



ESCUELA UNIVERSITARIA DE  
INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL  
DE ZARAGOZA



## PROYECTO FIN DE CARRERA

### TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES CON MATERIA ORGÁNICA NO BIODEGRADABLE

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Autor: Susana Julián Valero

Director: Eva Francés

Especialidad: Química Industrial

Convocatoria: Junio 2011



## **RESUMEN**

El proyecto consiste en presentar los distintos tratamientos para la eliminación o reducción de materia orgánica no biodegradable en aguas residuales industriales.

Se estudia el consumo, uso y características de las aguas residuales industriales, así como los contaminantes que presentan, dependiendo del tipo de industrias de las que proceden, haciendo hincapié en las aguas residuales industriales con materia orgánica no biodegradable, objeto del proyecto.

Se lleva a cabo una recopilación de los distintos tratamientos que se utilizan en la actualidad, y de las nuevas tecnologías que se están desarrollando. Se describen los procesos de funcionamiento, sus ventajas e inconvenientes y aplicaciones más importantes, indicando uno o varios ejemplos a nivel industrial.

Finalmente se desarrolla un ejemplo aplicado a un vertido industrial, procedente de una planta perteneciente a la industria petroquímica, comparando las distintas técnicas estudiadas, y seleccionando la tecnología más adecuada.

# INDICE

1.- EL AGUA RESIDUAL EN LA INDUSTRIA .....	1
1.1. USO Y CONSUMO DEL AGUA EN LA INDUSTRIA.....	1
1.2. CONTAMINACIÓN DEL AGUA EN LA INDUSTRIA .....	2
1.2.1. TIPOS DE CONTAMINACIÓN.....	3
1.2.2. TIPOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES .....	4
1.2.3. VERTIDOS INDUSTRIALES.....	5
1.2.3.1. Contaminantes en los vertidos .....	5
1.2.4. NORMATIVA .....	11
1.3. VERTIDOS INDUSTRIALES CON CONTENIDO ORGÁNICO.....	12
1.3.1. INDUSTRIAS CONTAMINANTES .....	12
1.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS.....	13
1.3.3. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES .....	15
2.- TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS .....	18
2.1. DEFINICIÓN Y TIPOS .....	18
2.1.1. TIPOS DE MEMBRANAS SEGÚN SU ESTRUCTURA FÍSICA.....	18
2.1.2. TIPOS DE MEMBRANAS ATENDIENDO A SU CONFIGURACIÓN ..	20
2.1.3. TIPOS DE MEMBRANAS ATENDIENDO A SU MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN .....	23
2.2 PROCESOS DE FILTRACIÓN POR MEMBRANAS .....	24
2.3.2. APLICACIONES .....	27
2.4. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO .....	28
2.5. CONSIDERACIONES DE DISEÑO .....	30
2.6. VENTAJAS Y DESVENTAJAS .....	31
2.7. PROCESOS COMERCIALES .....	32
3.- ADSORCIÓN EN CARBÓN ACTIVO .....	35
3.1. TEORÍA DE LA ADSORCIÓN.....	35
3.1.1. DEFINICIÓN Y TIPOS .....	35
3.1.2. EQUILIBRIOS DE ADSORCIÓN: ISOTERMAS.....	36
3.1.3. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN.....	39
3.2. ADSORBENTES .....	40
3.2.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS ADSORBENTES .....	40
3.2.2. TIPOS Y APLICACIONES .....	41
3.3. PROCESOS DE ADSORCIÓN .....	42
3.3.1. PROCESOS DISCONTINUOS: TANQUES DE CONTACTO .....	43
3.3.2. PROCESOS CONTINUOS .....	44
3.4 EL CARBÓN ACTIVO.....	47
3.4.1. MÉTODOS DE FABRICACIÓN .....	47
3.4.2. APLICACIONES .....	49
3.4.3. UTILIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVO .....	53
3.4.4. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN POR CARBÓN .....	55
3.4.5. REGENERACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVOS .....	55
3.4.6. VENTAJAS Y DESVENTAJAS .....	57
3.4.7. PROCESOS COMERCIALES.....	57
4.- STRIPPING POR VAPOR .....	58
4.1. DEFINICIÓN Y TIPOS .....	58
4.1.1. TIPOS DE STRIPPING .....	58

4.2. PROPIEDADES Y APLICACIONES .....	60
4.2.1. PROPIEDADES .....	60
4.2.2 APLICACIONES .....	61
4.3. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO: STRIPPING POR VAPOR .....	63
4.3.1. COLUMNAS DE STRIPPING .....	64
4.4. CONSIDERACIONES DE DISEÑO .....	66
4.5. VENTAJAS Y DESVENTAJAS .....	70
4.6. PROCESO COMERCIAL.....	70
5.- OXIDACIÓN AVANZADA .....	71
5.1. DEFINICIÓN Y TIPOS .....	71
5.2. PROPIEDADES Y APLICACIONES .....	71
5.2.1. PROPIEDADES .....	71
5.2.2. APLICACIONES .....	72
5.3. TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN AVANZADA NO FOTOQUÍMICAS .....	74
5.3.1. OZONO .....	74
5.3.1.1. Descripción del proceso.....	75
5.3.1.2. Consideraciones de diseño: .....	76
5.3.1.3. Ventajas y desventajas.....	77
5.3.1.4. Aplicaciones .....	78
5.3.2 CLORO.....	79
5.3.2.1. Descripción del proceso.....	79
5.3.2.2. Consideraciones de diseño.....	81
5.3.2.3. Ventajas y desventajas.....	81
5.3.2.4. Aplicaciones .....	82
5.3.3. DIÓXIDO DE CLORO .....	82
5.3.3.1. Descripción del proceso.....	82
5.3.3.2. Ventajas y desventajas.....	82
5.3.3.3. Aplicaciones .....	82
5.3.4. PERMANGANATO POTÁSICO .....	83
5.3.4.1. Descripción del proceso.....	83
5.3.4.2. Consideraciones de diseño.....	83
5.3.4.3. Ventajas .....	83
5.3.4.4. Aplicaciones .....	83
5.3.5. PERÓXIDO DE HIDRÓGENO .....	84
5.3.5.1. Descripción del proceso.....	84
5.3.5.2. Consideraciones de diseño.....	84
5.3.5.3. Aplicaciones .....	84
5.4. TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN AVANZADA FOTOQUÍMICA: FOTOOXIDACIÓN .....	85
5.4.1. FOTOLISIS .....	85
5.4.2. PROCESOS FOTOCATALÍTICOS .....	86
5.4.2.1. Descripción del proceso.....	86
5.4.2.2. Aplicaciones .....	87
5.4.2.4. Fotocatálisis heterogénea.....	89
5.5. VENTAJAS Y DESVENTAJAS .....	91
5.6. PROCESOS COMERCIALES.....	92
6.- FLUIDOS SUPERCRÍTICOS .....	95
6.1. DEFINICIÓN .....	95
6.2. PROPIEDADES Y APLICACIONES .....	97
6.2.1. PROPIEDADES .....	97

6.2.2. APLICACIONES .....	99
6.3. EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS .....	104
6.3.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO .....	104
6.3.2. CONSIDERACIONES DE DISEÑO .....	105
6.3.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS .....	106
6.4. OXIDACIÓN EN AGUA SUPERCRÍTICA .....	107
6.4.1. PROPIEDADES DEL AGUA SUPERCRÍTICA .....	107
6.4.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO .....	108
6.4.3. CONSIDERACIONES DE DISEÑO .....	111
6.4.4. APLICACIONES DEL PROCESO OASC .....	113
6.4.5. PROCESOS DE OXIDACIÓN EN AGUA SUPERCRÍTICA .....	115
7.- EJEMPLO APLICADO A UN VERTIDO INDUSTRIAL .....	118
7.1. PROBLEMÁTICA DE LAS AGUAS RESIDUALES EN LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA .....	118
7.2. ALTERNATIVAS .....	119
7.3. DISEÑO DE UNA PLANTA PARA LA DEPURACIÓN Y REUTILIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES .....	120
7.4. COSTES .....	123
8.- FUENTES DE INFORMACIÓN .....	124
8.1. LIBROS .....	124
8.2. REVISTAS CIENTÍFICAS .....	124
8.3. TESIS DOCTORALES .....	125
8.4. PÁGINAS WEB .....	125

# 1.- EL AGUA RESIDUAL EN LA INDUSTRIA

## 1.1. USO Y CONSUMO DEL AGUA EN LA INDUSTRIA

El agua es un recurso fundamental para la actividad industrial, su utilización ha variado a lo largo del tiempo, disminuyendo su aprovechamiento local o puntual como fuente de energía primaria (molinos y turbinas). Hoy en día, continúa siendo imprescindible para el desarrollo industrial, en cuyos procesos interviene como:

- Materia prima de un proceso (industria alimentaria, por ejemplo: bebidas carbónicas, cerveza,...).
- Disolvente, diluyente o medio de transporte de otras materias (por ejemplo: tratamiento de superficies, papeleras, textil,...).
- Medio de transporte térmico, adicionando calor (agua caliente, vapor) o retirándolo (agua de refrigeración, por ejemplo: refino de petróleo, química, transformados de caucho y plásticos).
- Sistema auxiliar (lavado, limpieza general, por ejemplo: en lácteos, cárnicas, química).

A diferencia de lo que ocurre en las aguas para uso doméstico, la calidad que se exige a las aguas para usos industriales suele ser menor (salvo en industrias específicas como la alimentaria, en las que son indispensables las aguas potables). Cada industria requiere, según las características de cada una, aguas apropiadas en caudal suficiente y de composición constante, con exigencias de calidad variable según el sector de que se trate.

El 59% del consumo total de agua en los países desarrollados se destina a uso industrial, el 30% a consumo agrícola y un 11% a gasto doméstico, según se constata en el primer informe de Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos del mundo, Agua para todos, agua para la vida (marzo 2003).

En 2025, el consumo de agua destinada a uso industrial alcanzará los 1.170 km<sup>3</sup> / año, cifra que en 1995 se situaba en 752 km<sup>3</sup>/ año.

Según el Libro Blanco del Agua, el consumo en España es de 35.000 Hm<sup>3</sup>/año. Sin embargo, su uso presenta particularidades respecto a la media mundial, ya que el 68% se destina a regadío, el 18% a abastecimiento de población e industria, y el 14% restante a sistemas de refrigeración de producción de energía.

El agua es tanto un derecho como una responsabilidad, y tiene valor económico.

Para evaluar los recursos hídricos que necesita una instalación industrial concreta y su caudal residual resultan útiles los datos sobre el gasto de agua en cada tipo de proceso. Conociendo la superficie de la planta y su número de empleados, es posible estimar dichas magnitudes, como se muestra en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Agua que consume la industria

Industria	m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> de planta	m <sup>3</sup> /día
Textil	3.2	0.5
Tintura textil	11.3	2.5
Química	9.2	20
Plásticos	2.4	5.7
Drogas	7.7	1.2
Detergentes/cosméticos	7.8	2
Pinturas/esmaltes	11.5	3.2
Derivados de petróleo	1.3	1.5
Curtido	8.4	2.8
Yesos	0.1	7.9
Altos hornos	0.1	2.5
Fundición de acero	5.8	1.4
Alimentación	13.5	7.9
Conservas de frutas	8.2	6.8
Productos lácteos	29.2	9.5
Azucareras	6.3	36.8
Aserraderos	7.3	44.1
Cartones	88.6	17.1
Cemento	2.6	7.3
Vidrio	2.1	0.5
Refinerías	1.8	14.5

## 1.2. CONTAMINACIÓN DEL AGUA EN LA INDUSTRIA

Cualquier cambio químico, físico o biológico respecto a un nivel base natural constituye un fenómeno de contaminación. En este sentido, la contaminación se considera como una consecuencia del progreso, especialmente del desarrollo industrial.

El sector productor no sólo es el que más gasta, también es el que más contamina. Más de un 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, mientras que en las naciones en vías de desarrollo un 70% de los residuos que se generan en las fábricas se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles.

Se podría decir, que la contaminación es un cierto grado de impurificación del agua que puede originar efectos adversos a la salud de un número representativo de personas durante períodos previsibles de tiempo y actúa sobre el medio ambiente acuático alterando el delicado equilibrio de los diversos ecosistemas.

También se denominan vertidos, aquellas aguas con un alto contenido en elementos contaminantes, que a su vez van a contaminar aquellos sistemas en los que son evacuadas, por ello son necesarios los sistemas de depuración antes de su evacuación, como medida importante para la conservación de dichos sistemas.

En España existen más de 300.000 vertidos a cauces superficiales, de los que la mayoría (el 80%, es decir, unos 240.000) tienen el carácter de vertidos indirectos: son realizados a través de azarbes, redes de colectores de recogida de aguas residuales o de aguas pluviales o por cualquier otro medio de desagüe que va a dar a un cauce, previo el necesario tratamiento depurador en las instalaciones municipales de saneamiento.

De los 60.000 vertidos directos existentes (emitidos directamente a un curso de aguas o a un canal de riego) unos 10.000 corresponden a vertidos municipales, alrededor de unos 40.000 a la ganadería estabulada o semiestabulada y unos 10.000 vertidos directos tienen el carácter de efluentes industriales.

ún el Instituto Nacional de Estadística (INE), en España el volumen de agua residual recogido en 2003 fue de 3.469 Hm<sup>3</sup>, de los que sólo se reutilizó un 4% (unos 170 Hm<sup>3</sup>).

### 1.2.1. TIPOS DE CONTAMINACIÓN

Se clasifican según el factor ecológico que altere, aunque suelen afectar a más de un factor:

- Contaminación física: Las sustancias que modifican factores físicos, pueden no ser tóxicas en sí mismas, pero modifican las características físicas del agua y afectan a la vida acuática.
  - Sólidos en suspensión, turbidez y color
  - Agentes tensoactivos
  - Temperatura
- Contaminación química: Algunos efluentes cambian la concentración de los componentes químicos naturales del agua causando niveles anormales de los mismos. Otros, generalmente de tipo industrial, introducen sustancias extrañas al medio ambiente acuático, muchos de los cuales pueden actuar en detrimento de los organismos acuáticos y de la calidad del agua en general. En este sentido es en el que puede hablarse propiamente de contaminación.
  - Salinidad
  - pH
  - Sustancias marcadamente tóxicas
  - Desoxigenación
- Contaminación por agentes bióticos: Son los efectos de la descarga de material biogénico, que cambia la disponibilidad de nutrientes del agua, y por tanto, el balance de especies que pueden subsistir. El aumento de materia orgánica origina el crecimiento de especies heterótrofas en el ecosistema, que a su vez provoca cambios en las cadenas alimentarias. Un aumento en la concentración de nutrientes provoca el desarrollo de organismos productores, lo que también modifica el equilibrio del ecosistema.

Cada tipo de actividad industrial, según el proceso, vierte un agua residual caracterizada por una contaminación tipo determinada. De modo general se conocen los parámetros característicos de cada una de ellas, pero es precisa su determinación detallada para valorar su tratamiento y posterior incidencia en el medio receptor.

Las industrias se clasifican en cinco grupos según sus vertidos:

- Industrias con efluentes principalmente orgánicos: Papeleras, azucareras, mataderos, curtidos, conserveras, lecherías y subproductos, fermentaciones, preparación de productos.
- Industrias con efluentes orgánicos e inorgánicos: Refinerías y Petroquímicas, coquerías, químicas y textiles.
- Industrias con efluentes principalmente inorgánicos: Químicas, limpieza y recubrimiento de metales, explotaciones mineras y salinas.
- Industrias con efluentes con materias en suspensión: Lavaderos de mineral y carbón, corte y pulido de mármol y otros minerales, laminación en caliente y colada continua.
- Industrias con efluentes de refrigeración: Centrales térmicas y centrales nucleares.

Es muy difícil establecer parámetros medios de concentraciones de agentes contaminantes en las distintas industrias, ya que, incluso en el mismo sector, existen diferencias entre dos instalaciones.

### **1.2.2. TIPOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES**

La ley define las aguas residuales industriales como todas las aguas residuales vertidas desde locales utilizados para cualquier actividad comercial o industrial, que no sean aguas residuales domésticas ni aguas de escorrentía pluvial (Real Decreto-ley 11/1995, por el que se establecen las Normas Aplicables al Tratamiento de las Aguas Residuales Urbanas).

Por lo tanto, son las que proceden de cualquier actividad industrial en cuyo proceso de producción, transformación o manipulación se utiliza el agua, incluyéndose los líquidos residuales, aguas de proceso y aguas de drenaje. Las aguas residuales industriales se dividen en:

1.- Aguas de refrigeración, indirecta.

2.- Líquidos residuales: Derivan directamente de la fabricación de todo tipo de productos. Consisten en disoluciones acuosas a distinta concentración de los productos empleados en el proceso productivo. Es imprescindible el tratamiento de esta agua previo a su vertido debido al poder contaminante que tienen.

3.- Aguas de proceso: Son aquellas empleadas como medio de transporte, lavado, refrigeración directa, etc. La contaminación de la misma proviene del contacto con los productos de fabricación o los líquidos residuales. Habitualmente la concentración por agentes contaminantes es diez veces inferior a los líquidos residuales, pero su caudal puede llegar a ser cincuenta veces superior.

Los efluentes pueden ser continuos ó intermitentes, éstos no deben olvidarse y pueden provenir de vertidos accidentales de productos, durante su manejo ó almacenamiento. Un ejemplo de vertido intermitente sería el procedente de campañas en la industria agroalimentaria).

Generalmente la producción es regular, produciendo flujos de contaminantes conocidos. Sin embargo para determinados sectores (química sintética, farmacéutica, etc.) es muy difícil analizar los efluentes ya que cambian constantemente.

Hay algunos efluentes que son separados de las corrientes específicas del proceso tal es el caso de:

- Baños de electroplatinado, sosa cáustica gastada, licores de amonio de plantas de carbón.
- Condensados de la producción de papel, líquidos madres de la industria alimentaria.
- Efluentes tóxicos y concentrados.

4.- Aguas de Drenaje: Proceden principalmente de las pluviales. Su contaminación, si existe es muy baja y procede de zonas de almacenaje de productos al aire libre, derrames de productos en viales y zonas a la intemperie, rodadas de vehículos, etc.

### **1.2.3. VERTIDOS INDUSTRIALES**

#### **1.2.3.1. Contaminantes en los vertidos**

Las sustancias contaminantes que pueden aparecer en un agua residual son muchas y diversas.

- Contaminantes orgánicos: Son compuestos cuya estructura química está compuesta fundamentalmente por carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Son los contaminantes mayoritarios en vertidos urbanos y en la industria agroalimentaria.

Los compuestos orgánicos que pueden aparecer en las aguas residuales son:

- Proteínas: proceden fundamentalmente de excretas humanas o de desechos de productos alimentarios. Son biodegradables, bastante inestables y responsables de malos olores.
- Carbohidratos: incluimos en este grupo azúcares, almidones y fibras celulósicas. Proceden, al igual que las proteínas, de excretas y desperdicios.

- Aceites y grasas: altamente estables, inmiscibles con el agua, proceden de desperdicios alimentarios en su mayoría, a excepción de los aceites minerales que proceden de otras actividades.
- Otros: incluiremos varios tipos de compuestos, como los tensoactivos, fenoles, organoclorados y organofosforados, etc. Su origen es muy variable y presentan elevada toxicidad.

- Contaminantes inorgánicos: Son de origen mineral y de naturaleza variada: sales, óxidos, ácidos y bases inorgánicos, metales, etc. Aparecen en cualquier tipo de agua residual, aunque son más abundantes en los vertidos generados por la industria.

Los componentes inorgánicos de las aguas residuales estarán en función del material contaminante así como de la propia naturaleza de la fuente contaminante.

- Arenas: Entendemos como tales una serie particular de tamaño apreciable y que en su mayoría son de naturaleza mineral, aunque pueden llevar adherida materia orgánica. Las arenas enturbian las masas de agua cuando están en movimiento, o bien forman depósitos de lodos si encuentran condiciones adecuadas para sedimentar.

- Grasas y aceites: Son todas aquellas sustancias de naturaleza lipídica, que al ser inmiscibles con el agua, van a permanecer en la superficie dando lugar a la aparición de natas y espumas. Estas natas y espumas entorpecen cualquier tipo de tratamiento físico o químico, por lo que deben eliminarse en los primeros pasos del tratamiento de un agua residual.

- Residuos con requerimiento de oxígeno: Son compuestos tanto orgánicos como inorgánicos que sufren fácilmente y de forma natural procesos de oxidación, que se van a llevar a cabo con un consumo de oxígenos del medio. Estas oxidaciones van a realizarse bien por vía química o bien por vía biológica.

- Nitrógeno y fósforo: Tienen un papel fundamental en el deterioro de las masas acuáticas. Su presencia en las aguas residuales es debida a los detergentes y fertilizantes, principalmente. El nitrógeno orgánico también es aportado a las aguas residuales a través de las excretas humanas.

- Agentes patógenos: Son organismos que pueden ir en mayor o menor cantidad en las aguas residuales y que son capaces de producir o transmitir enfermedades.

- Otros contaminantes específicos: Incluimos sustancias de naturaleza muy diversa que provienen de aportes muy concretos: metales pesados, fenoles, petróleo, pesticidas, etc.

En las Tabla 1.2 y 1.3 se muestra la clasificación, por sectores de actividad industrial, de los principales compuestos contaminantes en agua junto con el porcentaje de participación en las emisiones directas en la UE (se han omitido porcentajes inferiores al 10%).

Los contaminantes proceden de industrias muy variadas y por su naturaleza, concentración o caudal del efluente, hacen que esas aguas residuales demanden un tratamiento antes de su vertido o reutilización.

Tabla 1.2. Emisoras directas de contaminantes inorgánicos en agua clasificados por actividad.

Arsénico y sus compuestos	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (22%)</li> <li>-Industria química inorgánica de base o fertilizantes (20%)</li> <li>-Producción de cemento y materiales cerámicos (18%)</li> <li>-Plantas de procesado de residuos peligrosos (10%)</li> </ul>
Cadmio y sus compuestos	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (66%)</li> </ul>
Cromo y sus compuestos	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (87%)</li> </ul>
Cobre y sus compuestos	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (23%)</li> <li>-Industria química inorgánica de base o fertilizantes (18%)</li> <li>-Industria Química Orgánica de base (12%)</li> <li>-Plantas de combustión (12%)</li> </ul>
Cianuros	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (80%)</li> <li>-Industria Química Orgánica de base (10%)</li> </ul>
Plomo y sus compuestos	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (40%)</li> <li>-Industria química inorgánica de base o fertilizantes (15%)</li> <li>-Industria Química Orgánica de base (12%)</li> <li>-Refinerías de petróleo y gas (12%)</li> </ul>
Mercurio y sus compuestos	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Industria química inorgánica de base o fertilizantes (31%)</li> <li>-Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (18%)</li> <li>-Industria Química Orgánica de base (14%)</li> </ul>

Tabla 1.2. Continuación. Emisoras directas de contaminantes inorgánicos en agua clasificados por actividad.

