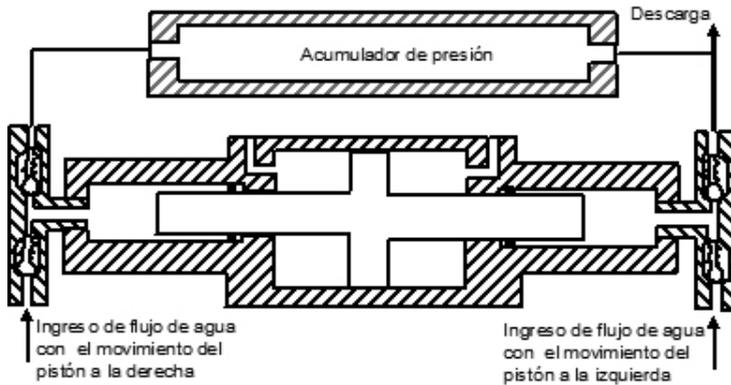
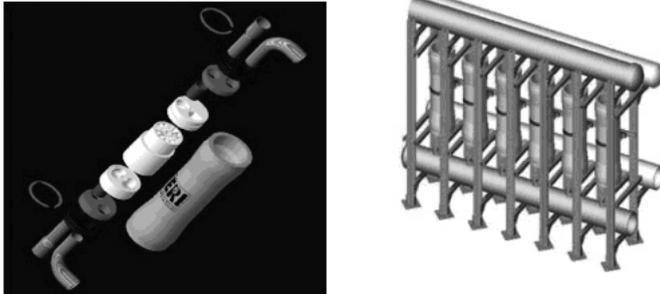


Figura 10. Esquema de una cámara hiperbárica.

El principio del intercambiador es tan simple como muestra el gráfico, y los fabricantes han llevado el principio básico a dos dispositivos similares que se comportan de modo muy parecido pero se diferencian fundamentalmente en que se produzca o no, intercambio de fluidos en el intercambio de presión.

El intercambiador ERI, es un intercambiador de presión que está siendo incluido en los últimos proyectos de desalación con muy buenos resultados, el rendimiento es claramente superior al de la turbina Pelton, aunque son mucho más ruidosos que las turbinas y a veces se instalan en cámaras insonorizadas para atenuar en lo posible la contaminación acústica.



*Figura 11. Intercambiador ERI.*

La última incorporación ha sido la de Dweer:



*Figura 12. Intercambiador Dweer.*

La patente, ha sido adquirida por la multinacional suiza Calder, fabricantes de las turbinas Pelton y como se aprecia en el gráfico en el sistema no existe intercambios de fluidos, que lo impide un mecanismo interno de émbolos y cuyo rendimiento teórico es mayor aún que el ERI.

En cualquier caso, y tal y como comentaba al inicio, lo mejor debe estar por llegar, ya que todo apunta a una progresiva mejora en todas las tecnologías alrededor de la desalación.

## 6. AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento a ACUAMED, empresa en la que presto mis servicios al frente de la instalación, a D. Miguel Torres Corral, que supo transmitirme con singular sencillez y su proverbial pedagogía las bases y conceptos para el desarrollo de mi trabajo y a la interminable nómina de compañeros de trabajo, amigos en muchos casos, que comparten y disfrutan el día a día de esta apasionante tarea de convertir el mar en fuente inagotable de agua útil para nuestro desarrollo.



[www.unia.es](http://www.unia.es)

**un**  
i Universidad  
Internacional  
de Andalucía  
**A**