Níquel y sus compuestos	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (44%)</li> <li>-Industria química inorgánica de base o fertilizantes (13%)</li> <li>-Industria Química Orgánica de base (13%)</li> </ul>
Compuestos orgánicos de estaño	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (86%)</li> </ul>
Fósforo	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Industria química inorgánica de base o fertilizantes (25%)</li> <li>-Industria Química Orgánica de base (22%)</li> <li>-Industria de la madera y papel (18%)</li> <li>-Industrias lácteas, mataderos y otras (13%)</li> </ul>
Zinc y sus compuestos	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (33%)</li> <li>-Industria Química Orgánica de base (23%)</li> <li>-Industria química inorgánica de base o fertilizantes (16%)</li> <li>-Industria de la madera y papel (11%)</li> </ul>
Fluoruros	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Industria química inorgánica de base o fertilizantes (54%)</li> <li>-Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (22%)</li> <li>-Industria Química Orgánica de base (17%)</li> </ul>
Cloruros	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Plantas de combustión (40%)</li> <li>-Industria química inorgánica de base o fertilizantes (30%)</li> <li>-Industria Química Orgánica de base (20%)</li> </ul>

Tabla 1.3. Emisoras directas de contaminantes orgánicos en agua clasificados por actividad.

Benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (BTEX)	-Industria Química Orgánica de base (56%) -Industrias del petróleo y del gas (17%) -Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (11%)
Cloroalcanos	-Industria química inorgánica de base o fertilizantes (100%)
Orgánicos halogenados (AOX)	-Instalaciones para la producción de pasta de papel (86%)
Compuestos organoestánnicos	-Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (86%) -Industria Química Orgánica de base (11%)
1,2,-Dicloroetano (DCE)	-Productos químicos orgánicos de base (63%) -Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (36%)
Diclorometano (DCM)	-Productos químicos orgánicos de base (48%) -Industria farmacéutica (30%)
Bromuro de difeniléter	-Instalaciones para pretratamiento de fibras o textiles (100%)
Dioxinas y furanos	-Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (41%) -Instalaciones de combustión (19%) -Productos químicos orgánicos de base (17%) -Instalaciones para eliminación de residuos peligrosos (15%)
Fenoles	-Productos químicos orgánicos de base (47%) -Refinerías de petróleo y de gas (23%) -Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (11%)
Hexaclorobenceno (HCB) Hexaclorobutadieno (HCBD) Hexaclorociclohexano (HCH)	-Productos químicos orgánicos de base (~90%)
Hidrocarburos aromáticos	-Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos (33%)

Tabla 1.3. Continuación. Emisoras directas de contaminantes orgánicos en agua clasificados por actividad.

Policíclicos (PAH)	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Refinerías de petróleo y de gas (27%)</li> <li>-Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (21%)</li> <li>-Productos químicos orgánicos de base (13%)</li> </ul>
Hidrofluorocarburos (HFC)	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (48%)</li> <li>-Productos químicos orgánicos de base (41%)</li> </ul>
Pentaclorofenol (PCP)	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (100%)</li> </ul>
Perfluorocarburos (PFC)	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (82%)</li> </ul>
Tetracloroetileno (PER)	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos (43%)</li> <li>-Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (26%)</li> <li>-Productos químicos orgánicos de base (12%)</li> <li>-Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (12%)</li> </ul>
Tetraclorometano (TCM)	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Productos químicos orgánicos de base (93%)</li> </ul>
Triclorobencenos (TCB)	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Productos químicos orgánicos de base (56%)</li> <li>-Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (44%)</li> </ul>
1,1,1-Tricloroetano (TCE)	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (100%)</li> </ul>
Tricloroetileno (TRI)	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (32%)</li> <li>-Productos químicos orgánicos de base (31%)</li> <li>-Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos (24%)</li> </ul>
Triclorometano (Cloroformo)	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Productos químicos orgánicos de base (43%)</li> <li>-Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (40%)</li> <li>-Industria farmacéutica (15%)</li> </ul>

Los vertidos industriales debido a su gran diversidad necesitan un estudio propio de cada industria y por lo tanto procesos de tratamiento diferenciados para cada una de ellas, algunos de ellos son objeto de regulación especial debido a su toxicidad o a sus efectos biológicos a largo plazo.

### **Contaminantes no biodegradables**

La biodegradabilidad de los materiales depende de su estructura física y química. Un contaminante no es biodegradable cuando el tiempo necesario para que los organismos lo descompongan es extremadamente largo, o supera la capacidad de los mismos para procesarlo.

La mayoría de los compuestos orgánicos creados por el ser humano no pueden ser degradados por los organismos descomponedores, dado que estos no tienen las enzimas que requieren para hacerlo. Estos compuestos se denominan no biodegradables o refractarios.

Los principales tipos de productos orgánicos refractarios son: los plásticos, los aceites, las grasas, los hidrocarburos, los fenoles y los clorofenoles.

Las grasas y los aceites que se usan como lubricantes de motores, al igual que los hidrocarburos que se usan como combustibles, son difíciles de metabolizar por las bacterias y forman películas sobre el agua y el suelo, que perjudican severamente a los seres vivos. Sus fuentes principales son los desechos industriales, los desechos vehiculares y los derrames accidentales.

Los fenoles y los clorofenoles son comunes en los desechos industriales. Al acumularse en el agua dañan su calidad, producen malos olores y la hacen impotable.

#### **1.2.4. NORMATIVA**

El control de la contaminación del agua producida por las actividades industriales comenzó con la aprobación por el Congreso de los Estados Unidos de la enmienda de 1972 a la “Federal Water Pollution Control Act”, que estableció un sistema nacional de descarga y eliminación de contaminantes. Las enmiendas de 1977 y 1987, conocidas como “Clean Water Act” y “Water Quality Act”, completan la regulación legal norteamericana.

La tendencia en Europa y, por tanto en España, especialmente tras la promulgación de la Ley 16/2002 de prevención y control integrado de la contaminación y la puesta en marcha del EPER-España, es reducir el vertido de algunos contaminantes específicos y emplear sistemas avanzados de tratamiento de aguas residuales “in situ”.

El Gobierno de Aragón ha asumido un compromiso importante para acometer las actuaciones que precisa la depuración de las aguas residuales del territorio aragonés, en cumplimiento de la Directiva 91/271/CEE, del Consejo, de 21 de mayo, sobre tratamiento de aguas residuales, modificada por la Directiva 98/15/CE, de 27 de febrero de 1998 y la Directiva 2000/60/CE, del Parlamento Europeo y Consejo, de 23 de

octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de la actuación en el ámbito de la política de agua.

En Aragón la normativa a seguir es:

- Ley 6/2001, de 25 de mayo, de ordenación y participación en la gestión del agua en Aragón.
- Decreto 38/2004, 24 de febrero, del Gobierno de Aragón, por el que se aprueba el reglamento de los vertidos de aguas residuales a las redes municipales de alcantarillado.
- Decreto 266/2001, de 6 de noviembre, del Gobierno de Aragón, por el que se aprueba el reglamento regulador del canon de saneamiento de la Comunidad Autónoma de Aragón.

Respecto al vertido de aguas residuales a las redes municipales de alcantarillado (Decreto 38/2004), si no existe ordenanza municipal que dicte otros términos:

- Si el vertido es clasificado como urbano, se pedirá autorización de vertido de aguas de naturaleza doméstica/urbana a la red municipal de alcantarillado del órgano competente municipal o comarcal correspondiente (artículo 8)
- Si la actividad realizada da lugar a un vertido de naturaleza industrial la solicitud para la autorización de vertido deberá contener, junto a los datos generales de identificación, una exposición detallada de las características del vertido (artículo 10).

En la ley que regula el vertido de aguas industriales a la red de saneamiento en la comunidad de Aragón (Ley 6/2001, de 25 de mayo) se establece también la necesidad de identificación de los vertidos y la definición de determinados parámetros de contaminación. Uno de estos parámetros es la ecotoxicidad (medida mediante un ensayo normalizado de bioluminiscencia) que permite detectar compuestos tóxicos para los que no existe una normativa específica, como podría ocurrir con los contaminantes emergentes.

Los usos industriales que consumen un volumen total anual de agua inferior a los 500 m<sup>3</sup> tendrán la consideración de usos domésticos a los efectos de este reglamento, siempre y cuando no se ocasione una contaminación de carácter especial, en los términos establecidos en el reglamento regulador del canon de saneamiento de la Comunidad Autónoma de Aragón.

### **1.3. VERTIDOS INDUSTRIALES CON CONTENIDO ORGÁNICO**

#### **1.3.1. INDUSTRIAS CONTAMINANTES**

Las principales industrias cuyos vertidos presentan un muy alto o alto contenido orgánico son:

- Industria papelera
- Azucareras
- Mataderos
- Curtidos
- Conserveras (vegetales, carnes, pescado,...)
- Lecherías y subproductos (leche en polvo, mantequilla, queso,...)
- Preparación de productos alimenticios (aceites y otros)
- Bebidas
- Lavanderías
- Refinerías y petroquímicas
- Coquerías
- Textiles
- Fabricación de productos químicos varios

### 1.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS

Para conocer la carga contaminante de los efluentes industriales es necesario recurrir al análisis físico-químico más ó menos exhaustivo, según los casos de los mismos. Los contaminantes en las aguas industriales son normalmente una mezcla compleja de compuestos orgánicos e inorgánicos. Normalmente no es ni práctico ni posible obtener un análisis completo de la mayoría de los efluentes industriales.

Por las razones anteriores se han desarrollado una serie de métodos empíricos para evaluación de la concentración de contaminantes en aguas, cuya aplicación no requiere un conocimiento completo de la composición química específica de las aguas residuales. Los métodos normalizados más importantes para análisis de aguas se dividen en:

- Determinación de parámetros físico-químicos: turbidez, color, olor, sólidos totales.
- Determinación de contaminantes inorgánicos específicos: metales, aniones.
- Determinación de contaminantes orgánicos: DQO, DBO, COT.
  - La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro que mide la cantidad de sustancias susceptibles de ser oxidadas por medios químicos que hay disueltas o en suspensión en las aguas. Se utiliza para medir el grado de contaminación y se expresa en miligramos de oxígeno diatómico por litro ( $\text{mgO}_2/\text{l}$ ).

$$DQO(\text{mg/l}) = 8000(V_I - V_0)T/V \quad [\text{ec.1.1.}]$$

Donde:

- $V_0$  es el volumen de sulfato de hierro y amonio necesario para la determinación (ml).

- $V_I$  es el volumen de sulfato de hierro y amonio necesarios para el ensayo en blanco (ml).
  - $T$  es el valor de la concentración de la solución de sulfato de hierro y amonio.
  - $V$  es el volumen de la muestra tomada para la determinación.
- La demanda biológica de oxígeno (DBO), es un parámetro que mide la cantidad de materia susceptible de ser consumida u oxidada por medios biológicos que contiene una muestra líquida. Se utiliza para medir el grado de contaminación, normalmente se mide transcurridos cinco días de reacción ( $DBO_5$ ), y se expresa en miligramos de oxígeno diatómico por litro ( $mgO_2/l$ ). El método de ensayo se basa en medir el oxígeno consumido por una población microbiana en condiciones en las que se ha inhibido los procesos fotosintéticos de producción de oxígeno que favorecen el desarrollo de los microorganismos.

$$DBO = F(T_0 - T_5) - (F-1)(D_0 - D_5) \quad [ec.1.2.]$$

Donde:

- $D_0$  = Contenido de oxígeno ( $mg/l$ ) del agua de dilución al principio del ensayo.
- $D_5$  = Contenido medio de oxígeno ( $mg/l$ ) del agua de dilución al cabo de 5 días de incubación.
- $T_0$  = Contenido de oxígeno ( $mg/l$ ) de una de las diluciones de la muestra al principio del ensayo.
- $T_5$  = Contenido de oxígeno ( $mg/l$ ) de una de las diluciones de la muestra al cabo de 5 días de incubación.
- $F$  = Factor de dilución.

Generalmente se considera que la DBO varía con el tiempo según una ecuación de primer orden, que puede escribirse:

$$DBOt = DBOu(1 - 10^{-kt}) \quad [ec.1.3.]$$

- $DBOt$  = DBO a  $t$  días
  - $DBOu$  = DBO última
  - $T$  = tiempo de incubación en días
  - $k$  = constante cinética
- Carbono Orgánico Total (TOC) es la cantidad de carbono unido a un compuesto orgánico y se usa frecuentemente como un indicador no específico de calidad del agua o del grado de limpieza de los equipos de fabricación de medicamentos. Se mide por la cantidad de dióxido de carbono que se genera al oxidar la materia orgánica en condiciones especiales.

COT (Carbono Orgánico Total) = CT (Carbono Total) – CIT (Carbono Inorgánico Total)

Para una materia orgánica completamente degradable, las relaciones son:

- DQO degradable/DBO<sub>u</sub> = 1,14. [ec.1.4.]
- DQO total/DBO<sub>u</sub> = 1,43. [ec.1.5.]
- DQO total/DBO<sub>5</sub> = 2,08. [ec.1.6.]

Si la relación DQO/DBO<sub>5</sub> es superior a 2,08, pueden darse dos posibilidades de forma independiente o conjunta.

- La fracción de DQO no degradable de esta agua es superior al 20%.
- La relación DBO<sub>u</sub>/DBO<sub>5</sub> no es 1,46 sino superior, debido a una cinética de degradación inferior.

### 1.3.3. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

El tratamiento de aguas residuales consiste en una serie de procesos físicos, químicos y biológicos a los que se someten los efluentes que tienen que garantizar la eliminación o recuperación del contaminante orgánico en el grado requerido por la legislación que regula el vertido del efluente o para garantizar las condiciones mínimas del proceso en el caso de reutilización o recirculación de la corriente para uso interno.

El nivel máximo admisible de contaminante puede conseguirse mediante la utilización de diversas técnicas tanto destructivas como no destructivas.

Los métodos de eliminación de contaminantes orgánicos en aguas residuales son:

- Métodos no destructivos:

Adsorción (carbón activo y otros adsorbentes)  
Desorción (Stripping)  
Extracción en fase líquida con disolventes  
Tecnología de membranas (Ultrafiltración, nanofiltración)

- Métodos destructivos:

Tratamiento biológico (aerobio y anaerobio)  
Oxidación química  
Oxidación húmeda catalítica y no catalítica  
Oxidación húmeda supercrítica  
Procesos avanzados de oxidación

En el contexto del tratamiento de contaminantes en aguas residuales industriales, la aplicación de una técnica no destructiva se entiende como una etapa previa de concentración antes de abordar su destrucción química.

En el caso concreto de la materia orgánica, su carácter oxidable, hace que la transformación en compuestos no tóxicos consista, en último extremo, aunque no necesariamente en la mineralización o conversión a dióxido de carbono y agua. En

muchos casos, el objetivo de los procesos de oxidación no es la mineralización completa, con conversión del carbono orgánico a dióxido de carbono, sino la transformación de los contaminantes en sustancias biodegradables que no originen problemas de inhibición de biomasa en tratamientos biológicos convencionales o que permitan la descarga sin originar problemas de ecotoxicidad.

La aplicación de un método u otro depende fundamentalmente de la concentración del contaminante y del caudal de efluente.

Como sistema de pretratamiento existe el desbaste, método económico y efectivo que elimina una porción considerable de la DBO. Se realiza normalmente mediante sistemas de rejillas o tamices, en vertidos industriales que tienen sólidos de tamaño variable en suspensión, como fabricas de conservas, fábricas de papel, mataderos, etc..

Los tratamientos secundarios fundamentalmente consisten en procesos biológicos empleados para degradar la materia orgánica biodegradable. Pueden agruparse en dos grandes grupos:

- Procesos aerobios. Se realizan mediante la acción de microorganismos aerobios o facultativos que, en presencia de oxígeno, son capaces de metabolizar la carga orgánica, sintetizando materia celular y oxidando el carbono a  $\text{CO}_2$ . Se emplea en aguas con una carga orgánica no muy elevada.
- Procesos anaerobios. Presentan un gran interés ya que además de su función intrínseca de eliminar la materia orgánica produce metano que es un gas con un importante potencial energético. Este proceso consiste en la degradación de la materia orgánica en ausencia de oxígeno y por medio de bacterias específicas, a productos gaseosos o biogás y otros productos normalmente inorgánicos y compuestos que son biodegradables. El biogás contiene un alto porcentaje de metano (50-70%). Se emplea para efluentes con alta carga orgánica (mataderos, cerveceras, etc.).

Determinadas técnicas, como algunos tratamientos de oxidación, son utilizables sólo cuando la concentración de compuestos orgánicos es elevada, mientras que otras, como la adsorción y los procesos de oxidación avanzada, son útiles en efluentes con baja concentración de contaminante.

En cuanto a los métodos destructivos de oxidación, éstos se clasifican en dos categorías: los métodos directos y avanzados. Los procedimientos directos se definen como aquellos que utilizan oxígeno como agente oxidante e incluyen la incineración, la oxidación húmeda (Wet Air Oxidation = WAO), la oxidación húmeda catalítica (Catalytic Wet Air Oxidation = CWAO) la supercrítica (Supercritical Wet Air Oxidation = SWAO) y la oxidación anódica (AO) o electroquímica.

El tratamiento de las aguas residuales es una práctica que, si bien se lleva realizando desde la antigüedad, hoy por hoy resulta algo fundamental para mantener nuestra calidad de vida. Son muchas las técnicas de tratamiento con larga tradición y, evidentemente, se ha mejorado mucho en el conocimiento y diseño de las mismas con el paso del tiempo.

A lo largo del proyecto se desarrollarán las principales técnicas para la eliminación de contaminantes orgánicos no biodegradables, algunas de las cuales pertenecen a los tratamientos convencionales y otras como la tecnología de membranas, la oxidación avanzada y el uso de fluidos supercríticos, forman parte de las denominadas tecnologías avanzadas, las cuales están en desarrollo, pero ya se utilizan en algunos procesos industriales.

## 2.- TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

### 2.1. DEFINICIÓN Y TIPOS

Las membranas son barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo su íntimo contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Este hecho permite la separación de las sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado.

Son capas de hojas muy delgadas microporosas sujetas a una estructura de soporte más gruesa y también porosa. Puede estar realizada de una matriz sólida o de un gel.

La tecnología de las membranas es uno de los métodos establecidos en la industria para la separación de contaminantes de aguas residuales.

Existen varios procesos de membrana de interés en la gestión de residuos peligrosos: elecrodiálisis, osmosis inversa, microfiltración, ultrafiltración y nanofiltración.

La microfiltración y la ultrafiltración, son sin duda, una de las mejores tecnologías disponibles para concentrar la materia orgánica en aguas residuales, por ello se desarrollarán en el siguiente proyecto.

Su rápida expansión, a partir de 1960, a escala industrial ha sido propiciada por dos hechos: la fabricación de membranas con capacidad para proporcionar elevados flujos de permeado y la fabricación de dispositivos compactos, baratos y fácilmente intercambiables donde disponer grandes superficies de membrana.

Existen diferentes tipos de membranas, que se pueden clasificar según distintos criterios como su estructura física, su configuración o su material de construcción.

#### 2.1.1. TIPOS DE MEMBRANAS SEGÚN SU ESTRUCTURA FÍSICA

Atendiendo a su estructura física se pueden clasificar en:

- **Membranas microporosas:**

Estructuras porosas con una estrecha distribución de tamaño de poros. Las membranas que se encuadran en este grupo tienen una distribución de diámetros de poro de 0.001mm – 10mm.

Los procesos de depuración de aguas que utilizan estas membranas, microfiltración y ultrafiltración, se basan en impedir por exclusión el paso a través de la membrana de aquellos contaminantes de mayor tamaño que el mayor diámetro de poro de la membrana, siendo parcialmente rechazadas aquellas sustancias cuyo tamaño está comprendido entre el mayor y el menor de los diámetros del poro.

En este tipo de membranas la fuerza impulsora responsable del flujo de permeado a través de la membrana es una diferencia de presión.

- Los filtros profundos actúan reteniendo en su interior, bien por adsorción en las paredes de los poros o por su captura en los estrechamientos de los canales de los poros, las sustancias contaminantes que se quieren excluir del agua. Son membranas isotrópicas (simétricas) y habitualmente se utilizan en la microfiltración.
- Los filtros tipo tamiz son membranas con una estrecha distribución de tamaños de poros. Capturan y acumulan en su superficie las sustancias contaminantes de mayor tamaño que los poros. Las sustancias de menor tamaño que pasan la membrana no son retenidas en su interior, sino que salen formando parte del permeado. Suelen ser membranas anisótropas (asimétricas) y se utilizan en ultrafiltración.

- **Membranas densas:**

Estructuras sin poros donde el paso de las sustancias a través de la membrana sigue un modelo de solución-difusión, en el que los componentes de la solución se disuelven en la membrana y posteriormente se difunden a través de ella.

La diferente solubilidad y difusividad de los componentes de la solución en la membrana permiten la separación de sustancia del tamaño de moléculas e iones. Debido a las fuertes presiones a las que tienen lugar estos procesos, las membranas son de tipo anisótropo. La ósmosis inversa y la nanofiltración son procesos que utilizan este tipo de membranas.

- **Membranas cargadas eléctricamente:**

Pueden ser porosas o densas, con restos aniónicos o catiónicos fijos en la estructura de la membrana. La separación es consecuencia de la carga de la membrana, siendo excluidos aquellos componentes cuya carga sea la misma que la de la membrana. La separación también depende de la carga y concentración de los iones de la solución; los iones monovalentes son excluidos menos eficazmente que los divalentes, así mismo, el proceso de separación es menos efectivo en soluciones de elevada fuerza iónica. Estas membranas se utilizan en los procesos de electrodialisis.

- **Membranas anisótropas:**

Las membranas anisótropas son estructuras laminares o tubulares donde el tamaño de poro, la porosidad o la composición de la membrana cambia a lo largo de su espesor.

Están constituidas por una delgada película (densa o con poros muy finos) soportada en otra más gruesa y porosa, de tal forma que la primera es la responsable del proceso de separación y la segunda aporta al sistema la suficiente resistencia mecánica para soportar las condiciones de trabajo. La película responsable del proceso de separación y la que aporta la resistencia mecánica pueden estar fabricadas con el mismo material

(membranas de Loeb-Sourirajan) o con materiales diferentes (membranas de tipo composite).

Debido a que la velocidad de paso de las sustancias a través de la membrana es inversamente proporcional a su espesor, las membranas deberán ser tan delgadas como sea posible. Mediante la fabricación de membranas anisótropas (asimétricas) es posible conseguir espesores de membranas inferiores a 20 mm, que son los espesores de las membranas convencionales (isótropas o simétricas).

## 2.1.2. TIPOS DE MEMBRANAS ATENDIENDO A SU CONFIGURACIÓN

En la industria, existen cuatro configuraciones de membranas, pueden fabricarse en forma de láminas planas, enrolladas en espiral, tubulares o del tipo denominado fibra hueca (*hollow fiber*).

- **Sistemas de membranas tubulares:**

Son usadas en el tratamiento de aguas residuales, recuperación de pinturas y clarificación de jugos.

La membrana está en el interior del tubo, cuyo diámetro va de 0.25 a 1 pulgada, se limpian fácilmente y tienen menor contaminación.

La ventaja principal es que sus orificios permiten manejar partículas muy grandes y efluentes con grandes concentraciones de partículas, además son las más baratas.

Los tubos porosos de soporte se fabrican de fibra de vidrio, y están constituidos por carcasa cilíndrica que contienen un número variable de membranas tubulares (Figura 2.1.).

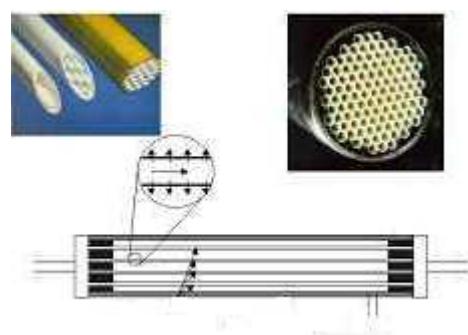


Figura 2.1. Sistema de membranas tubulares.

La alimentación se bombea por el interior de las membranas, produciéndose un flujo lateral de permeado a través de las paredes. La carcasa tiene los dispositivos adecuados para recoger los flujos de permeado y concentrado. Las membranas tubulares están

constituidas por un soporte poroso de papel o fibra de vidrio sobre el que se deposita la superficie filtrante. También se construyen en materiales cerámicos.

Los módulos tubulares suelen tener longitudes de 13 cm – 20 cm, con 4 – 6 membranas de 0.5 cm – 1 cm de diámetro, dispuestas en su interior.

La velocidad de circulación de la alimentación por el interior de las membranas es de 2 m/s – 6 m/s, lo que se traduce en pérdidas de carga de 14 – 21 kPa por módulo. El consumo de energía de las plantas que utilizan este tipo de módulos es del orden de 0.8 – 2.5 kWh/100 l. permeado.

- **Sistemas de membranas hollow-fiber:**

Estructuras semejantes a los intercambiadores de calor multitubulares, de 70 cm de longitud y 8 cm de diámetro donde se alojan 500 – 2000 membranas del tipo fibra hueca (Figura 2.2.). Básicamente existen dos configuraciones, atendiendo a que la alimentación circule por el interior o el exterior de las fibras. La caída de presión en este tipo de módulos es de 0.7 bar – 70 bar, según el tipo de aplicación.

Se utiliza en aplicaciones de purificación de aguas cuya concentración de sólidos es menor de 1%.

Los elementos de filtración consisten en fibras que pueden ser presurizadas en el interior. Son las más susceptibles de contaminarse, por ello deben retrolavarse periódicamente.



Figura 2.2. Sistema de membranas hollow fiber.

Debido al diámetro interior tan pequeño, las partículas grandes no pueden procesarse eficientemente. Se fabrican de polietersulfona.

- **Sistemas de membranas enrolladas en espiral:**

Son dos hojas de membrana separadas por un polímero de refuerzo, que soporta las altas presiones de operación y provee de un canal de flujo por donde saldrá el agua clarificada.

El material de la membrana está pegado en espiral en un cartucho cilíndrico (Figura 2.3.). La envoltura de la membrana es sellada con adhesivo en tres lados para prevenir la

contaminación del agua limpia, el cuarto lado es pegado a un tubo de permeado que tiene perforaciones para que el agua producida pueda salir por un tubo central. Su diseño le permite operar con una gran variedad de materiales de proceso hasta caídas de presión de 3 bares y temperaturas de operación de 70° C.

Tiene dos desventajas: se debe reemplazar una vez se ha contaminado y tiene dificultad para manejar materiales viscosos.

Estos módulos suelen tener 20 cm de diámetro y 100 cm de largo con varias membranas enrolladas que proporcionan una superficie de membrana de 1 – 2 m<sup>2</sup>.



Figura 2.3. Membrana enrollada en espiral.

- **Sistemas de placa-bastidor:**

Utilizan hojas de membrana planas (Figura 2.4.) y ofrecen flexibilidad. Las unidades consisten en una serie de platos con membranas pegadas a ambos lados del plato, el cual tiene forma de disco. El número de platos limita el volumen de flujo que pueda manejar el sistema y la velocidad mínima requerida a través de cada superficie de membrana.



Figura 2.4. Sistema de membrana placa-bastidor.

La alimentación, impulsada por una bomba, circula por los espacios placa-membrana, concentrándose en contaminantes conforme tiene lugar el flujo de permeado a través de las paredes de las membranas.

En estos sistemas el ensuciamiento de la superficie de la membrana se previene introduciendo energía mecánica para impedir que las partículas se adhieran a los poros (por ejemplo, introducir vibración en el sistema).

## 2.1.3. TIPOS DE MEMBRANAS ATENDIENDO A SU MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN

En los últimos tiempos ha habido avances tecnológicos en el desarrollo de nuevos materiales poliméricos y cerámicos para la fabricación de membranas que amplían el campo de estas técnicas.

Éstos nuevos materiales presentan unas membranas de alta selectividad y permeabilidad para solventes y mayor resistencia mecánica y química de las mismas.

Algunos de los materiales son:

- 1) Productos naturales modificados. Acetato de celulosa, acetobutirato de celulosa, nitrato de celulosa.
- 2) Productos poliméricos sintéticos. Poliamida, polisulfona, polímeros de vinilo, policarbonato, polietileno, polipropileno, poliolefinas.
- 3) Materiales inorgánicos. Vidrio poroso, óxido de grafito, ácido poliacrílico-óxido de circonio, óxido de aluminio, productos cerámicos.

Según la aplicación requerida, se utilizan unos materiales u otros y se pueden clasificar en membranas orgánicas e inorgánicas:

- **Membranas Orgánicas:**

Son las más antiguas, se fabrican con diversos polímeros (Tabla 2.1.), cuya elección se efectúa en función de las necesidades: tipo de reacciones químicas posibles, necesidad de homologación alimentaria, temperatura de trabajo,...

Todas estas membranas presentan elevadas permeabilidades, pero tiene una baja resistencia a la oxidación y a otros ataques químicos, con márgenes de trabajo estrechos en cuanto a temperatura, presión y pH, siendo además difíciles de limpiar.

Tabla 2.1. Distintos tipos de membranas orgánicas

Membranas hidrófobas	Membranas hidrofílicas
Politetrafluoroetileno (PTEF, Teflón)	Acetato de celulosa (CA)
Fluoruro de polivinilideno (PVDF)	Triacetato de celulosa (TCA)
Polipropileno (PP)	Nitrato de celulosa (CN)
Cloruro de polivinilo (PVC)	Polisulfona (PS)
	Polietersulfona (PES)
	Poliimida (PI)
	Polieterimida (PEI)
	Poliamida (PA)
	Poliacrilonitrilo (PAN)

- **Membranas Inorgánicas:**

Son membranas cerámicas, de óxidos metálicos o metálicas. Destacan:

- Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- Óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ )
- Óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )
- Fibra de vidrio
- Carbón microporoso

Son más resistentes física y químicamente y, al ser más inertes, no varían sus propiedades con el tiempo. Tiene una resistencia elevada en amplios intervalos de pH, T y P, siendo más fáciles de limpiar que las membranas orgánicas. También tienen menos problemas de adsorción, pero, como contrapartida, son más caras.

Se habla básicamente de las cerámicas (Figura 2.5.) ya que son las de mayor importancia. Éstas aportan ventajas en cuanto a resistencia química y operatividad (ausencia de hidrofobia o problemas de polarización) que las hacen especialmente atractivas para el trabajo con aguas residuales industriales.



Figura 2.5. Membrana cerámica

## 2.2 PROCESOS DE FILTRACIÓN POR MEMBRANAS

Los procesos de membrana no funcionan como un proceso convencional de filtración, donde las membranas se disponen en la línea de flujo del efluente que se desea tratar (alimentación), quedando las partículas contaminantes retenidas en el interior de las membranas y generándose una corriente depurada (permeado).

En los procesos de membrana para la eliminación de materia orgánica no biodegradable, se lleva a cabo un proceso de filtración tangencial, donde el efluente que se desea tratar se hace circular tangencialmente a la membrana. En la Tabla 2.2. se hace una comparación de las distintas características de los procesos de filtración en línea y filtración tangencial.

Tabla 2.2. Características de las operaciones que utilizan membranas microporosas.

Microfiltración en línea	Microfiltración tangencial
Bajos costes de capital	Altos costes de capital
Altos costes de operación	Bajos costes de operación
Operaciones simples	Operaciones complejas: se requieren ciclos de limpieza
De elección en el caso de efluentes con baja concentración de partículas	De elección en el caso de efluentes con alta concentración de partículas

Los contaminantes quedarán en la superficie de la membrana, siendo arrastrados por el flujo tangencial, evitándose el ensuciamiento de la membrana. Esta forma de operar genera a partir de la alimentación dos corrientes o flujos: concentrado, con una concentración de contaminantes mayor que en la alimentación, y permeado, con una concentración de contaminantes que hacen posible su vertido o reutilización.

Las tecnologías más utilizadas en el tratamiento de aguas residuales industriales se pueden agrupar atendiendo a la fuerza impulsora responsable del flujo de permeado.

<i>Tecnologías</i>	<i>Fuerza impulsora</i>
Microfiltración (MF)	diferencia de presión transmembrana
Ultrafiltración (UF)	diferencia de presión transmembrana
Ósmosis inversa (RO)	diferencia de presión transmembrana
Nanofiltración (NF)	diferencia de presión transmembrana
Electrodiálisis (ED)	diferencia de potencial eléctrico transmembrana

En la mayoría de las aplicaciones, la transferencia del soluto (o del solvente) se realiza mediante la aplicación directa en la solución, de corriente eléctrica (electrodiálisis) o de altas presiones (osmosis inversa y microfiltración).

En general la resistencia al flujo y la caída de presión depende del lado de la membrana que de al flujo del proceso. Al aplicar diferencias de presión moderadas se provoca que la membrana actúa como una malla. El tamaño físico de las moléculas de soluto o partículas determina si se permean o se quedan en el lado de la superficie como concentrado.

La naturaleza de la membrana modificará las velocidades de paso de los sustancias disueltas en el agua, a través de ella, consiguiendo de esta forma un flujo de permeado con una concentración de contaminantes que cumpla las normativas del uso que se le pretenda dar y, en el caso de la filtración tangencial, un flujo de retenido con una alta concentración de contaminantes que será necesario tratar antes de su vertido.

Dependiendo de la composición de la membrana y del tamaño del poro de su capa delgada, los procesos pueden diseñarse para separar moléculas o partículas de tamaños cada vez más pequeños, a un punto donde en esencia todos los sólidos sean rechazados.

Otro modo de entender como funciona una separación por membranas es relacionar los rangos de separación con el tipo de material retenido.

Las sustancias de mayor tamaño que los poros de la membrana son retenidas totalmente. Por ejemplo: La filtración convencional captura partículas suspendidas solo mayores de 1-10 micras. La microfiltración por membrana rechaza partículas 10 veces debajo de un micrómetro. La ultrafiltración rechaza macromoléculas como las proteínas. La nanofiltración rechaza sales divalentes, azúcares y ácidos disociados. La osmosis inversa rechaza sales monovalentes y ácidos no disociados.

Tabla 2.3. Correlación de propiedades de membranas con rangos de separación

	Osmosis inversa	Nanofiltración	Ultrafiltración	Microfiltración
<b>Membranas</b>	Asimétrica	Asimétrica	Asimétrica	Asimétrica Simétrica
<b>Grueso Capa superficial</b>	150 µm 1 µm	150 µm 1 µm	150 – 250 µm 1 µm	10 - 150 µm 1 µm
<b>Tamaño de poro</b>	0.002 µm	0.002 µm	0.05-0.2 µm	0.2-5 µm
<b>Rechazos</b>	HMWC* LMWC* Cloruro Sodio, glucosa Aminoácidos Proteínas	HMWC*, mono, di y oligo- sacáridos, aniones polivalentes	Macromoléculas* Proteínas, polisacáridos, virus	Partículas barro, bacterias
<b>Materiales de membranas</b>	CA* capa delgada	CA* capa delgada	Cerámica, PSO* CA*, PVDF*	Cerámica, PP* PSO*, PVDF*
<b>Módulo de membrana</b>	Tubular, spiral wound, plate and frame	Tubular, spiral wound, plate and frame	Tubular, hollow fiber, spiral wound, plate and frame	Tubular, hollow fiber, spiral wound, plate and frame
<b>Presión</b>	15-150 bars	5.35 bars	1-10 bars	2 bars

\*CA- acetato de celulosa; \* PSO- fluoruro de polivinil; \*PP- polipropileno; \*HMWC- compuestos de alto peso molecular; \*LMWC- compuestos de bajo peso molecular; \*Macromoléculas- 1 millón moles/g

## 2.3. PROPIEDADES Y APLICACIONES

### 2.3.1. PROPIEDADES

Todas las membranas deben tener una elevada selectividad y la mayor permeabilidad posible. Adicionalmente, la membrana debe tener un tamaño de poro uniforme, para que el margen del umbral de corte o cut-off (peso molecular de una molécula patrón a partir del cual se produce la retención) sea lo más estrecho posible.

Las membranas presentan una estructura que explica la característica de impermeabilidad para algunos compuestos junto con la permeabilidad del agua y la resistencia mecánica que deben soportar.

Constan siempre de al menos dos capas con funciones distintas: una capa activa muy fina (décimas de micra) en forma de película densa semipermeable y una capa más gruesa y menos densa, del mismo o distinto material (membranas compuestas), con resistencia hidráulica despreciable y que le aporta resistencia mecánica.

Al trabajar con aguas residuales y materia orgánica, hay situaciones en que la instalación deberá cumplir los siguientes requisitos:

- Ser resistente a los valores extremos de pH.
- Resistente a temperaturas elevadas.
- Resistente a los oxidantes (por ejemplo cloro).
- Evitar el ensuciamiento.

La diversidad en las calidades de las aguas residuales industriales lleva consigo problemas importantes de ensuciamiento de las membranas que en ocasiones se resuelven solamente con agresivos lavados químicos que permiten la continuidad del proceso en el tiempo. Por lo tanto es fundamental que los materiales de construcción de la membrana y de la planta resistan las condiciones a las que se le somete, aunque sea temporalmente.

### **2.3.2. APLICACIONES**

La aplicación de los procesos de membrana en la gestión de residuos peligrosos está generalmente limitada a tratamientos donde los materiales extremadamente tóxicos no pueden ser eliminados mediante tecnologías más rentables.

Industrialmente, las aplicaciones de dichos procesos van alcanzando todos los campos de separación, concentración, purificación y recuperación de sustancias, progresivamente.

En microfiltración, se separan las partículas en suspensión, las coloidales, las bacterias, levaduras, emulsiones y los virus de mayor tamaño, (en general partículas con peso molecular mayor de 500.000). El límite inferior es el tamaño de poro de las membranas comercialmente disponibles. Los solutos con moléculas de mayor tamaño que el límite superior no son separadas de la solución por microfiltración, pero si por los procesos de filtración convencionales.

Es de destacar la elevada calidad del efluente final en el que se reducen considerablemente todos los parámetros de carga orgánica, parte de los nutrientes y prácticamente todos los microorganismos. En la mayoría de aplicaciones el agua y el soluto concentrado son reutilizados.

La aplicación de esta técnica permite depurar entre otros los siguientes tipos de efluentes:

- Emulsiones de aceite/agua
  - Separación de taladrinas.
  - Reciclado de efluentes procedentes de baños de desengrase y/o fosfatado.
  - Recuperación de aguas procedentes de lavadores de piezas contaminadas con aceites u otros elementos.
- Pinturas y tintes hidrosolubles
  - Separación del agua en los efluentes producidos en las cubas de limpieza de la fabricación de pintura hidrosoluble.
  - Separación del agua y sólidos en los efluentes procedentes de la utilización de tintes hidrosolubles en la impresión de papel y cartón.
- Efluentes líquidos en general
  - Eliminación de sólidos y otros elementos contaminantes en cualquier efluente líquido.

Es una tecnología plenamente consolidada en industrias como la farmacéutica: esterilización del agua para fabricación de soluciones, industria de componentes electrónicos: eliminación de microcontaminantes de aguas de proceso, y alimentación: esterilización de vinos y jugos de frutas.

La ultrafiltración se aplica a separaciones de microsolutos como coloides y macromoléculas.

## **2.4. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO**

En este apartado se hablará indistintamente de la microfiltración y de la ultrafiltración, ya que la diferencia básica entre ambas es simplemente el tamaño del poro.

Este proceso consiste en el paso de las aguas a través de un módulo de membrana donde es mantenida una diferencia de presión a ambos lados de la misma.

La diferencia de presiones existente entre la zona de permeado y la zona de circulación calculadas como presiones medias, se define como presión transmembrana y en la práctica deberá disminuirse al máximo (aumentando la presión del permeado) mientras el caudal de permeado se mantenga dentro de los límites tolerables.

Los sistemas de alimentación generalmente se basan en bombas centrífugas que además, de proporcionar el flujo de entrada a la planta se ocupan de mantener la presión del proceso en el circuito de recirculación.

Se ha comprobado que la aplicación de una presión pulsante en el interior del circuito de recirculación, en determinadas circunstancias favorece un incremento de caudal de permeado.

En la filtración tangencial el flujo de permeado viene condicionado básicamente por la velocidad de circulación del agua residual a través de los canales de filtración que son de 5 ó 6 m/s en las membranas de cerámica. Ello conlleva una relación muy alta entre el caudal recirculado y el caudal de permeado<sup>1</sup> efectivo, lo cual se traduce en un consumo energético importante y una elevación de la temperatura de trabajo. No obstante tienen la ventaja de mantener en suspensión los sólidos que van quedando en el concentrado y los que se desprenden de la pared filtrante después de cada lavado en contracorriente.

En toda instalación de microfiltración se busca el máximo rendimiento global de producción de permeado. No obstante los parámetros de funcionamiento que pueden proporcionar un caudal máximo de permeado también pueden afectar negativamente a la continuidad del proceso; por ejemplo, un exceso de presión transmembrana aumenta puntualmente la producción de permeado pero favorece el ensuciamiento de las membranas.

En la recirculación, el caudal de permeado debe ser conseguido mediante la velocidad de flujo, a través del canal de recirculación. La presión interior mínima será la equivalente a la pérdida de carga de la propia membrana a la cual se añadirá una presión complementaria que favorecerá también el caudal de permeado, evitándose una presión excesiva a fin de evitar la colmatación. No obstante, dicha presión y el flujo de permeado crearán un ensuciamiento superficial de la membrana que podrá ser eliminado por un retrolavado periódico, el cual disminuirá su efectividad. A medida que transcurra el proceso y un mayor número de partículas obture los poros de la membrana, se requerirá un lavado químico.

El sistema de purga es necesario para mantener la estabilidad del sistema de filtración. La progresiva concentración de las aguas dentro del circuito de recirculación reduce la capacidad filtrante de las membranas hasta poder llegar a anularla completamente. El modo en que se efectuara la purga esta en relación al volumen de concentrado que se mantiene en el circuito de recirculación. Desde pequeñas cantidades de purga en períodos breves para pequeños volúmenes de concentrado, aumentando las purgas y alargando la periodicidad cuando los volúmenes de concentrado son mayores.

Los sistemas de retrolavado difieren según el tamaño de la planta. Se utilizan sistemas neumáticos en plantas pequeñas y sistema de bombeo en plantas de mayores dimensiones.

La temperatura que adquiere el concentrado durante la operación de filtración esta en función del rendimiento de la operación, o sea de la renovación de agua que se produce en el circuito.

Las membranas de microfiltración, generalmente, permiten el paso de las aguas y de la mayoría de las moléculas iónicas, que se mueven hacia el lado de menor presión, mientras que retienen las no iónicas. Debido a las bajas presiones osmóticas producidas

---

<sup>1</sup> Caudal de agua depurada

por el soluto de alto peso molecular, separado por las membranas, las diferencias de presión de operación son menores que las utilizadas en osmosis inversa, (véase Tabla 2.3).

Después de un número de horas de funcionamiento de la filtración, variable según las condiciones de trabajo, las membranas llegan a un grado de colmatación elevado y el caudal de permeado disminuye a valores inferiores a la producción mínima aceptable. El retrolavado ya no es suficiente para mantener el sistema en valores de caudal medio. Cuando esto ocurre, la filtración deberá ser detenida y se procederá a efectuar un lavado intenso de las membranas, que consiste en vaciar el circuito y cargarlo nuevamente con solución de reactivo en recirculación durante un tiempo que suele oscilar en una hora. El tipo de reactivo a utilizar varía en función de las aguas que se vienen filtrando, no obstante podemos indicar que los reactivos más comúnmente utilizados son de carácter:

- Ácido fuerte o ácido débil
- Alcalino fuerte
- Oxidante fuerte
- Desengrasante

La mezcla de componentes de estos productos está estudiada para conseguir la mayor efectividad según el tipo de ensuciamiento que se presenta en la membrana. No obstante el tratamiento de aguas residuales industriales lleva consigo una variabilidad tan grande en su composición que a menudo ello comporta la realización de un estudio de lavado químico a partir de la mezcla de diferentes reactivos con el fin de conseguir la mayor eficacia.

## 2.5. CONSIDERACIONES DE DISEÑO

En la microfiltración, debido a que el soluto es purgado (y acumulado) en la membrana, puede formarse una capa de gel en la segunda membrana. El flujo del solvente puede expresarse como:

$$J_w = \frac{(\Delta P - \Delta \pi)}{(R_g + R_m)} \quad [\text{ec.2.1.}]$$

Donde:

$J_w$  = Flujo de agua a través de la membrana ( $\text{g}^*\text{mol}/\text{cm}^2 * \text{seg}$ )  
 $\Delta P$ ,  $\Delta \pi$  tiene unidades de dinas/ $\text{cm}^2$

$R_g$  = Resistencia debida a la capa de gel ( $\text{g}^*\text{mol} / (\text{g}^*\text{mol} * \text{seg})$ )

$R_m$  = Resistencia de la membrana ( $\text{g}^*\text{mol} / (\text{g}^*\text{mol} * \text{seg})$ )

Normalmente, la presión osmótica puede ser despreciada, reduciéndose la ecuación:

$$J_w = \Delta P / (R_g + R_m) \quad [\text{ec.2.2.}]$$

Para soluciones diluidas de solutos grandes,  $R_g$ , tiende a ser mucho menor que  $R_m$ , y puede despreciarse. Sin embargo, cuando no es el caso, puede producirse la polarización de la concentración y  $R_g$  controlará.

La polarización de la concentración es un fenómeno que se produce en el proceso y que provoca la necesidad de un incremento de energía, sin una mejora apreciable del funcionamiento.

En la microfiltración, la polarización de la concentración se produce debido a la concentración de macrosolutos en la superficie de la membrana. Los macrosolutos tienen unos coeficientes de difusión muy bajos y, por lo tanto, su retrodifusión dentro de la masa del líquido es lenta. Eventualmente al desarrollarse una capa de gel en la parte de la alimentación de la membrana, el proceso es controlado por la transferencia de masa y no por la presión aplicada.

Los métodos de control de la polarización de la concentración incluyen la utilización de velocidades altas de flujo o flujo turbulento y temperaturas de alimentación más altas.

Por ejemplo, las membranas cerámicas requieren mayores velocidades de flujo y ello comporta una elevación de la temperatura en el circuito de recirculación, para lo cual la instalación debe estar preparada (Temperatura máxima de operación 90° C). Por otra parte la producción de permeado aumenta a medida que aumenta la temperatura y se convierte en un factor de interés para la filtración.

Para una separación efectiva, las moléculas de soluto deben ser al menos un orden de magnitud mayor que la molécula del solvente. Las membranas de micro son específicas en términos de corte de peso molecular (CPM), este valor representa el peso molecular que produce un 90 por 100 de soluto retenido por la membrana, debido a su tamaño, en una solución diluida. Sin embargo, el CPM es simplemente un valor teórico utilizado en el rango de las membranas.

Otras características de los solutos (por ejemplo, modelo y afinidad de las membranas) y las condiciones de operación (por ejemplo, que se forme o no la capa de gel en la superficie de la membrana o se produzca incrustación biológica) también juegan un papel en la capacidad de retención de la membrana.

Las incrustaciones biológicas de las membranas pueden ser reducidas mediante lavados periódicos con alcálisis y ácidos. Y para prevenirlas, la solución pasará a alta velocidad sobre la membrana, dando lugar a un bajo rendimiento de separación del soluto. Para mejorarlo, la alimentación se recicla a través de la unidad de microfiltración varias veces o se pasa por diversos módulos en serie.

## 2.6. VENTAJAS Y DESVENTAJAS

Las ventajas de la tecnología de membranas son:

- No hay adición de productos químicos. En consecuencia, no hay modificación de la naturaleza de los productos tratados, punto muy importante cuando la meta es la reutilización de productos.

- Las membranas pueden trabajar en continuo. A diferencia de los sistemas mecánicos de separación como la centrifugación, mallas o filtración tradicional.
- Son fácilmente escalables y combinables con otros procesos.
- La operación se da en condiciones moderadas que no dañan el producto.
- Uso de la energía como agente de separación en detrimento de agentes de separación másicos, lo que evita el cambio de fase (con el consiguiente ahorro energético).

Como inconvenientes:

- Existen deficiencias inherentes en el rango de la microfiltración. Por ejemplo, cuando se filtran partículas de 0,10 a 10 micras de diámetro, las partículas tienden a bloquear la superficie de la membrana, causando contaminación de los materiales de soporte y disminuyendo la eficiencia. En estas circunstancias será necesario un prefiltro.
- Precio.
- Colmatación.
- Las membranas están expuestas a incrustaciones biológicas y degradación, lo cual limitan su aplicabilidad en muchas situaciones de tratamiento de residuos.
- Corta vida de las membranas.
- Se obtiene baja selectividad.
- Procesos termodinámicamente ineficientes.
- Ruido generado por los equipos necesarios para conseguir altas presiones.
- Problemas de ensuciamiento de la membrana: necesidad de otras sustancias para llevar a cabo la limpieza, ajuste de pH, ciclos de parada para limpieza del equipo.

## 2.7. PROCESOS COMERCIALES

### LAVADO DE BIDONES

Este ejemplo corresponde a la primera instalación realizada por G.A.M.A. en 2005, estando actualmente en perfecto funcionamiento.

La empresa ubicada en Cataluña, es tratador de residuos, ya que centra su actividad en el lavado y recuperación de bidones plásticos. Al ser una empresa de este tipo no puede disponer de permiso de vertido de aguas residuales de proceso, por lo que estas son recicladas mediante la utilización de una instalación de microfiltración.

El caudal diario a tratar es de 20 m<sup>3</sup> de aguas fuertemente alcalinas, ya que los lavados se efectúan con soda cáustica y con alto contenido de materia orgánica, ya que la mayoría de los envases tratados contienen productos tales como:

- Aminas
- Resinas
- Polímeros
- Productos para la industria a del curtido

- productos para la industria textil
- jabones,...

Las DQO de entrada están en valores entre 250-500.000 mg/l.

Con una instalación de microfiltración de un tamaño de poro de  $0.14\mu$ , se consigue un permeado transparente con un valor de DQO de 5-8.000 mg/l.

El concentrado producido es del orden del 2,5%

### INDUSTRIA ALIMENTARIA

El siguiente ejemplo hace referencia a otra instalación realizada por GAMA, funcionando correctamente desde hace un año.

Ubicada también en Cataluña, se dedica al tratamiento de embutidos y carnes, con lo que las aguas residuales tienen un elevado contenido en materia orgánica ( $DBO_5$  entre 800 y 2500), materias en suspensión (entre 500 y 2500 mg/l), aceites y grasas y una DQO de entrada con valores entre 3000 y 4000 mg/l.

Teniendo en cuenta estos parámetros, se lleva a cabo la instalación de una planta de microfiltración tangencial automática, para tratar un caudal diario de  $6\ m^3$  con 19 membranas de cerámica y un tamaño de poro de 150 kD.

Las aguas a tratar se bombean a un caudal de unos  $95\ m^3/h$  a través del módulo de microfiltración donde entran en un circuito de recirculación. Las membranas filtran el agua dando un permeado y un efluente de aguas concentradas debido a la concentración que van adquiriendo las aguas en el circuito de recirculación.

Para retardar la colmatación de la membrana la planta posee un sistema de lavado en contracorriente automático. Cuando las membranas estén colmatadas se procederá a un lavado químico manual.

La combinación adecuada de las distintas etapas constituye un conjunto homogéneo que permite la obtención del caudal y la calidad deseada.

El permeado que se obtiene es claro con valores de DQO alrededor de 600 y 700 mg/l, y el concentrado producido es del orden del 3%.

En la tabla 2.4., se observa como tras la microfiltración se obtienen resultados inmejorables:

Tabla 2.4. Comparativa de resultados

	<b>Agua sin tratar</b>	<b>Agua tratada</b>
<b>DQO (mg/l)</b>	3000-4000	600-700
<b>Detergentes (mg/l)</b>	300-400	3.8
<b>Aceites y grasas (mg/l)</b>	1500-1600	14

Las aguas clarificadas son reutilizadas para nuevas limpiezas, y el único vertido obtenido es el concentrado que se habrá de eliminar vía un tratador de residuos.

La instalación de una planta de este tipo garantiza unos rendimientos más eficaces y unos menores costes de mantenimiento, así como la ventaja de no utilizar reactivos y poder reutilizar las aguas estériles en el proceso.

El sistema es totalmente automático y solo el sistema de lavado químico se lleva a cabo manualmente, debido a la necesidad de precaución al manipular ácidos y bases.



Figura 2.6. Sistema de filtración por membranas.

## 3.- ADSORCIÓN EN CARBÓN ACTIVO

### 3.1. TEORÍA DE LA ADSORCIÓN

#### 3.1.1. DEFINICIÓN Y TIPOS

Adsorción es un proceso de separación y concentración de uno o más componentes de un sistema sobre una superficie líquida o sólida. Este fenómeno tiene lugar cuando se coloca dicha superficie en contacto con una disolución.

Una capa de moléculas de soluto se acumula en la superficie del sólido debido al desequilibrio de las fuerzas superficiales. El sólido (por ejemplo carbón activo) se denomina adsorbente y el soluto a adsorber se denomina adsorbato.

La adsorción sobre sólidos puede clasificarse como adsorción física (fisisorción) o química (quimisorción). La línea de división entre ambas no siempre está clara.

1.- Según la fortaleza del enlace.

- A. Física: Las moléculas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas intermoleculares de Van der Waals relativamente débiles. Se produce cuando las fuerzas atractivas intermoleculares entre un sólido y un gas son mayores que las existentes entre moléculas del gas.
- A. Química: Se produce una reacción química en la superficie del sólido, y el gas se mantiene unido a la misma a través de enlaces químicos relativamente fuertes.

2.- Según la especificidad.

- A. Física: No es específica. Así nitrógeno se puede adsorber físicamente sobre cualquier superficie, siempre que la temperatura sea suficientemente baja.
- A. Química: Es específica y se presenta solo cuando hay tendencia a la formación de un compuesto entre el gas y el adsorbente. Así el nitrógeno se quimiadsorbe sobre el Fe, W, Ca y Ti, pero no sobre Ni, Zn, Ag...Es de particular importancia en la catálisis.

3.- Según el calor de adsorción.

- A. Física: Tienen calores de adsorción pequeños, de 1 a 10 kcal/mol (exotérmica), valores que son semejantes a los de condensación.
- A. Química: Presenta grandes calores de adsorción como en las reacciones químicas, del orden de 10 a 200 kcal/mol. Debido a este elevado calor de adsorción, la energía asociada con las moléculas químicamente es diferente de la asociada con las moléculas presentes en la corriente de gas. Por lo tanto la

energía de activación requerida para que reaccionen con otras especies será considerablemente menor, lo que es una explicación del efecto catalítico de las superficies sólidas.

4.- Según el número de capas.

- A. Física: Se forman multicapas. Cuando el gas se adsorbe sobre el sólido, primero se forma una capa completa, pero sigue habiendo interacciones entre la monocapa con las moléculas del gas, conduciendo a la formación de una segunda capa y así sucesivamente.
- A. Química: Se forma una monocapa de gas que cubre completamente la superficie, lo que hace imposible que pueda haber reacciones químicas entre el gas y el sólido.

5.- Según la influencia de la temperatura.

- A. Física: Solo se produce, de forma apreciable, a temperaturas inferiores o próximas al punto de ebullición del gas.
- A. Química: Se produce a altas temperaturas.

6.- Según la influencia de la presión.

- A. Física: Un aumento de la presión produce un aumento de la cantidad adsorbida.
- A. Química: Un aumento de la presión disminuye la cantidad adsorbida.

7.- Según la reversibilidad.

- A. Física: Es reversible. Por ejemplo, el carbón activo es regenerable debido a que se trata de adsorción física.
- A. Química: No es reversible, debido a que se produce ruptura y formación de enlaces.

### 3.1.2. EQUILIBRIOS DE ADSORCION: ISOTERMAS

El equilibrio de adsorción se establece después de un largo contacto del líquido con el adsorbente, y en general, puede ser representado por la ecuación 3.1.

$$X/M = f(C, T) \quad [\text{ec.3.1}]$$

Donde  $X/M$  es la cantidad de sustancia adsorbida por gramo de adsorbente,  $C$  es la concentración de soluto en la disolución, y  $T$  es la temperatura.

La adsorción constituye un verdadero equilibrio ya que para un adsorbente y soluto dados, el grado de adsorción a temperatura y concentración constante es perfectamente reproducible.

Estas medidas se realizan a temperatura constante y su representación gráfica se denomina isoterma de adsorción y representa la relación de equilibrio entre la concentración en la fase fluida y la concentración en las partículas del adsorbente a una temperatura determinada.

Las isotermas que son convexas hacia arriba (Figura 3.1.), se denominan favorables debido a que puede obtenerse una carga relativamente alta del sólido para una baja concentración de fluido. El caso límite de una isoterma muy favorable es la adsorción irreversible, donde la cantidad adsorbida es independiente de la disminución de la concentración hasta valores muy bajos.

Todos los sistemas presentan una disminución de la cantidad adsorbida al aumentar la temperatura y, por supuesto, el adsorbato puede desorberse aumentando la temperatura, aun para los casos denominados “irreversibles”. Sin embargo, la desorción requiere una temperatura mucho mas elevada cuando la adsorción es muy favorable o irreversible que cuando las isotermas responden a un modelo lineal.

Una isoterma que es cóncava hacia arriba recibe el nombre de desfavorable. Estas isotermas son raras, pero resultan interesantes para ayudar a comprender el proceso de regeneración. Si la isoterma de adsorción es favorable, la desorción tiene características similares a la adsorción con isoterma desfavorable.

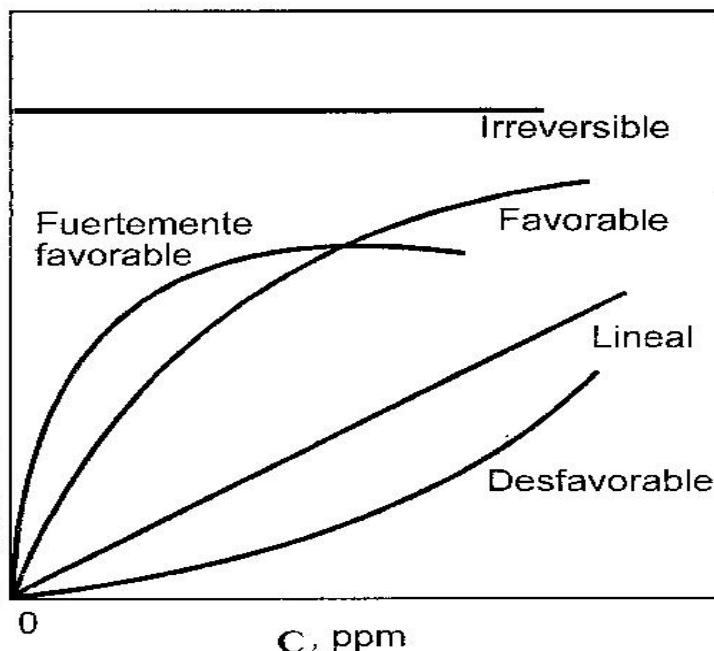


Figura 3.1. Isotermas de adsorción

Existen tres tipos de expresiones matemáticas usadas comúnmente para describir los equilibrios de adsorción de vapor: las isotermas de Langmuir, de Brunauer-Emmett-Teller y de Freundlich, aunque ninguna de ellas se puede aplicar de forma universal.

### **Isotera de adsorción de Langmuir**

Langmuir propuso un modelo sencillo para el comportamiento del fenómeno de adsorción, que en particular es muy útil para la quimiadsorción y que la condujo a establecer teóricamente, de forma muy elemental, una isotera de adsorción (Figura 3.1.) que ha resultado ser de extraordinaria importancia.

Langmuir hizo las siguientes suposiciones:

- El sólido posee una superficie uniforme.
- No hay interacción entre las distintas moléculas adsorbidas.
- Las moléculas adsorbidas se encuentran localizadas en posiciones específicas.
- Solo se adsorbe una monocapa.

Finalmente se ha demostrado que la mayoría de las suposiciones de Langmuir utilizadas son falsas. Las superficies de la mayoría de los sólidos no son uniformes, la velocidad de desorción depende de la posición de la molécula adsorbida. La fuerza entre moléculas adsorbidas adyacentes suele ser significativa. Las moléculas adsorbidas pueden moverse a lo largo de la superficie y esta movilidad, sobre todo para fisisorción aumenta con la temperatura.

La ecuación de Langmuir se muestra en la ecuación 3.2:

$$\frac{X}{M} = \frac{K b C_e}{1 + K C_e} \quad [\text{ec.3.2}]$$

Donde:

X = peso del soluto adsorbido (mg)

M = peso del adsorbente (g)

K = constante de equilibrio (cm<sup>3</sup> de adsorbente/mg de adsorbato)

C<sub>e</sub> = concentración de equilibrio del soluto en la disolución (mg/l)

b = constante que representa el cubrimiento en monocapa por unidad de peso de adsorbente (mg de adsorbato/g de adsorbente)

### **Isotera de BET**

La isotera de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisisorción sobre la inicial, motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a presiones altas. Si se admite la posibilidad de formación de multicapas, el crecimiento sería indefinido hasta producirse la condensación del gas. La isotera mas usada para analizar la adsorción en multicapas se debe a S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller (1938) denominada isotera BET. Para su deducción se parte de tres supuestos:

- Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes.
- La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

El objetivo es calcular la relación entre el número total de moléculas adsorbidas y el número total de centros de adsorción. A diferencia de la isoterma de Langmuir, ahora el número de moléculas adsorbidas no coincide con el de posiciones ocupadas, ya que puede haber posiciones con más de una molécula. El grado de recubrimiento ya no valdrá entre 0 y 1 sino entre 0 e infinito.

### **Isoterma de Freundlich**

Otra isoterma es la ecuación de Freundlich (ecuación 3.3) que es una relación empírica que frecuentemente da un modelo más satisfactorio para datos experimentales.

$$X/M = k C_e^{1/n} \quad [\text{ec.3.3}]$$

Donde  $X/M$  son los mg. de soluto adsorbido por gramo de adsorbente;  $C_e$  es la concentración de equilibrio de soluto en la solución;  $k, n$  son constantes.

### **3.1.3. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN**

Los factores a considerar en un proceso de adsorción son los siguientes:

- La superficie total del adsorbente: Cuanto mayor sea esta superficie, se dispone de mayor numero de fuerzas residuales no equilibradas para la adsorción.
  - Los adsorbentes naturales (arcillas, zeolitas,...) tienen pequeñas superficies:  $50-200 \text{ m}^2/\text{g}$ , por lo que su capacidad es pequeña.
  - Los adsorbentes industriales tienen una superficie mínima de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  y los carbones activos de buena calidad llegan hasta  $1000-1500 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Debido a que la adsorción es un fenómeno superficial, los buenos adsorbentes deben tener una estructura muy porosa para que exista una relación alta de área superficial a volumen.

El grado de adsorción puede incrementarse mediante activación de los adsorbentes, lo que conduce a un aumento de la superficie de adsorción.

- La concentración de la sustancia en solución: Aumenta si aumenta la concentración
- El compuesto adsorbido: Por otro lado también se ha observado que la retención será tanto más fácil cuanto mayor sea el volumen y peso de las moléculas o iones del adsorbato.

- Tiempo de contacto de las fases sólida y líquida: A mayor tiempo, más cerca está del valor de la concentración en equilibrio.
- Temperatura: La velocidad de adsorción aumenta con la temperatura. Sin embargo, puesto que la adsorción es un proceso exotérmico, la concentración del gas adsorbido decrece al aumentar la temperatura a una presión dada en el equilibrio.
- pH: Los iones  $H^+$  y  $OH^-$  se adsorben con relativa fuerza, como consecuencia la adsorción del resto de los iones estará condicionada por el pH. El valor de pH de máxima adsorción depende de muchas variables, así por ejemplo, en el carbón activo, si la temperatura de activación es entorno a 400° C se ve favorecido por pH básicos, si por el contrario es entorno a 1000° C, se ve favorecidos por pH ácidos.
- Influencia de otros solutos: Puede haber interferencias entre solutos, especialmente cuando sus afinidades son parecidas. La inhibición debida a los adsorbatos en competencia está relacionada con el tamaño de las moléculas que se adsorben, sus afinidades adsorptivas y sus concentraciones relativas.

Los datos pueden obtenerse en ensayos discontinuos de laboratorio, que pueden emplearse también para determinar los efectos del pH, de la temperatura y de otras variables sobre el proceso de adsorción.

## 3.2. ADSORBENTES

### 3.2.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS ADSORBENTES

Los adsorbentes son materiales naturales o sintéticos de estructura microcristalina, cuyas superficies porosas internas son accesibles para la combinación selectiva de sólidos y solutos.

Las características del adsorbente deben ser:

- Diámetro de partícula entre 50 micras y 20 mm., y generalmente con forma granular. Para hacer mayor la permeabilidad (mínima capacidad) se suele trabajar siempre con tamaños uniformes.
- Elevada área superficial por unidad de peso. Por ejemplo, el carbón vegetal tiene una superficie específica de  $10^5$ - $10^6$   $m^2/kg$ . Esta propiedad es particularmente importante en adsorción de gases, en la que se tienen en cuenta los poros internos de las partículas. La superficie específica aumentará al disminuir el tamaño de la partícula, aunque disminuye la porosidad. Una solución de compromiso es dar forma esférica a los gránulos pequeños.
- Cierta condición química específica. Por ejemplo, el carbón activo tienen afinidad por hidrocarburos, mientras que el sílica-gel adsorbe agua. Deberán

resistir a los adsorbatos y sus disoluciones, y a los agentes regenerantes, aun a las temperaturas a las que haya de practicarse la regeneración.

- Coste bajo, tanto de la materia prima como del proceso de fabricación.
- Fácil regeneración, por deserción, especialmente en el caso de los procesos continuos.

Deberán tener ciertas propiedades relativas a la ingeniería:

1. Así si se utiliza un lecho fijo, no debe ofrecer una pérdida de carga muy grande, ni deben ser arrastrados con facilidad.
2. Debe tener una adecuada consistencia para que no se reduzca su tamaño al ser manejado y para que no se rompa al soportar su propio peso. Debe ser indeformable y no hincharse con los líquidos con los que se vaya a emplear.
3. Si se va a sacar y meter con frecuencia de los recipientes que lo contienen debe fluir libremente.

### **3.2.2. TIPOS Y APLICACIONES**

Los adsorbentes más empleados son el gel de sílice, la alúmina, el carbón activo y determinadas resinas sintéticas.

- *Carbón activo*

En el tratamiento de aguas por adsorción es el más utilizado a gran escala debido a las elevadas superficies específicas ( $700-1500\text{ m}^2/\text{g}$ ) y el costo razonable. Posteriormente se desarrollará en el apartado 3.4.

- *Gel de sílice*

Se produce normalmente por neutralización de una disolución de silicato sódico mediante un ácido mineral diluido. El material obtenido se calienta a unos  $350^\circ\text{ C}$  y resulta un producto duro y vidrioso, muy poroso, se utiliza para secar líquidos y gases, así como para la recuperación de hidrocarburos. Las superficies específicas que se dan para este adsorbente son superiores a  $350\text{ m}^2/\text{g}$ .

- *Alúmina activada*

Es un adsorbente con buena resistencia mecánica y, por ello, muy adecuado para su utilización en lechos móviles. Se fabrica calentando los distintos hidratos de alúmina a velocidad controlada. La alúmina activada en la variedad de  $\gamma$ -alúmina se obtiene entre  $500^\circ$  y  $800^\circ\text{ C}$ , transformándose por encima de este punto en especies alotrópicas de menor superficie. El producto, amorfo y muy poroso, se utiliza para el secado de gases y líquidos, para eliminar el fluoruro y para la neutralización de aceites lubricantes.

- ***Tamices moleculares***

Proceden de productos naturales como las zeolitas, en las que los poros originan al formarse huecos en la red del cristal cuando se eliminan por calefacción las moléculas de agua. Están formados por estructuras tetraédricas de aluminosilicatos ( $\text{SiO}_2$ -  $\text{AlO}_4$ ). El entramado es muy regular, de forma tal que sólo pueden adsorberse aquellas moléculas con un tamaño suficientemente pequeño. Aunque esta capacidad de adsorción no puede relacionarse de forma significativa con un área, la comparación con otros adsorbentes puede establecerse tomando un área equivalente del orden de 800  $\text{m}^2/\text{g}$ . La ventaja de los tamices moleculares es que pueden fabricarse a la medida de las aplicaciones deseadas.

- ***Polímeros adsorbentes sintéticos***

Desde hace unos años, determinados polímeros adsorbentes sintéticos se presentan como una alternativa al carbón activo en el tratamiento de aguas residuales. Dichos adsorbentes se producen por polimerización en suspensión entre uno o varios monómeros, en presencia de un agente reticulante. La variedad de monómeros que pueden ser polimerizados y la posibilidad de obtener las propiedades deseadas variando las condiciones de la polimerización, da una idea de la multiplicidad de productos posibles.

Existen en el mercado diversos polímeros adsorbentes macro reticulares que pertenecen al grupo antes mencionado, y que ofrecen algunas ventajas frente al carbón activo:

- Matriz de estructura estable y duradera.
- Mayor facilidad de regeneración mediante disolventes apropiados, posteriormente recuperables.
- Posibilidad de disponer de productos de distinta polaridad, lo que se traduce en mayor selectividad en sus aplicaciones.

En los polímeros adsorbentes sintéticos, cada partícula de resina está formada por un aglomerado de microesferas, cuyos intersticios originan los poros interconectados. Por consiguiente, presentan una superficie interior muy uniforme y actúan principalmente por interacciones de tipo de las fuerzas de dispersión.

Esencialmente, las propiedades adsorbentes de los polímeros sintéticos pueden predecirse a partir de su estructura química y del parámetro de solubilidad teórico del adsorbente, así como de la solubilidad del adsorbato en un disolvente determinado.

### **3.3. PROCESOS DE ADSORCIÓN**

El proceso de adsorción se puede llevar a cabo de dos formas: forma continua o discontinua.

- De forma discontinua o por contacto. El adsorbente se añade a la disolución en forma pulverizada ( $<=200$  mallas), agitando y elevando la temperatura al grado

que interese y se separa luego el adsorbente del líquido por decantación, centrifugación, filtración, etc.

- De forma continua o por precolación a través de una columna. En este caso el adsorbente tiene forma granular (40 a 80 mallas), es más económica que la operación discontinua y ha encontrado más aplicaciones.

### 3.3.1. PROCESOS DISCONTINUOS: TANQUES DE CONTACTO

El líquido que se procesa se pone en contacto con el adsorbente en un tanque de agitación durante un tiempo determinado. Posteriormente se filtra el residuo, obteniéndose una disolución clara y una torta de filtrado con el soluto adsorbido en el adsorbente. Es necesaria una agitación, que puede ser mecánica o por burbujeo, que provoque una emulsión de los sólidos, para que estén en suspensión y favorecer la transferencia de materia. Para filtración se suele utilizar o filtro prensa o centrífugas, según si el proceso es continuo o discontinuo. Tiene la ventaja de que la adsorción es muy rápida, pero en cambio requiere un equipo de gran tamaño para separar el adsorbente.

Se debe utilizar la mayor temperatura posible durante el mezclado, puesto que la menor viscosidad del líquido facilita la difusión del soluto. La adsorción en el equilibrio disminuye con la temperatura, pero esta compensada con una mayor rapidez en la aproximación al equilibrio.

La torta de filtración generalmente se lava para desplazar a la solución retenida dentro de los poros de la torta. Si el adsorbato es el producto deseado, puede desorberse con un disolvente distinto del que contenía la disolución original, en el que sea más soluble. Si el adsorbato es volátil puede resorberse haciendo que la presión parcial del adsorbato sobre el sólido se reduzca al pasar vapor o aire caliente a través del sólido (si el adsorbente es carbón activo se debe trabajar a temperaturas no muy elevadas para evitar la combustión al pasar oxígeno). En la mayoría de las operaciones de decoloración, el adsorbato no tiene valor y es difícil resorberlo. Entonces el adsorbente puede volverse a activar quemando el adsorbato y reactivándolo después. Al cabo de unas cuantas regeneraciones de este tipo, el adsorbente pierde su poder y en ese caso se desecha.

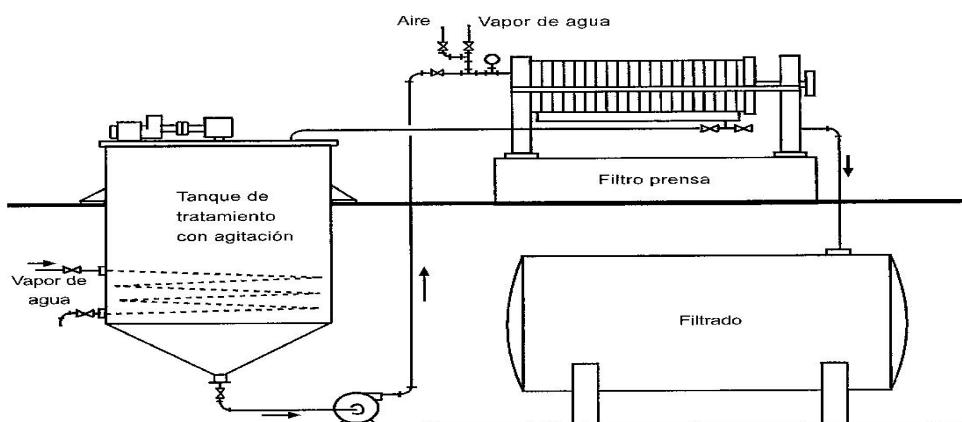


Figura 3.2. Tanque de contacto.

El parámetro de diseño en este tipo de operación es el tiempo de contacto, oscilando en torno a la media hora. Se emplean generalmente recipientes cilíndricos porque la agitación es más fácil al igual que la construcción de los mismos.

Las aplicaciones típicas son la recuperación de solutos valiosos de disoluciones diluidas, como la recuperación de yodo de salmueras y la eliminación de contaminantes de una solución, por ejemplo, la adsorción del color en el refino de azúcar.

### 3.3.2. PROCESOS CONTINUOS

En los procesos continuos son posibles varias alternativas:



(1) T. Primario      (F) Filtración      (D) Desinfección

(2) T. Secundario      (A) Adsorción con carbón

Figura 3.3. Situaciones posibles de la etapa de adsorción en un sistema integral.

#### 1.- Lecho móvil.

Se hace circular el sólido a través del lecho en contracorriente con el flujo del fluido. Las partículas sólidas descienden por gravedad, haciéndolas retornar después a la parte superior de la columna mediante un sistema de elevación con aire o de forma mecánica. La base del lecho puede ser un lecho fluidizado, lo que facilita la extracción del carbón.

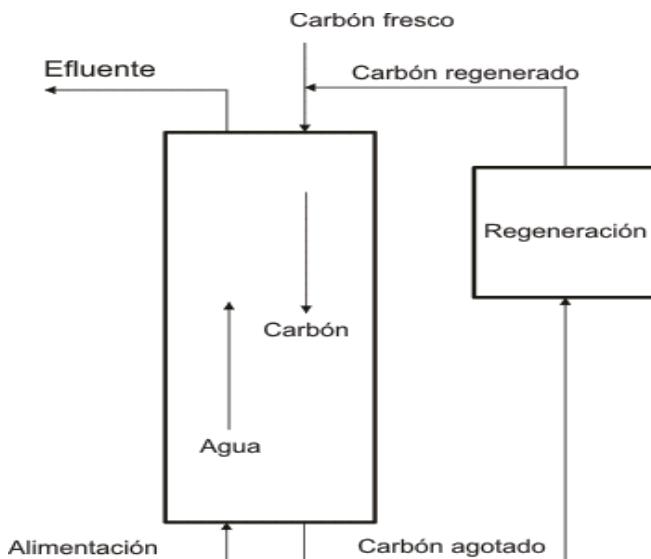


Figura 3.4. Lecho móvil (expandido). Flujo en contracorriente.

Un equipo de contacto que es útil para el contacto sólido-líquido es el equipo “Higgins”, (Figura 3.5.). Este aparato resuelve el importante problema de mantener el flujo uniforme y evitar caminos preferenciales y acanalamientos.

En el lecho superior se pone en contacto con el líquido que fluye en forma descendente, de modo que no se produce fluidización.

En el lecho inferior, el sólido se regenera mediante un líquido de elusión. Después de varios minutos el flujo del líquido se detiene, las válvulas se cambian y la bomba de pistón, hace que el líquido se mueva hidráulicamente en la dirección de las manecillas del reloj. Las válvulas se colocan en su posición inicial, completándose el ciclo.

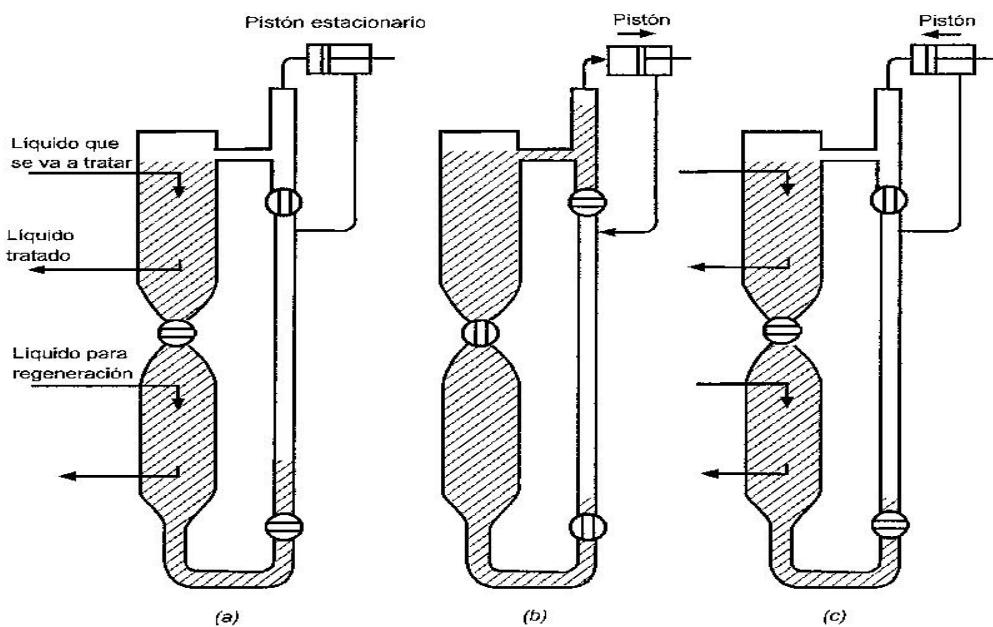


Figura 3.5. Equipo Higgins

## 2.- Lechos fijos.

Generalmente se emplean dos o tres columnas en serie (Figura 3.6.), lo que permite lavar bien la primera columna, sin que se pierda el interés del sistema de extracción metódica, y al mismo tiempo regenerar únicamente la fracción más saturada del carbón (primera columna).

Las partículas de adsorbente se colocan en un lecho de 0.3 a 1.2 m de espesor soportado sobre una matriz o placa perforada. El tamaño del lecho adsorbente está determinado por la velocidad de flujo de gas y por el tiempo de ciclo deseado. El área de la sección transversal se calcula generalmente de tal manera que se obtenga una velocidad superficial de 0.15 a 0.45 m/s, que de lugar a pérdidas de carga pequeñas. El espesor del lecho y la velocidad de flujo generalmente se seleccionan para proporcionar un ciclo de adsorción de 2 a 24 horas. Un lecho mayor daría elevadas pérdidas de carga.

Este proceso es el utilizado para separar contaminantes de aguas residuales mediante el uso de carbón activo. Tiene varios metros de diámetro y hasta 10 de altura, pudiendo operar varios lechos en paralelo.

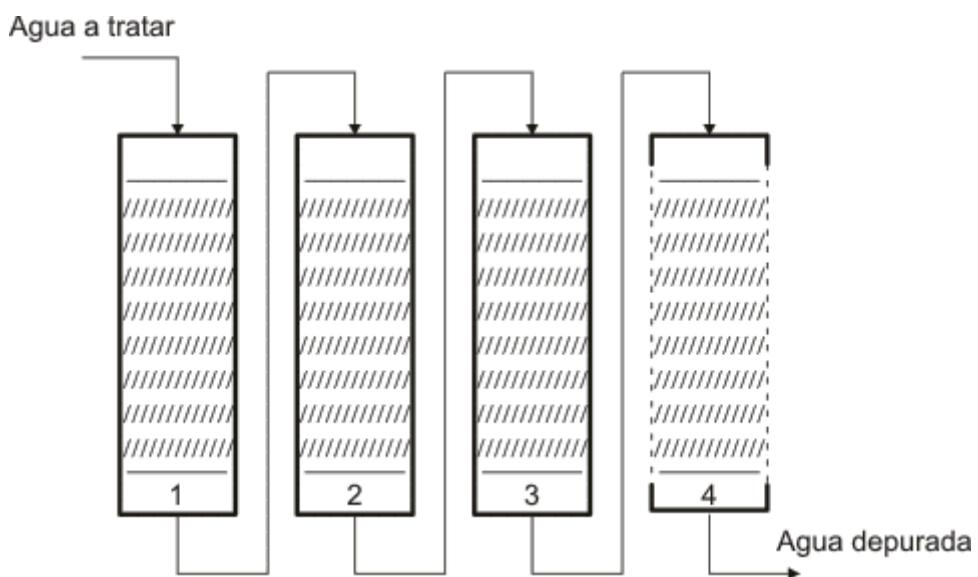


Figura 3.6. Lechos fijos en serie. Flujo descendente

La corriente del fluido debe atravesar los lechos en sentido vertical, hacia arriba o hacia abajo y nunca en sentido horizontal, debido a que si se produce un pequeño empaquetamiento del lecho, dejaría un volumen libre que en los lechos verticales no tiene mayor importancia, pero que en los horizontales determina la formación de un canal directo en la parte superior por el que pasaría la mayor parte del fluido sin entrar en contacto apreciable con el lecho adsorbente.

El carbón activo se dispone sobre una bandeja plisada. El agua contaminada entra por la parte superior de la columna, poniéndose en contacto con el carbón, y sale por la base a través de un sistema de desagüe inferior. Las aplicaciones comunes requieren sistemas de lavado de aire y retrolavado de carbón para evitar el aumento de pérdida de carga como consecuencia de la acumulación de partículas sólidas presentes en el influente.

Adicionalmente, el sistema tiene que permitir la eliminación de carbón gastado para su regeneración y para la adición de carbón nuevo.

Los lechos expandidos de flujo ascendente son utilizados cuando el influente sostiene cantidades significativas de materia suspendida.

El flujo descendente es preferible debido a que el flujo ascendente a velocidades elevadas puede dar lugar a la fluidización de las partículas, lo que provoca colisiones y formación de finos.

### **3.4 EL CARBÓN ACTIVO**

El carbón activo se puede considerar constituido por un aglomerado rígido de microcristales, cada uno de los cuales está formado por una pila de planos grafíticos. Cada átomo dentro de un determinado plano está unido a cuatro átomos de carbono adyacentes. Así, los átomos de carbono en los bordes de los planos presentan una alta actividad disponible. En estos poros, que consisten en una serie compleja de planos de base y bordes de microcristalitos, tiene lugar la adsorción. A medida que éstos se van llenando, se va alcanzando el equilibrio de adsorción y la calidad del efluente va disminuyendo.

El carbón activo tiene una gran variedad de tamaños de poros, que según la IUPAC, y basándose en el diámetro de los mismos, se pueden clasificar:

- Microporos de menos de 2 nm.
- Mesoporos entre 2 y 50 nm.
- Macroporos de más de 50 nm. (valores típicos son de 200 a 2000 nm.)

Los microporos tienen un tamaño adecuado para retener moléculas pequeñas, que aproximadamente corresponden a compuestos más volátiles que el agua, tales como olores, sabores y muchos solventes.

Los macroporos atrapan moléculas grandes, tales como las que dan color o sustancias húmicas (ácidos húmicos y fulvicos) que se generan al descomponerse la materia orgánica.

Los mesoporos son los apropiados para moléculas intermedias entre las anteriores.

Por lo tanto, la capacidad de un carbón activo para retener una sustancia determinada, no sólo está dada por su área superficial, sino por la proporción de poros cuyo tamaño es el adecuado: una a cinco veces el diámetro de la molécula de dicha sustancia.

#### **3.4.1. MÉTODOS DE FABRICACIÓN**

El carbón activo se fabrica a partir de diversas sustancias carbonosas de origen animal, vegetal o mineral. Frecuentemente, se emplean carbones grastos o bituminosos, coque de

petróleo, turba, madera, cáscara de nuez, coco o almendra, huesos, así como otros productos residuales de naturaleza lignocelulósica. Sin embargo, cada materia prima brindará características y calidades distintas al producto. La materia de partida es amorfá y la estructura porosa se produce durante la activación.

Las propiedades del carbón activo final, dependen tanto de la materia prima como del método de activación empleado. Por ejemplo, los carbones obtenidos a partir de la cáscara de coco tienen mayor densidad y presentan distribución de tamaño de poro más estrecha, lo que hace que estos carbones sean muy adecuados para la adsorción de moléculas pequeñas, como en las aplicaciones de purificación de gases, además es más duro por lo que es adecuado para carbón activo granular.

En cuanto al proceso de activación existen dos tecnologías básicas: activación térmica y deshidratación química.

### Activación térmica

El proceso se inicia con la carbonización de la materia orgánica (madera, bagazo de caña, etc.) la cual debe realizarse a una temperatura (600-800° C) en la que no se favorezca la grafitación. De esta forma se deshidrata y carboniza el material en ausencia de aire. En la carbonización se produce el desprendimiento de sustancias volátiles, desprendimiento de gases (CO<sub>2</sub> y CO) y líquidos acuosos. Si se parte de carbón mineral es obvio que no requiere la carbonización, ya que la naturaleza se encargó de realizarlo.

Sin embargo, en el caso de los carbones minerales suele ser necesario un lavado previo, para extraer contaminantes de azufre y metales pesados.

El carbón resultante se somete a temperaturas cercanas a 1000° C en una atmósfera inerte o reductora, usualmente saturada con vapor de agua (o CO<sub>2</sub>). En estas condiciones, y a lo largo de cierto tiempo, algunos átomos de carbón reaccionan y se gasifican en forma de CO<sub>2</sub>, y otros se recombinan y condensan en forma de placas grafíticas. Estas placas tienden a ser pequeñas o imperfectas y el tamaño y grado de imperfección depende de la materia prima.

El grado de activación (visto como área superficial) y el rendimiento dependen de las condiciones de operación del horno de activación: temperatura, tiempo de residencia, etc. El rendimiento típico es de 0.25-0.50 Kg. de carbón activo por Kg. de carbón alimentado. A mayor grado de activación, generalmente corresponde un mayor rendimiento.

Sin embargo, existe un punto de máxima activación, más allá del cual sólo aumenta las pérdidas de carbón.

Existen distintos tipos de hornos de activación, entre los cuales está el rotatorio de calentamiento directo, el vertical de hogares múltiples y el de lecho fluidizado.

El carbón activado sale del horno al rojo vivo por lo que no se puede sacar directamente a la atmósfera, ya que se produciría su combustión, por lo que antes hay que enfriarlo normalmente en agua.

Posteriormente se muele y criba para brindar al producto el rango buscado de tamaños de partícula.

### Activación química

Este método sólo puede aplicarse a ciertos materiales orgánicos relativamente blandos y que están formados por moléculas de celulosa, como es el caso de la madera.

La primera etapa consiste en deshidratar la materia prima mediante la acción de un reactivo químico como,  $H_3PO_4$ ,  $Cl_2Zn$  o  $KOH$  (100-200° C durante 1 hora). Posteriormente se carboniza el material deshidratado a bajas temperaturas (500-600° C, durante 1 hora), obteniéndose automáticamente la estructura porosa.

El producto resultante se lava con objeto de limpiarlo en lo posible del químico utilizado, así como para recuperar y reutilizar este último.

En Tabla 3.1, se muestran las principales materias primas y tecnologías de activación utilizadas en la producción de carbones activos, así como la dureza y el radio medio de poro de los productos obtenidos.

Tabla 3.1. Principales materias primas y tecnologías de activación.

Materia prima	Activación	Dureza	Radio medio de poro (nm)	Tipo de poro
Madera de pino	Química	30-50	10-200	Meso y macro poros
Carbón mineral lignítico	Térmica	40-60	3.3	Mesoporos
Carbón mineral bituminoso	Térmica	70-80	1.4	Microporos
Concha de coco	Térmica	90-99	0.8	Microporos

La dureza o resistencia a la abrasión es una propiedad muy importante en los carbones activos que se van a utilizar en forma de gránulos, ya que la falta de éste provoca erosión y ruptura durante el transporte y uso. Así, 100 indica el máximo de dureza.

El carbón de madera de pino tiene una dureza muy baja, por lo que se utiliza en polvo y el de coco se utiliza granular.

### **3.4.2. APLICACIONES**

Se emplea fundamentalmente para retener contaminantes de naturaleza orgánica, presentes en general en concentraciones bajas, lo que dificulta su eliminación por otros procedimientos. Cabe citar la eliminación de compuestos fenólicos, hidrocarburos aromáticos nitrados, derivados clorados, sustancias coloreadas, así como otras que comunican olor y sabor a las aguas. Posteriormente se hará una breve explicación de algunos de estos ejemplos:

- Control del sabor y olor:

Algunos sabores y olores son producidos por los constituyentes minerales del agua. Sin embargo, los sabores y olores que más se rechazan son los causados por la actividad biológica (importante en el caso de industrias alimentarias), aunque también tienen importancia otros deshechos industriales.

Tabla 3.2. Fuentes de sabores y olores. Tratamiento % de las plantas

Causa	% de los casos	Carbón	Cloración	Aeración
Algas	82	82	15.5	2.5
Vegetación de putrefacción	67	85	13.8	1.2
Deshechos industriales	38	61	35.7	3.3
Otros	23	85	13.2	1.8

Por lo común, estos efectos son estacionales. Son controlados mediante la adición de carbón activado en polvo, ya sea en el recipiente de coagulación o inmediatamente antes de los filtros.

- Remoción de materia orgánica:

No toda la materia orgánica es biodegradable, y el carbón tiene la capacidad de adsorber muchos de los materiales refractarios que no pueden ser digeridos económicoamente en un sistema biológico. El carbón activado en polvo es empleado en algunos sistemas de digestión biológica, de tal forma que concentra la fuente de alimento de manera que las colonias de bacterias pegadas a ella puedan convertir de manera más eficiente el alimento orgánico a biomasa o hasta CO<sub>2</sub>.

Es esencial que el sistema de carbón se diseñe para ser regenerado térmicamente. En tal sistema, el carbón puede recoger hasta 0.2-0.4 kg., de materia orgánica por cada kg., de su propio peso antes de requerir regeneración.

Si es alto el contenido en materia orgánica del agua (industrias alimentarias), y relativamente constante a través del año, resulta más económico instalar filtros de presión que contengan carbón granular o resina que aplicar continuamente las elevadas dosis de carbón en polvo necesarias para lograr iguales propósitos.

- Eliminación de cianuros:

En algunas líneas de vertido de las industrias galvánicas se producen cianuros que son venenos para muchos tipos de tratamientos de las aguas residuales. La alternativa es descomponerlos mediante cloro, de tal forma que cuanto mayor sea el exceso de cloro, tanto más segura y rápida es la destrucción de cianuros. El cloro residual se puede eliminar mediante carbón activo.

En aguas residuales se puede utilizar cuando el efluente no es biodegradable o contiene elementos tóxicos, orgánicos que impiden la puesta en práctica de técnicas biológicas. Se observa, por otra parte, que en este caso, mediante el empleo de carbón activo, puede efectuarse generalmente, una retención selectiva de los elementos tóxicos y, por consiguiente, obtener un efluente normalmente biodegradable.

Los carbones activos tienen aplicación en la eliminación de:

1. Tratamiento de afino de aguas potables o de aguas industriales de gran pureza.
2. Tratamiento terciario de aguas residuales o industriales. El carbón retiene los compuestos orgánicos disueltos resistentes al tratamiento biológico, con lo que se elimina cierta proporción de la DQO residual.
3. Tratamiento de aguas residuales industriales, cuando el efluente no es biodegradable o contiene elementos tóxicos orgánicos que impiden la puesta en práctica de técnicas biológicas.

A continuación se muestran unas tablas con los compuestos que tienen una muy alta, alta o moderada probabilidad de ser eliminados por el carbón activo.

Tabla 3.3. Compuestos con muy alta probabilidad de ser eliminados por el carbón activo

2,4-D	Deisopropiltatracina	Linuron
Alacloro	Desetilatracina	Malation
Aldrin	Demeton-O	MCPA
Antraceno	Di-n-butilftalato	Mecoprop
Atracina	1,2-Diclorobenceno	Metazaclor
Azinfos-etyl	1,3-Diclorobenceno	2-Metil bencenamina
Bentazona	1,4-Diclorobenceno	Metil naftaleno
Bifenil	2,4-Diclorocresol	2-Metilbutano
2,2-Bipiridina	2,5-Diclorofenol	Monuron
Bis(2-Etilhexil) Ftalato	3,6-Diclorofenol	Naftaleno
Bromacil	2,4-Diclorofenoxy	Nitrobenceno
Bromodiclorometano	Dieldrin	m-Nitrofenol
p-Bromofenol	Dietilftalato	o-Nitrofenol
Butilbenceno	2,4-Dinitrocresol	p-Nitrofenol
Hipoclorito de calcio	2,4-Dinitrotolueno	Ozono
Carbofurano	2,6-Dinitrotolueno	Paration
Cloro	Diuron	Pentaclorofenol
Dióxido de cloro	Endosulfan	Propacina
Clorobenceno	Endrin	Simacina
4-Cloro-2-nitrotolueno	Etilbenceno	Terbutrin
2-Clorofenol	Hezaclorobenceno	Tetracloroetileno
Clorotolueno	Hezaclorobutadieno	Triclopir
Criseno	Hexano	1,3,5-Trimetilbenceno
m-Cresol	Isodrin	m-Xileno
Cinacina	Isooctano	o-Xileno
Ciclohexano	Isoproturon	p-Xileno
DDT	Lindano	2,4-Xilenol

Tabla 3.4. Compuestos con alta probabilidad de ser eliminados por el carbón activo

Anilina	Dibromo-3-cloropropano	1-Pentanol
Benceno	Dibromoclorometano	Fenol
Alcohol bencílico	1,1-Dicloroetileno	Fenilalanina
Ácido benzoico	cis-1,2- Dicloroetileno	Ácido o-ftálico
Bis(2-cloroethyl) éter	trans-1,2- Dicloroetileno	Estireno
Bromodiclorometano	1,2-Dicloropropano	1,1,2,2-Tetracloroetano
Bromoformo	Etileno	Tolueno
Tetracloruro de carbono	Hidroquinona	1,1,1-Tricloroetano
1-Cloropropano	Metil Isobutil Ketona	Tricloroetileno
Clorotoluron	4-Metilbencenamina	Acetato de vinilo

Tabla 3.5. Compuestos con probabilidad moderada de ser eliminados por el carbón activo:

Ácido acético	Dimetoato	Metionina
Acrilamida	Etil acetato	Metil-tert-butil éter
Cloroetano	Etil éter	Meti etil ketona
Cloroformo	Freón 11	Piridina
1,1-Dicloroetano	Freón 113	1,1,2-Tricloroetano
1,2-Dicloroetano	Freón 12	Cloruro de vinilo
1,3-Dicloropropeno	Glifosato	
Dikegulac	Imazipur	

Tabla 3.6. Compuestos para cuya eliminación no es probable que el carbón activo sea efectivo. Sin embargo sí lo es en ciertos casos en los que el flujo o la concentración del compuesto son muy bajos:

Acetona	Cloruro de metileno
Acetonitrilo	1-Propanol
Acrilonitrilo	Propionitrilo
Dimetilformaldehido	Propileno
1,4-Dioxano	Tetrahidrofurano
Isopropil alcohol	Urea
Cloruro de metilo	

Como dentro del carbón activo hay distintos tipos, se muestra un resumen de las principales aplicaciones del mismo (Tabla 3.7) atendiendo a la materia prima de la que procede.

Tabla 3.7. Aplicaciones de distintos tipos de carbón

Materia prima	Aplicación	Observaciones
Madera de pino	Color, grasas, aceites y compuestos de alto peso molecular	Industrias textiles, alimentos y petróleo. Se aplica en polvo
Carbón mineral lignítico	Contaminantes diversos	Aguas municipales
Carbón mineral bituminoso	Contaminantes de peso molecular intermedio	Potabilización
Concha de coco	Olores, sabores y compuestos volátiles. Cloro y moléculas pequeñas	Potabilización Decoloración

### 3.4.3. UTILIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVO

El carbón activo se utiliza en forma de gránulos y de pastillas, o en polvo.

#### Carbón en polvo

El carbón en polvo se presenta en forma de partículas inferiores a 0.1 mm., siendo normales carbones en polvo con partículas comprendidas entre 10-15 micras, y generalmente se utiliza en combinación con los tratamientos de clarificación.

Injectado de forma continua en el agua con reactivos de floculación, se introduce en los flóculos y seguidamente se extrae del agua con ellos. Para esta extracción, se recomienda a veces recurrir a una filtración directa, si bien es preferible utilizar un decantador de recirculación de fangos (Turbocirculator) o, mejor aún, de lecho de fangos (Pulsator). Con estos aparatos se aumenta notablemente el tiempo de contacto entre el agua y el carbón y, por lo tanto, se consigue una mayor aproximación al equilibrio. (Se ha conseguido así, con un resultado idéntico, una economía de carbón del 15-40%, utilizando un Pulsator en lugar de un decantador estático).

Otra forma de aplicación es añadir carbón activo en polvo al efluente biológico. El carbón en este caso, es añadido al efluente en un tanque de contacto. Una vez transcurrido el tiempo deseado se deja que el carbón sedimente en el fondo del tanque y seguidamente se extrae del mismo agua tratada. Puesto que el carbón está pulverizado, puede necesitarse un coagulante para facilitar la eliminación de las partículas de carbón, o bien requerirse una filtración a través de filtros rápidos de arena.

El carbón en polvo puede utilizarse, igualmente, para afino de aguas industriales de elevada pureza (tratamiento de condensados, agua para aclarado en la industria electrónica,...).

-Ventajas:

- Los carbones activos en polvo, son aproximadamente, de dos a tres veces más económicos que los carbones en grano.

- Pueden dosificarse en exceso, en caso de puntas de contaminación.
- Para utilizarlo, solo se necesita realizar una inversión reducida, cuando el tratamiento lleva únicamente una etapa de floculación-decantación (basta prever un equipo de dosificación de carbón activo).
- Su cinética de adsorción es rápida, puesto que su superficie es directamente accesible.
- El carbón activo favorece la decantación, al espesar el flóculo.

-Inconvenientes:

- El carbón activo no puede regenerarse cuando se recupera en mezcla con fangos de hidróxidos, por lo que debe preverse la pérdida de este material, después de su utilización. Cuando sólo se utiliza carbón activo (en ausencia de coagulantes minerales) puede recurrirse a una de las recientes técnicas de regeneración en lechos fluidizados, que sin embargo, conducen a pérdidas muy elevadas.
- Resulta difícil eliminar las últimas trazas de impurezas, sin añadir un exceso de carbón activo.

Por lo tanto, el carbón en polvo se utiliza esencialmente en dosificaciones discontinuas o de pequeña importancia (inferiores a 25-50 g/m<sup>3</sup>, según los casos).

### Carbón en grano (CAG)

Cuando se tiene altas concentraciones de soluto, se trabaja en operación continua, que se lleva a cabo en columnas conteniendo carbón granulado de 0.2 a 1.7 mm.

Es más económica que la operación discontinua y ha encontrado mayores aplicaciones.

En este caso el carbón se regenera en el mismo lugar que se usa y el agua tiene que estar libre de materia en suspensión, para evitar atascos en el lecho granular. Un límite de carga comúnmente usado para sólidos suspendidos totales es de 50 mg/l. El aceite y la grasa también pueden perjudicar el rendimiento de CAG al revestir las partículas de carbón, o que inhibe el proceso de adsorción. Se admite como límite normalmente 10 mg/l.

La adsorción en CAG es una tecnología ampliamente usada para tratar aguas residuales. Usualmente, la DQO puede reducirse a menos de 10 mg/l y la DBO a menos de 2 mg/l. La eficiencia de la remoción está en un rango de 30 a 90 %.

### 3.4.4. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN POR CARBÓN

Tabla 3.8. Factores que afectan a la adsorción por carbón.

Factor	Efecto
Solubilidad	Compuestos menos solubles son adsorbidos más fácilmente que compuestos más solubles
Estructura molecular	Cadenas orgánicas ramificadas son más fácilmente adsorbidas que cadenas orgánicas lineales
Peso molecular	Las moléculas grandes son, adsorbidas más fácilmente que las moléculas pequeñas.
Polaridad	Orgánicos menos polares (o débilmente ionizados) son más fácilmente adsorbidos que orgánicos polares (o fuertemente ionizados)
Saturación de hidrocarbonos	Cadenas dobles o triples orgánicas de carbono (insaturadas) son adsorbidas más fácilmente que cadenas orgánicas simples de carbono (saturadas)

### 3.4.5. REGENERACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVOS

El carbón activo (lo mismo que los adsorbentes artificiales) es un producto caro (1.5-3 euros/Kg.). En la mayoría de los casos resultaría prohibitivo sustituir el carbón saturado, por lo cual debe regenerarse. Por ello, la gran ventaja del carbón activo como adsorbente descansa en la posibilidad de reactivación (hasta 30 veces o más) sin pérdida apreciable de poder de adsorción.

Se han desarrollado tres métodos de regeneración:

**1.- Regeneración con vapor:** Este método se limita a la regeneración del carbón que sólo haya adsorbido algunos productos muy volátiles; sin embargo, la aplicación del vapor puede ser interesante para desobstruir la superficie de los granos y esterilizar el carbón.

**2.- Regeneración química:** Acción de un disolvente utilizado a una temperatura próxima a 100° C y pH elevado. La ventaja de este procedimiento, a igualdad de inversión, es que produce pérdidas mínimas de carbón activo (1%). Por el contrario, el empleo de reactivos químicos para la regeneración da lugar a la formación de efluentes en los que el disolvente debe recuperarse por destilación. Seguidamente, los contaminantes, a menos que puedan recuperarse, se eliminan por incineración.

**3.- Regeneración térmica:** Usualmente la reactivación se lleva a cabo calentando el carbón agotado hasta 930° C aproximadamente en atmósfera controlada, para que no se inflame el carbón. Esta operación puede realizarse en hornos de hogar múltiple, en

hornos rotativos, lechos fluidizados,... Los productos orgánicos adsorbidos se queman y el carbón activo se restaura básicamente hasta su capacidad inicial de adsorción. Presenta los inconvenientes de fuertes inversiones, ya que el horno debe ir provisto de dispositivos de control de atmósfera y de temperatura, de un sistema de deshidratación a la entrada y que, aproximadamente el 5-10% del carbón se pierde en cada caso por el horno y hay que remplazarlo por nuevo.

En la Figura 3.7., se presentan de forma simplificada los principales elementos de una instalación para la regeneración de carbón activo gastado. El sistema de transporte y regeneración se ocupa del movimiento del carbón hacia y desde el horno de regeneración, de la regeneración del carbón y de la introducción y transporte del carbón fresco nuevamente al sistema.

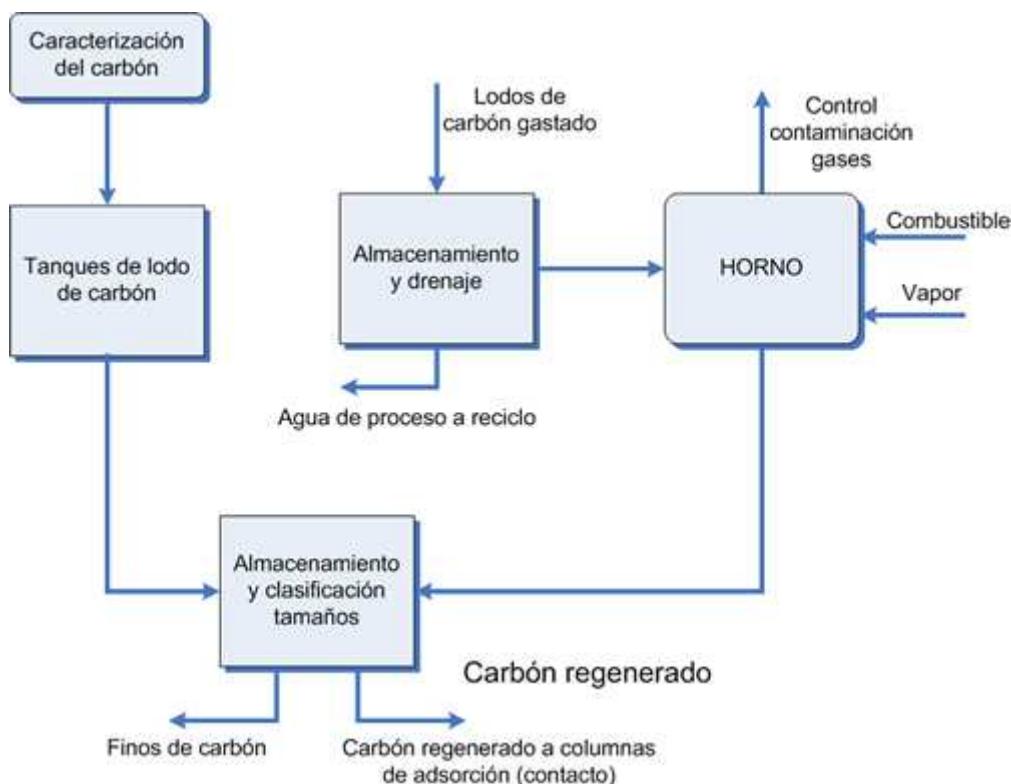


Figura 3.7. Diagrama de flujo para la regeneración de carbón activado

En muchos casos, el carbón activo en polvo agotado contiene cantidades importantes de materiales combustibles, debidos sobre todo al "lodo" formado durante el tratamiento de las aguas residuales. En este caso puede ser de interés la combustión de una parte de estas materias volátiles dentro del horno, reduciéndose así el consumo de energía de éste. Hay que controlar muy bien la cantidad de aire alimentado a la combustión, así como las pérdidas de carbón por oxidación.

### **3.4.6. VENTAJAS Y DESVENTAJAS**

Las ventajas de la adsorción como método de tratamiento de las aguas residuales son:

- Capacidad de trabajar eficazmente a concentraciones bajas de contaminante.
- Flexibilidad frente a variaciones de caudal y concentración.
- Moderadas necesidades de espacio.
- Facilidad de automatización.
- Posibilidad de regenerar el adsorbente.
- Posibilidad de recuperar sustancias retenidas cuando ello resulte de interés económico.

Como inconvenientes:

- Coste de operación, que suele ser comparativamente alto y, por esta razón, su empleo queda restringido, en general, a los casos de necesidad o a otros en que convenga reutilizar las aguas tratadas o, como se ha indicado, recuperar algún producto de las mismas.

### **3.4.7. PROCESOS COMERCIALES**

- Eliminación de fenol

En la empresa Chipman of Rhodio Inc., situada en Portland, Oregon se tratan el fenol y sus derivados, los cuales forman parte de diversos efluentes industriales, con carbón activo.

Dada su nocividad y elevada DBO dichos efluentes no pueden ser vertidos directamente.

La regeneración se efectúa con NaOH 1.5 N con el doble fin de recuperar el fenol como fenolato sódico y devolver al lecho de carbón su capacidad de adsorción primitiva.

Se utilizan lechos fijos de resina Lewatit MP 500 y como carbón activo acticarbono GAC 40.

La planta funciona en continuo.

## 4.- STRIPPING POR VAPOR

### 4.1. DEFINICIÓN Y TIPOS

El stripping, cuya traducción al castellano es desorción, es un proceso de transferencia de masa que aumenta la volatilización de los componentes del agua mediante el paso de un gas a través de la misma, mejorándose así la transferencia de compuestos orgánicos desde la fase líquida a la fase gaseosa.

Es el proceso inverso a la absorción, proceso que captura ciertos componentes de una corriente de gas por medio de un absorbente líquido.

El stripping aprovecha el aumento de la temperatura, para aumentar la presión parcial del vapor y por tanto la volatilidad de la sustancia a desorber.

El gas puede ser cualquiera, siendo los más comunes para el tratamiento de aguas, el vapor o el aire. La utilización de uno u otro viene condicionada por:

- La temperatura de trabajo del sistema (a presión atmosférica sólo puede trabajarse con vapor a temperaturas de 100 °C)
- El coste del aire caliente y/o vapor
- La gestión ulterior del gas y/o condensados.

Se desarrollará el stripping por vapor, método utilizado como tratamiento de las aguas residuales para eliminar compuestos volátiles y, en algunas ocasiones, semivolátiles.

#### 4.1.1. TIPOS DE STRIPPING

##### Stripping por aire

El proceso consiste en un flujo en contracorriente de agua y aire a través del material de empaquetamiento (Figura 4.1.). Este material proporciona un área superficial alta para la transferencia de los compuestos orgánicos volátiles (COV) desde la fase líquida a la del aire.

La corriente de agua contaminada es introducida por la parte superior del stripper y distribuida uniformemente sobre el material del relleno, mientras que el aire entra por la base de la columna.

Los materiales típicos de empaquetamiento consisten en estructuras de plástico, las cuales presentan una relación superficie / volumen alta y proporcionan la superficie de transferencia necesaria para permitir el movimiento de los componentes volátiles desde la corriente del líquido a la del aire.

La corriente de aire es evacuada de la columna por la parte superior y el agua por la parte inferior.

El stripping por aire puede llevarse a cabo utilizando torres empaquetadas, torres de bandeja, sistemas en spray, aireación difusa o aireación mecánica.

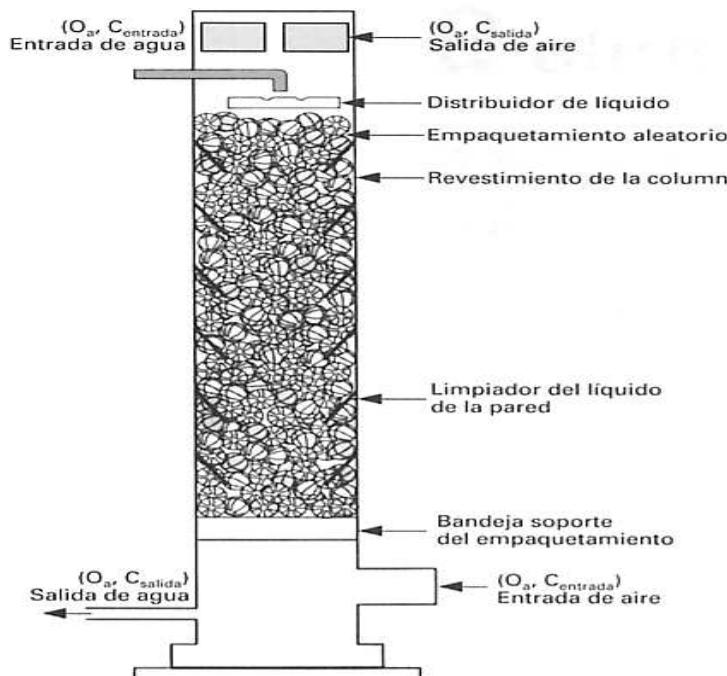


Figura 4.1. Stripping por aire

### Stripping por vapor

El stripping por vapor, al igual que el stripping por aire, está basado en la transferencia de compuestos orgánicos desde la fase líquida a la gaseosa, si bien presenta algunas diferencias funcionales.

El vapor de agua se utiliza directamente como medio de stripping fundamentalmente en dos situaciones:

- 1) Cuando el producto de fondo es agua.
- 2) Cuando los volátiles son inmiscibles con el agua.

Por ello, como se ha comentado, el stripping por vapor es el método utilizado en el tratamiento de las aguas residuales para la eliminación de los COV.

La vaporización adicional que se produce ocasiona una reducción en la temperatura, estando limitada por dos efectos:

El enfriamiento producido por el vapor y la vaporización adicional reducen la temperatura del líquido.

La pérdida de componentes volátiles del líquido disminuye su presión parcial en el vapor.

Para mejorar la estabilidad de un stripper con vapor de agua se incluye un sistema feedforward. Por medio de este sistema de control se modifica el caudal de vapor en función del caudal de alimentación para rechazar las perturbaciones producidas por este caudal. La función de tiempo tiene por objeto ajustar dinámicamente el comportamiento de la columna ante cambios en el caudal de alimentación.

Este método se desarrollará con mayor precisión en el apartado 4.3.



Figura 4.2. Columnas de stripping

## 4.2. PROPIEDADES Y APLICACIONES

### 4.2.1. PROPIEDADES

Básicamente, el stripping puede realizarse a temperatura y presión ambiente o a diferentes temperaturas y presiones.

- Modificación de la presión

El rendimiento del stripping se ve favorecido por la disminución de la presión, ya que a la misma presión del vapor de determinado compuesto, aumenta su presencia en la fase gas.

En general, el coste energético y de aparataje que supone trabajar a presiones reducidas no compensa los beneficios obtenidos. Hay excepciones, como por ejemplo, casos en los que existe vacío disponible, técnicas de descontaminación de suelos, cuando se trata simultáneamente gases del suelo aspirados y aguas subterráneas.

- Modificación de la temperatura

A temperatura ambiente, normalmente sólo se produce la desorción de compuestos bastante volátiles y a concentraciones reducidas (aproximadamente volatilidad mayor a la del naftaleno). Por ello, un aumento de la temperatura favorece la desorción de los compuestos (aumenta la presión de vapor y por tanto su pase a la fase gas).

La temperatura se modifica bien mediante la utilización de vapor en lugar de aire, o bien mediante la utilización de aire caliente. En este caso, el aire debe suministrarse saturado de humedad, para evitar la evaporación de agua y por tanto el enfriamiento del sistema.

- Caudal del gas.

Otro parámetro que favorece el stripping sería un aumento del caudal del gas. El caudal mínimo de aire para la desorción viene dado por la capacidad de retener dicho compuesto por el gas, hasta llegar a la situación de equilibrio. En caso de que se quisiera operar con dicho caudal mínimo, la superficie de transferencia debería ser infinita. Por tanto, los caudales habituales de trabajo son entre 10-20 veces mayores al caudal mínimo.

- Velocidad del gas ascendente por la columna

Existen tres velocidades que caracterizan la velocidad del gas ascendente en una columna:

-Punto de inundación: velocidad en la que el líquido ya no podría descender por la columna. El dimensionamiento se realiza normalmente para velocidades entre un 50-70% de este punto, incluso menor en el caso de problemas de formación de espumas.

-Punto de embalsamiento: el líquido comienza a embalsarse en el relleno. La pérdida de carga aumenta fuertemente.

-Velocidad del gas, u: en la que existe una interacción entre gas y líquido (la pérdida de carga del gas varía según el caudal del líquido).

- Pérdidas de carga del gas

Las pérdidas de carga del gas suelen ser pequeñas, y normalmente rondan valores entre 1-5 mbar/m.

#### 4.2.2 APLICACIONES

El stripping por aire es uno de los procesos que más comúnmente se utilizan en la depuración de aguas subterráneas contaminadas por COV, tales como solventes, las torres empaquetadas son las que se utilizan generalmente para dichas aplicaciones. El proceso es especialmente adecuado para bajas concentraciones (<200mg/l).

También se utiliza el stripping por aire para separar compuestos orgánicos halogenados en potabilización de aguas.

El stripping por aire caliente es un método para separar compuestos muy solubles, en los que el stripping por vapor no sea aplicable ya que dichos compuestos no pueden separarse de la fase acuosa una vez condensado el vapor. En este caso no se produce

una separación en dos fases, sino una fase más concentrada que se tendrá que tratar posteriormente. Aunque este tratamiento es correcto no es factible económico. El funcionamiento de un stripper por vapor presurizado es relativamente común en refinerías, donde el sulfhídrico y el amonio se eliminan de las aguas residuales mediante este tratamiento antes de su descarga en la planta de tratamiento biológico.

Un ejemplo de este método es el stripping del amoniaco que puede realizarse de varias maneras diferentes:

- Stripping con vapor y condensación (con agua de refrigeración o bomba de calor) de éste para formar un concentrado de 20-25% p.p.  $\text{NH}_3$ , utilizable para el tratamiento de gases en incineradoras de residuos o centrales térmicas.
- Stripping del amoniaco con aire caliente y absorción del gas del stripping en medio ácido, para formar sales como sulfato amónico o fosfato amónico. Utilización del sulfato amónico como abono agrícola.

El método más apropiado vendrá dado fundamentalmente por la concentración de amoníaco, el caudal de la instalación y la posibilidad de comercialización de las sales amónicas que se produzcan.

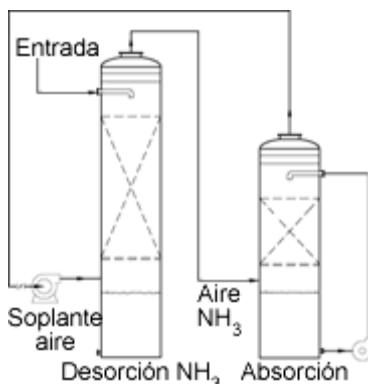


Figura 4.3. Esquema de un sistema de desorción o stripping de amonio combinado con absorción en medio ácido.

El stripping también se aplica con éxito como parte del tratamiento de purines, lixiviados de vertedero y efluentes residuales de urea. En el caso de los purines, es necesario eliminar la materia orgánica para obtener aguas o sales amoniacales de calidad, ya que las sustancias orgánicas volátiles presentes en los purines también son arrastradas durante la desorción del amoníaco.

#### 4.3. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO: STRIPPING POR VAPOR

El agua contaminada, la cual ha sido precalentada hasta una temperatura cercana a la ebullición mediante el intercambio de calor con el agua existente en la base de la columna de stripping, entra en la columna por el punto de alimentación y desciende a través de la sección de desorción de la columna (Figura 4.4.). El vapor asciende a contracorriente a través de la misma.

La columna opera a una temperatura ligeramente más baja que el punto de ebullición normal del agua, normalmente en el rango de 87 a 90° C. La diferencia de temperatura entre la parte superior y la base de la columna es pequeña, del orden de pocos grados.

Debido a las elevadas temperaturas en el interior de la columna, los compuestos orgánicos volátiles ejercen una presión de vapor más alta que en condiciones ambientales. Al volatilizarse los compuestos orgánicos en la columna, son transferidos desde la fase líquida a la fase gas. La concentración de compuestos orgánicos se incrementa en el vapor del stripping debido al ascenso del mismo a través de la columna.

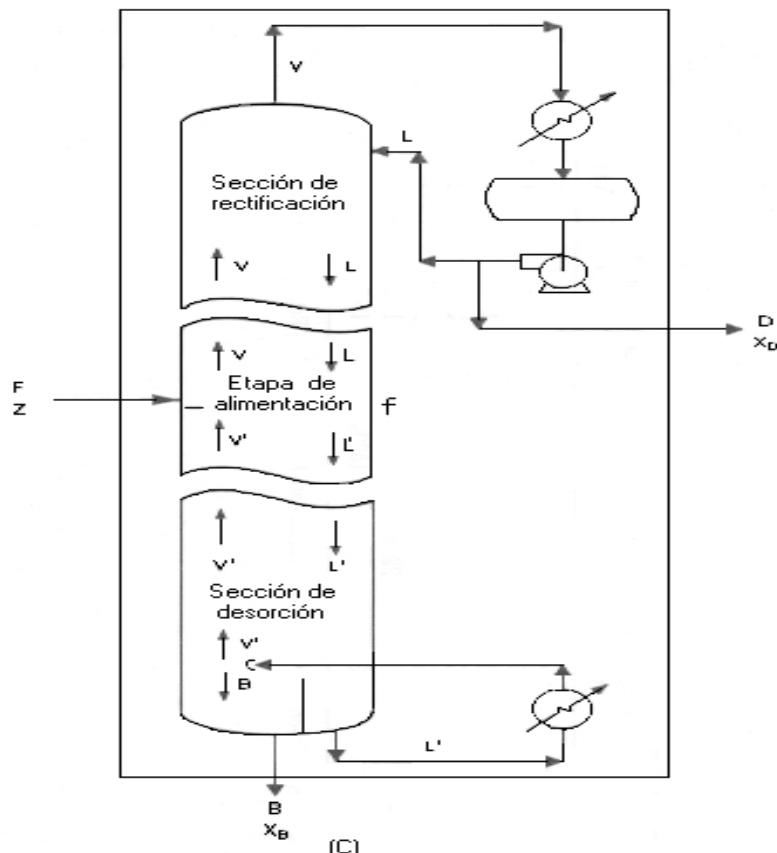


Figura 4.4. Columna de stripping (stripper)

El vapor sale por la parte superior de la columna donde experimenta el cambio a una fase líquida en el condensador<sup>2</sup> superior. En el decantador se separa la fase orgánica de la acuosa. Esta última es retornada a la cabeza de la columna descendiendo a través de ella. Debido a que la concentraron de COVs en la fase acuosa está en equilibrio con la fase orgánica, la fase acuosa estará saturada con COVs. El vapor que sale por la parte superior contendrá una concentración suficientemente alta para formar una fase orgánica separada.

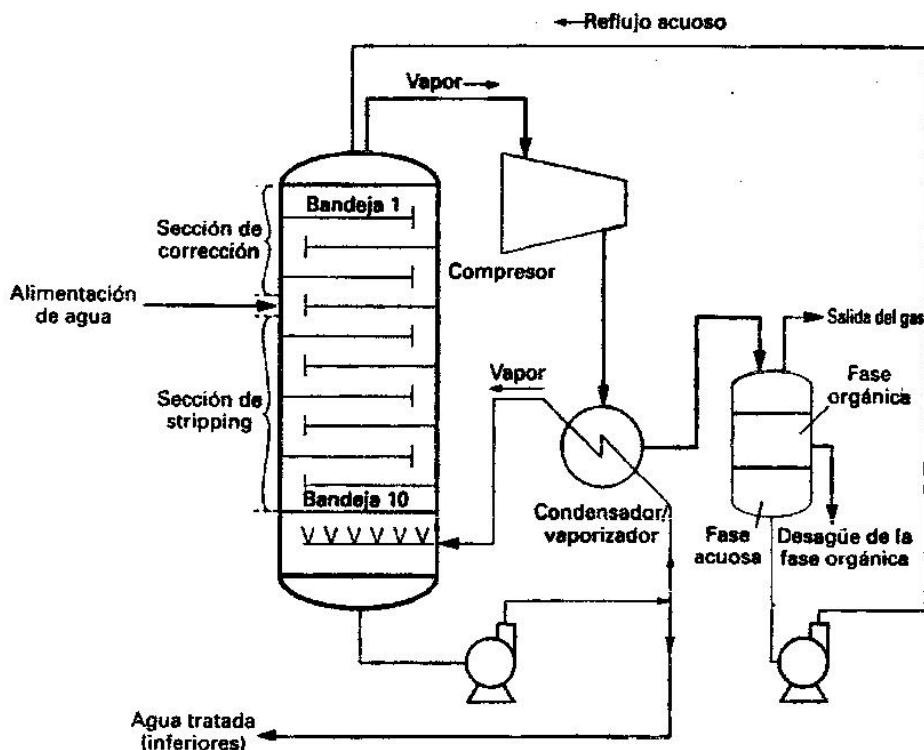


Figura 4.5. Stripping por vapor

#### 4.3.1. COLUMNAS DE STRIPPING

La porción más baja se conoce como la sección de stripping o agotamiento de la columna (sección de desorción, Figura 4.4.). La sección superior de la columna, por encima del punto de alimentación, es conocida como la sección de rectificación. Esta sección eleva el contenido de orgánicos del vapor a un punto donde la separación de la fase de orgánicos puede ser realizada en el decantador superior. El vapor se enriquece porque está en equilibrio (teóricamente) con el líquido saturado de la alimentación de la parte superior de la columna. La combinación de las secciones de stripping y de desorción es un proceso de transferencia de masa conocido en los procesos químicos industriales como destilación.

<sup>2</sup> Condensador: término que describe un intercambio de calor, en el cual un gas es enfriado para producir un cambio a la fase líquida

En un stripper por vapor a vacío el punto de ebullición se reduce, debido a que su funcionamiento se realiza a presión reducida. Consecuentemente, una columna completa de stripper a vacío opera a menor temperatura que una columna de stripping atmosférico (45-68° C y 0.2 a 0.6 atm).

El vapor superior es comprimido mecánicamente a una presión elevada, produciéndose la condensación del gas. La compresión mecánica del gas despidió gran cantidad de calor, el cual es recuperado mediante la volatilización de parte del flujo inferior para crear el stripper por vapor. La mezcla superior es decantada, dando lugar a una fase orgánica y una fase acuosa como en un stripper a presión atmosférica, esta última fase retorna a la zona superior de la columna de stripping como en un stripper atmosférico.

Los strippers por vapor pueden también funcionar a presiones elevadas. Debido a que la columna está bajo presión, la temperatura de operación será más alta que el punto de ebullición normal del agua.

### **Rellenos de columnas**

En las columnas de relleno la operación de transferencia de masa se lleva a cabo de manera continua. La función principal del relleno consiste en aumentar la superficie de contacto entre el líquido y el vapor, aumentar la turbulencia y por tanto mejorar la eficacia. A medida que aumenta el tamaño del relleno disminuye la eficiencia de la transferencia de materia y aumenta la pérdida de carga, por tanto para determinar el tamaño óptimo de relleno habrá que llegar a un compromiso entre estos dos factores.

El diámetro del relleno es aproximadamente 1:20 del diámetro de la columna.

La selección del material de relleno se basa en criterios como resistencia a la corrosión, resistencia mecánica, resistencia térmica y características de mojado. Los rellenos de las columnas, a temperatura ambiente suelen ser de PP o PVDF, en cambio a temperaturas elevadas pueden ser cerámicos o de acero inoxidable.

Además es necesario disponer un distribuidor de líquido en la parte superior de la columna para asegurar que el líquido moje de manera uniforme todo el relleno y no se desplace hacia las paredes.

Se tienen varios tipos de relleno:

- Al azar: este tipo de relleno es bastante económico y suelen ser de materiales resistentes a la corrosión (metálicos, cerámicos o de plástico). Los rellenos más empleados eran los anillos Rashig y las sillas o monturas Berl, pero ahora han sido reemplazados por otros más eficientes como los anillos Pall, las monturas Intalox y los anillos Bialecki.
- Estructurado: es bastante más caro por unidad de volumen que el relleno al azar, pero ofrece mucha menos pérdida de carga por etapa y tiene mayor eficiencia y capacidad.

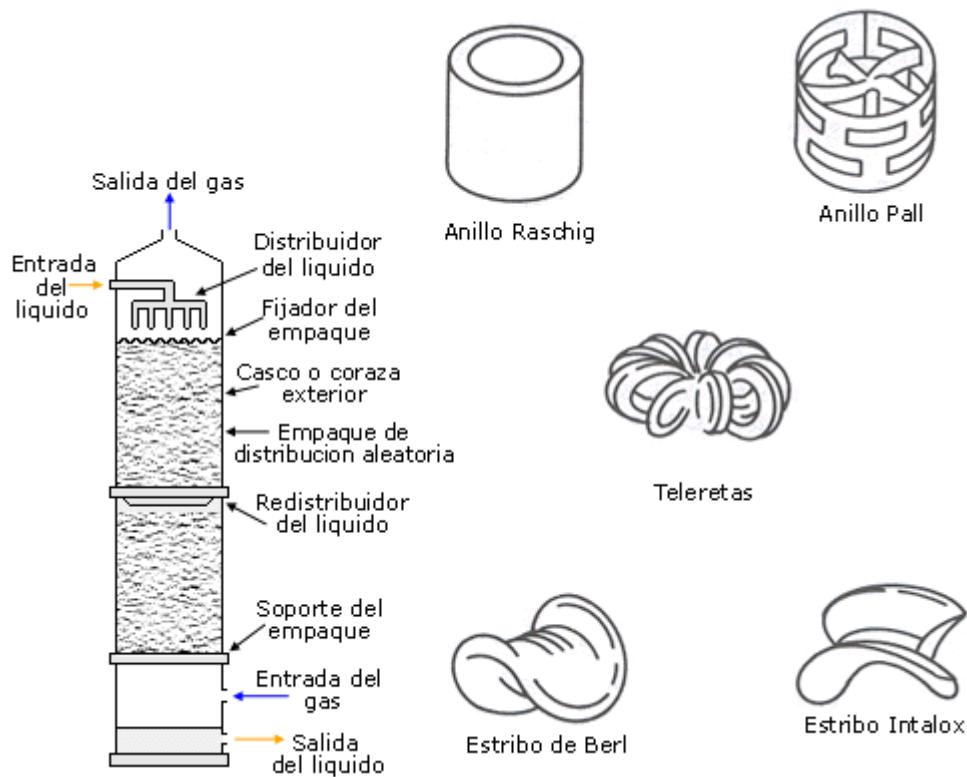


Figura 4.6. Estructura de una columna de relleno y distintos tipos de relleno

#### 4.4. CONSIDERACIONES DE DISEÑO

El diseño de una columna de stripping se fundamenta en:

- Termodinámica
- Balance de material
- Transferencia de masa
- Selección del diseño del proceso

##### Termodinámica

El equilibrio entre un compuesto orgánico en la fase vapor y en la fase líquida se manifiesta por la ley de Henry:

$$P_g = HC_1 \quad [\text{ec.4.1.}]$$

Donde  $P_g$  es la presión parcial del gas,  $H$  la constante de Henry y  $C_1$  la concentración en el líquido.

Sin embargo esta ecuación es aplicable a sistemas binarios simples (normalmente agua y sólo un compuesto orgánico), con unos rangos limitados de temperatura (0 a 35° C) y sistemas muy diluidos. En este caso las concentraciones son superiores a 100 mg/l y se

incrementan en la zona de rectificación, por lo tanto la suposición de un sistema diluido no es válida.

Para considerar las interacciones entre los componentes en una mezcla se han desarrollado modelos del coeficiente de actividad.

$$P_{g,A} = \frac{\alpha_{A,B}}{\delta_{A,B}} X_A P_{vp,A} \quad [ec.4.2.]$$

$P_{g,A}$  es la presión parcial del componente A del sistema específico de A y B.

$\alpha_{A,B}$  es el coeficiente de actividad del componente A en el componente B (adimensional)

$\delta_{A,B}$  es el coeficiente de fugacidad del gas a la presión total del sistema (adimensional)

$X_A$  fracción molar del componente A en la mezcla de A en B

$P_{vp,A}$  es la presión de vapor del componente A, a la temperatura del sistema

El coeficiente de fugacidad y de actividad, de esta ecuación, representan el comportamiento de un gas no ideal y de un líquido, respectivamente. Se estiman mediante distintos modelos y muchos están calculados y publicados. Otros están patentados por distintas compañías que tiene su propia base de datos interna.

### Balances de materia

Se supondrá que el agua residual es una mezcla simple binaria de agua orgánica.

Los balances de materia son dos, uno para los compuestos orgánicos y otro para el agua. Como consecuencia de que no hay reacciones químicas, los términos de acumulación y generación son cero en ambos balances.

El balance para el compuesto orgánico A se expresa como:

$$\text{Entrada} = \text{Salida}$$

$$FC_{A,F} = BC_{A,B} + DC_{A,D} + OC_{A,O} \quad [ec.4.3.]$$

Donde

F es el caudal másico de agua de alimentación (kg/h)

$C_{A,-}$  = porcentaje en peso del componente A en diferentes vapores

B = caudal másico de descarga inferior (kg/h)

D = caudal másico de la fase orgánica superior retirada (kg/h)

O = caudal másico del gas de salida del decantador superior (kg/h)

Esta ecuación puede simplificarse aceptando que la concentración del componente A en la salida de la descarga inferior y en el vapor son términos despreciables.

$$FC_{A,F} = DC_{A,D} \quad [ec.4.4.]$$

El balance para el agua se expresa como:

$$F(1-C_{A,F}) + S(1-C_{A,S}) = B(1-C_{A,B}) + D(1-C_{A,D}) + O(1-C_{A,O}) \quad [ec.4.5.]$$

Donde:

F es el caudal másico de agua de alimentación (kg/h)

1-C<sub>A,-</sub> = porcentaje en peso del agua en diferentes vapores

B = caudal másico de descarga inferior (kg/h)

D = caudal másico de la fase orgánica superior retirada (kg/h)

O = caudal másico del gas de salida del decantador superior (kg/h)

Este balance generalizado de masa puede ser simplificado mediante la aceptación de que la concentración del agua esta cerca de la unidad en el vapor, alimentación y vapores inferiores, y que la velocidad de la masa de agua de la fase orgánica separada y el gas de salida es un término despreciable en el balance de masa de agua.

$$F + S = B \quad [\text{ec.4.6.}]$$

### Transferencia de masa

Un stripper por vapor es diseñado como un proceso en estado de equilibrio.

En la figura 4.7., se ilustra una aproximación al estado de equilibrio. La transferencia de masa en la bandeja  $n+1$  puede ser descrita mediante las siguientes ecuaciones de balance de masa y equilibrio.

Entrada = Salida

$$Gy_{A,n} + LX_{A,n+2} = Gy_{A,n+1} + LX_{A,n+1} \quad [\text{ec.4.7.}]$$

G = caudal molar de vapor (mol/h)

L = caudal molar de agua (mol/h)

$y_A$  = fracción molar del componente orgánico en el gas en el plato designado (moles A/moles gas)

$X_A$  = fracción molar del componente orgánico en el líquido en el plato designado (moles A/moles gas)

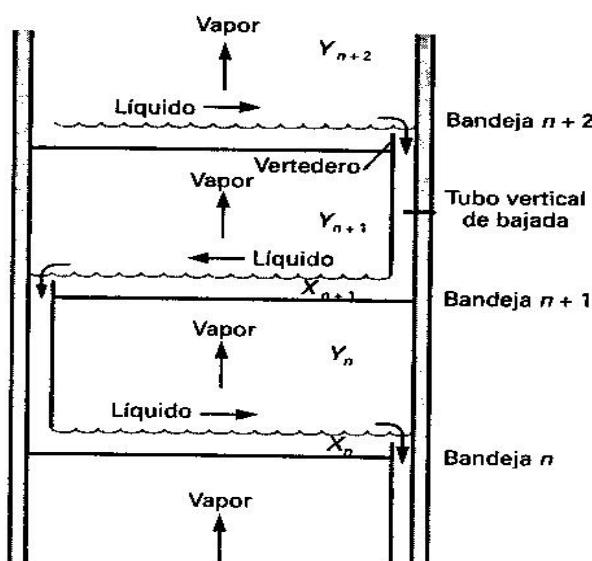


Figura 4.7. Columna de stripping al Vapor

Las condiciones de equilibrio entre el líquido y el gas de cada bandeja son determinadas mediante las consideraciones de equilibrio termodinámico, previamente discutidas.

El rendimiento definido como el cociente entre la presión de vapor del componente A y la presión de vapor de este componente en el equilibrio oscila entre el 50 al 65%.

Los cálculos del número necesario de platos teóricos para un proceso dado se hace mediante simulación por ordenador. No obstante se puede estimar mediante el método de McCabe-Thiele (Figura 4.8).

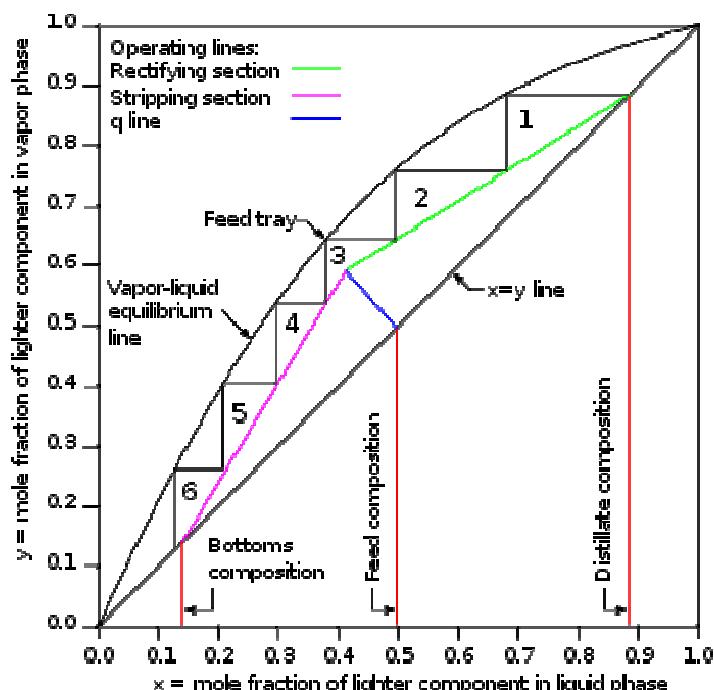


Figura 4.8. Diagrama de McCabe Thiele.

El eje horizontal será para la fracción molar (identificado por x) del componente de menor punto de ebullición de la alimentación en la fase líquida. El eje vertical será para la fracción molar (identificado por y) también para el mismo componente pero en fase de vapor.

En este diagrama se representa:

- Curva de equilibrio
- Recta de operación de la sección de rectificación
- Recta de operación de la sección de stripping

## **4.5. VENTAJAS Y DESVENTAJAS**

El proceso Stripping presenta las siguientes ventajas:

- Se emplea para concentraciones mayores o compuestos menos volátiles.
- Puede prescindirse del tratamiento posterior de gases, en el caso de condensación del vapor.
- El stripping por aire caliente puede ser empleado también para compuestos solubles, no separables de la fase acuosa en el caso del stripping por vapor.
- La energía para calentar el aire puede obtenerse reaprovechando la energía residual de la oxidación catalítica del gas del stripping.

Como desventajas:

- Mayor coste de inversión.
- Aumentan los problemas de corrosión del material. Materiales plásticos pueden ser no utilizables.
- En el caso del stripping por vapor, la fase orgánica debe ser fácilmente extraíble (al menos uno de los compuestos significativos debe ser poco soluble, normalmente).
- En el caso del vapor, elevado consumo de energía, o instalación complicada y en el caso de reutilización de la energía de condensación.
- Aumentan los problemas de formación de espumas y la disminución del rendimiento asociada a ellas.
- Aumentan los problemas de precipitación y de atascamiento de los rellenos.

## **4.6. PROCESO COMERCIAL**

Stripping de amoniaco:

- Stripping por aire caliente y oxidación del gas del stripping, por ejemplo oxidación catalítica y proceso Denox para eliminar óxidos de nitrógeno (proceso AmonCat), a una temperatura de unos 300 ° C.
- Proceso AmonOx:

Consiste en la extracción del amoníaco por arrastre con aire. Es efectiva para aguas residuales con concentraciones de amoníaco entre 10 y 100 mg/l. y también para la remoción de muchas moléculas orgánicas hidrofóbicas.

El proceso depende altamente de la temperatura del aire y de la razón aire/agua. La eficiencia se reduce significativamente a medida que disminuye la temperatura del aire. A 20° C (68° F) se tiene una eficiencia de remoción del amoníaco del 90 al 95 por ciento, mientras que a 10° C (50° F) la eficiencia disminuye al 75 por ciento.

## 5.- OXIDACIÓN AVANZADA

### 5.1. DEFINICIÓN Y TIPOS

Los procesos de oxidación avanzada, comúnmente denominados OAP, se basan en procesos físicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con elevado poder oxidante como el radical hidroxilo ( $\text{HO}\bullet$ ).

Este radical puede ser generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de la materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable.

Por lo tanto, los OAP se utilizan para la transformación de sustancias tóxicas en otras que son inocuas o para facilitar su tratamiento en otro método. No necesitan microorganismos. Pero frecuentemente requieren uno o más catalizadores para aumentar la velocidad de reacción hasta niveles aceptables.

En un futuro próximo será uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos, que no son tratables mediante técnicas convencionales, debido a su elevada estabilidad química y su baja biodegradabilidad.

En la tabla 5.1., se enumeran las principales tecnologías de oxidación avanzada, algunas de las cuales son evaluadas a escala de laboratorio y planta piloto.

Tabla 5.1. Principales tecnologías de procesos de oxidación avanzada

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización	Foto catálisis homogénea
Ozono/peróxido de hidrógeno	Fotólisis ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos fenton	Ultravioleta/peróxido de hidrógeno
Oxidación electroquímica	Ultravioleta/ozono
Plasma no térmico	Fotólisis/fenton
Ultrasonido	Foto catálisis heterogénea

### 5.2. PROPIEDADES Y APLICACIONES

#### 5.2.1. PROPIEDADES

Es necesaria la búsqueda de valores óptimos para los diferentes parámetros que afectan el proceso de oxidación: pH, temperatura, diseño del reactor, naturaleza y concentración del contaminante, y agentes oxidantes que pueden mejorar la reacción.

Además, se estudia con detalle la cinética de reacción, que generalmente es de primer orden con respecto a la concentración de radicales hidroxilo y a la concentración de las especies a ser oxidadas.

Los agentes oxidantes más comúnmente utilizados en el tratamiento de residuos peligrosos son: ozono, peróxido de hidrógeno y cloruros, generalmente para acelerar la oxidación de los COV clorados se incorpora luz ultravioleta (UV) con ozono y/o peróxido de hidrógeno.

La tabla 5.2 presenta potenciales de oxidación de distintas especies, se observa que después del flúor, el  $\text{HO}\bullet$  es el oxidante más potente.

Las velocidades de reacción generalmente están en el rango de  $10^8$ - $10^{11}$  l/mol.s, y la concentración de radical hidroxilo está entre  $10^{-10}$  y  $10^{-12}$  mg/l, variable que juega un papel muy importante en la aplicación real del proceso.

En la tabla 5.3 se puede observar la gran diferencia de las velocidades de reacción de los diferentes agentes oxidantes.

Tabla 5.2. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes

Espece	$E^\circ$ (V, 25° C)	Espece	$E^\circ$ (V, 25° C)
Flúor	3.03	Radical perhidroxilo	1.70
Radical hidroxilo	2.80	Permanganato	1.68
Oxígeno atómico	2.42	Dióxido de cloro	1.57
Ozono	2.07	Ácido hipocloroso	1.49
Peróxido de hidrógeno	1.78	Cloro	1.36

Tabla 5.3. Constantes de velocidad (k en l/mol.s) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos

Compuesto	Radical $\text{HO}\bullet$	Ozono ( $\text{O}_3$ )
Fenoles	$10^9$ - $10^{10}$	$10^3$
Alquenos clorados	$10^9$ - $10^{11}$	$10^{-1}$ - $10^3$
Aromáticos	$10^8$ - $10^{10}$	$1$ - $10^2$
Cetonas	$10^9$ - $10^{10}$	$1$
Alcoholes	$10^8$ - $10^9$	$10^{-2}$ - $1$
Alcanos	$10^6$ - $10^9$	$10^{-2}$

## 5.2.2. APPLICACIONES

Los procesos de oxidación avanzada son aplicados generalmente en pequeña o mediana escala y especialmente donde los métodos convencionales pierden eficiencia.

Este es el caso de aguas con concentración de contaminantes tóxicos no biodegradables muy altos ( $>1$  g/l), o muy bajos ( $<5$  mg/l).

Los OAP generalmente pueden usarse solos o combinados entre ellos, aunque típicamente la oxidación química se aplica en residuos peligrosos líquidos y aguas subterráneas contaminadas. La posibilidad de la oxidación química in situ depende más de la capacidad de contacto del reactivo con el contaminante que del proceso químico. A partir de los años setenta, la aplicación de estos métodos se centró en efluentes industriales. En la zona de baja temperatura (100-200° C) se produce la oxidación de cianuros y pesticidas no clorados. A media temperatura (200-220° C) se utiliza para la oxidación de las soluciones alcalinas utilizadas como absorbente de gases ácidos ( $H_2S$ ) en la producción de etileno y en la operación de acondicionamiento térmico de lodos en condiciones autotérmicas (220-260° C). A mayor temperatura se tratan los efluentes industriales con fenoles o cresoles (240- 280° C). En el rango 260-320° C, la oxidación húmeda se utiliza para tratamiento de absorbentes de refinería saturados en diversos compuestos orgánicos y para la mayoría de las aplicaciones para tratamiento de efluentes industriales con disolventes y otros compuestos orgánicos. A 280-320° C, la técnica se utiliza para la destrucción de lodos industriales y municipales.

Tabla 5.4. Principales agentes oxidantes y algunas de sus aplicaciones más importantes

Agente oxidante	Aplicaciones
$O_2$	Degradación de compuestos que dan sabor y olor al agua
$KMnO_4$	Oxidación de fenoles y otros compuestos que dan sabor y olor al agua Algicida
$H_2O_2$ ; $H_2O_2 + UV$	Reducción de la DQO Control de olores
$O_3$	Ruptura compuestos orgánicos, cianuros y compuestos fenolitos Desinfección Eliminación color, gusto, olor.
$O_3 + UV$ ; $H_2O_2 + O_3 + UV$	Degradación de compuestos orgánicos halogenados
$Cl_2$	Oxidación de cianuros, sulfhídrico, nitritos, Mn (II), Fe (II)
$ClO_2$	Eliminación de compuestos que dan olor y sabor

Los efluentes candidatos proceden de sectores industriales del tipo:

- Química fina: herbicidas, pesticidas, pinturas, etc.
- Química: producción de resinas, plásticos, detergentes, química inorgánica, colorantes, explosivos.
- Petroquímica
- Industria textil
- Industria papelera
- Farmaquímica: vitaminas, antibióticos, hormonas,...
- Agroalimentaria
- Lixiviados de vertedero

Las aguas residuales concentradas pueden ser evaporadas y a continuación quemarse, por ejemplo las lejías residuales de celulosa al sulfito, o también puede ser ocasionalmente eficaz, una oxidación húmeda con el oxígeno del aire a alta presión (15 bar.) y a temperatura elevada (175-325° C)

### **5.3. TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN AVANZADA NO FOTOQUÍMICAS**

La oxidación química se realiza o en tanques agitados o en reactores de flujo pistón. El agua contaminada entra por una zona y sale por la parte opuesta. El agente oxidante es inyectado al interior del agua contaminada exactamente antes de que entre al tanque o es dosificado directamente en el interior del tanque.

Tiene que haber una mezcla completa con el agente oxidante para impedir que se produzcan cortocircuitos.

Estas AOP generan los radicales de oxidación a condiciones de temperatura y presión cercanas al ambiente, mediante la utilización de distintas formas de energía, excepto la lumínica.

#### **5.3.1. OZONO**

Se obtiene por acción de un campo eléctrico sobre O<sub>2</sub> o aire exento de humedad (partiendo de oxígeno se obtiene el doble de ozono a igualdad de potencia aplicada: La producción de ozono es de hasta 2% cuando la alimentación es aire o del 4% cuando es oxígeno, con una demanda de energía de 25 kWh/kg. de ozono producido), no deja olores ni gustos residuales.

Hay dos tipos principales de ozonizadores:

- Ozonizadores de placas: constituidos por electrodos metálicos planos y dieléctricos de vidrio.
- Ozonizadores tubulares: constituidos por dos electrodos concéntricos y un tubo dieléctrico.

### 5.3.1.1. Descripción del proceso

Debido a sus bajas concentraciones, se suele mejorar la transferencia a la fase líquida mediante tanques de contacto, cubiertos y muy profundos.

El ozono se suele difundir desde el fondo en forma de finas burbujas que proporcionan un mezclado de agua residual además de conseguir una transferencia y utilización de ozono máxima. Con ello se consiguen porcentajes del orden del 90% de transferencia.

En solución acuosa puede reaccionar con la mayoría de contaminantes que están en aguas residuales industriales de dos diferentes maneras.

1. Por reacción directa del ozono molecular.
2. Por reacción de las especies formadas por la descomposición del ozono en el agua (radicales libres).

En una reacción que siga la vía de radicales, el mecanismo se basa principalmente en la formación de radicales hidroxilo. Existen tres clases de sustancias que pueden afectar el proceso de reacción por radicales libres: iniciadores, promotores e inhibidores.

Los iniciadores son compuestos capaces de inducir la formación de un ión súper oxido ( $O_2^-$ ) a partir de una molécula de ozono. Dichos compuestos pueden ser inorgánicos (iones hidroxilo, iones hidroperóxido y algunos cationes) u orgánicos (ácido glicoxálico, ácido fórmico o sustancias húmicas).

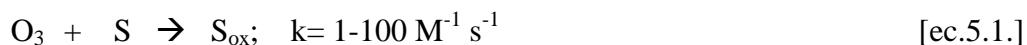
Los promotores de reacciones por radicales libres son todas las moléculas orgánicas e inorgánicas capaces de regenerar el anión súper oxido ( $O_2^-$ ) a partir de un radical hidroxilo. Los promotores orgánicos más comunes son los compuestos que incluyen grupos arilo, ácido fórmico, ácido glicoxálico, alcoholes primarios y ácidos húmicos.

Los inhibidores son compuestos capaces de consumir radicales  $OH\bullet$ , sin regenerar el anión súper oxido ( $O_2^-$ ). Los inhibidores más comunes son los iones carbonato y bicarbonato, los grupos alquilo y alcoholes terciarios.

Un proceso de radicales es menos selectivo que uno de reacción directa. Sin embargo se realiza a mayor velocidad lo cual es más importante en un proceso de tratamiento de aguas residuales. Por lo tanto, la eliminación de inhibidores es un factor muy importante en el transcurso de la reacción, con el fin de reducir el consumo de ozono.

#### Ozonización en medio alcalino

El ozono puede reaccionar en forma directa con un sustrato orgánico a través de una reacción lenta y selectiva (ecuación 5.1), o de una reacción de radical libre favorecida en medio alcalino –rápida y no selectiva (ecuación 5.2)



Las constantes de velocidad con compuestos orgánicos difieren mucho para ambos tipos de procesos, tal como se ha mostrado en la tabla 5.3.

La primera reacción es de importancia en medios ácidos y para solutos que reaccionan muy rápido con el ozono; ejemplos de ello son los compuestos orgánicos no saturados, con grupos aminos. La segunda reacción puede iniciarse de distintos modos, con especies tales como  $\text{OH}\bullet$ ,  $\text{HO}_2\bullet$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  o sustancias húmicas.

Por lo tanto, al principio la ozonización es sensiblemente más eficiente en medios alcalinos.

### 5.3.1.2. Consideraciones de diseño:

- pH: El aumento de pH ha demostrado disminuir la estabilidad del ozono. Por consiguiente la dosis aplicada de ozono, debe aumentarse. Debe tenerse cuidado de no elevar excesivamente el pH, debido a la acción competitiva de los iones bicarbonato y carbonato, limitadores de la acción de los radicales  $\text{HO}\bullet$  según las siguientes reacciones [5.3. y 5.4.].



- Dosificación requerida: La dosis de ozono requerida para la oxidación por lo general es determinada de manera experimental, aunque en la mayoría de los casos se requieran unos pocos mg  $\text{O}_3/\text{l}$  de agua residual.
- Tiempo de residencia: El tiempo de contacto óptimo, depende básicamente del objetivo de la ozonización. Por ejemplo, las reacciones de oxidación del ozono con los fenoles ocurren en corto tiempo. En los ensayos a escala piloto será máximo de seis minutos a través del sistema.
- Gas de alimentación: Podría utilizarse oxígeno puro o aire atmosférico, pero más del 99% de los sistemas que utilizan ozono para el tratamiento de sus aguas, utilizan aire como gas de alimentación. El aire alimentado puede contener impurezas, humedad relativa, material particulado y concentraciones de hidrocarburos, por lo cual deber ser preparado antes de entrar al sistema.
- La acción del ozono puede variar en función de la temperatura, a veces se comprueba que a temperaturas inferiores a 5° C, el ozono sólo tiene una acción reducida sobre los compuestos que dan origen a sabores. Por esta razón es conveniente, si la temperatura es variable, combinar la acción del ozono con la del carbón activo.

### 5.3.1.3. Ventajas y desventajas

#### Ventajas:

Es un medio efectivo para tratar aguas residuales, basándose en los siguientes aspectos:

1. El ozono reacciona fácilmente con los productos orgánicos no saturados presentes en las aguas residuales. La ozonólisis del enlace C=C produce aldehídos y cetonas.
2. La tendencia a la formación de espumas de las aguas residuales se reduce después del tratamiento con ozono.
3. La ruptura de los anillos y la oxidación parcial de los productos aromáticos deja a las aguas residuales más susceptibles al tratamiento convencional biológico.
4. El ozono se convierte rápidamente en oxígeno una vez que ha servido a sus fines, lo cual es beneficioso para la vida acuática.
5. Sirve para el tratamiento de agua con cianuros según las reacciones:



6. Es útil en el blanqueado del color y en la remoción de sabores y olores. Es poco soluble en agua (aunque 10 veces más soluble que el oxígeno) y no da residuos debido a su inestabilidad.
7. El ozono puede utilizarse en combinación con carbón activo, con las propiedades siguientes:
  - Aumenta la capacidad de adsorción del carbón. Puede considerarse que adiciones de 10 ppm de ozono incrementa la capacidad de adsorción del carbón en un 80%, en lo que se refiere a la reducción de la DQO.
  - Desaparece la actividad biológica en los lechos de carbón.

En caso de vertidos muy contaminados, siempre es indispensable efectuar un ensayo previo de laboratorio. Puede estimarse que 3 kg de ozono oxidan 1 kg de DQO (con independencia de su contenido) produciendo 2 kg de oxígeno como subproducto.

#### Limitaciones:

- Se debe tener en cuenta que por su estado gaseoso, a diferencia de un oxidante totalmente miscible con el agua, como el peróxido de hidrógeno; la ozonización involucra procesos de transferencia de la molécula gaseosa a la fase acuosa, existiendo entonces limitaciones de transferencia de masa. Estas limitaciones se minimizan incrementando el área y el tiempo de contacto de fases, lo cual

requiere de un consumo energético adicional que en la mayoría de casos no es limitante.

- Los gases liberados en la cámara de contacto se deben tratar para destruir el ozono residual ya que se trata de un gas extremadamente irritante y peligroso.
- Es mucho más caro que la cloración, además de ser muy corrosivo.
- Debe tenerse cuidado de no elevar excesivamente el pH, debido a la acción competitiva de los iones bicarbonato y carbonato, limitadores de la acción de los radicales HO•.

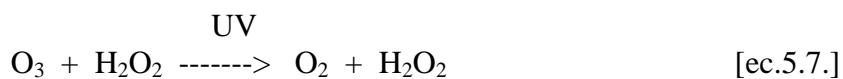
#### 5.3.1.4. Aplicaciones

El ozono, junto con el cloro, es el oxidante más empleado a escala industrial.

Su principal aplicación es la oxidación de ciertas aguas residuales industriales que no son asequibles a la oxidación biológica, en las cuales las dosis utilizadas son de 10 a 20 mg/m<sup>3</sup>.

La ozonización es un buen pretratamiento para procesos biológicos, y muy versátil para técnicas combinadas.

El ozono puede ser usado en combinación con la radiación ultravioleta para oxidar hidrocarburos saturados y compuestos altamente clorados. El ozono reacciona con la luz ultravioleta para producir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Estos dos oxidantes reaccionan con otros para dar radicales HO• a bajos pH.

No produce trihalometanos (THM) u otros compuestos clorados, uno de los principales problemas de otros tratamientos como la cloración o el oxido de cloro.

La acción del ozono es conveniente para el tratamiento de especies químicas que contienen sitios nucleofílicos caracterizados por la presencia del O, N, S o fósforo. Debido a la acción del ozono, sustancias como aminas, pesticidas y especies aromáticas pueden ser transformadas y llevadas a un estado en el cual su biodegradabilidad puede realizarse fácilmente.

## Ejemplos

### 1.- Combinación de tratamiento biológico y la ozonización

En caso de compuestos de biodegradación lenta, es necesario un pretratamiento del agua contaminada, mediante otros métodos, como los de oxidación, tales como la oxidación en húmedo, aplicación de ozono y/o  $H_2O_2$ , posiblemente en combinación con rayos UV.

En una planta depuradora biológica, el tiempo de descomposición para aguas de deshecho industriales es de 10-20 horas y para aguas municipales de 2 a 4 horas. Las aguas industriales alimentadas a plantas municipales deben ser sometidas a pretratamiento, por lo que concierne al tiempo de descomposición y para acondicionar al proceso biológico.

También es útil cuando la relación entre DQO/DBO es alta para un tratamiento biológico, se ozoniza de tal forma que baja la relación DQO/DBO (baja DQO, sube DBO).

### 2.- Decoloración de aguas residuales textiles

En este caso la mayoría de los tensoactivos y colorantes no son biodegradables.

Tras una balsa de homogeneización, para compensar los valores punta igualar la carga, se produce una floculación/flotación, seguido de una filtración. A continuación se trata con ozono durante 30 minutos, consumiéndose de 20 a 30 gr. de ozono por  $m^3$  de agua residual. Ahora el agua puede ser conducida a la planta biológica municipal sin más tratamiento o bien reconducida a la fabricación.

### 3.- Aguas residuales con fenoles

Fenol, crisol y xileno se oxidan de modo satisfactorio mediante ozono.

En este ejemplo se trata de un caudal de  $10\ m^3/h$  de aguas residuales con un máximo de 8 kg. de  $O_3$  por hora.

El ozono es introducido al agua mediante borboteo a través de difusores de micro-burbujas. La medición directa de ozono en el agua residual no es adecuada, se mide el contenido residual en el gas saliente: cuanto mayor es la concentración de ozono en el gas de escape, tanto menor es el consumo en el agua. Así es como se utiliza esta concentración como parámetro de control de la generación de ozono.

## **5.3.2 CLORO**

### **5.3.2.1. Descripción del proceso**

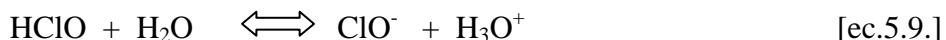
El cloro se suministra en forma de gas licuado a alta presión en depósitos de distintos tamaños.

Un pequeño caudal de agua, se hace pasar por el clorador y se transforma en agua de cloro. El agua de cloro se conduce hasta el punto de la línea de tratamiento en el que se lleva a cabo la cloración del agua.

La introducción del cloro en el agua conduce a su dismutación y a la formación de ácido hipocloroso y cloruro de acuerdo con la siguiente reacción:

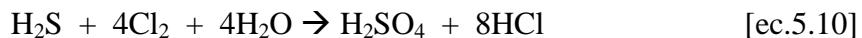


El ácido hipocloroso resultante de la hidrólisis del cloro es un ácido débil que se disocia en agua según el equilibrio siguiente:



Los objetivos de la cloración se resumen como sigue:

1. Desinfección. Debido a su fuerte capacidad oxidante destruye o inhibe el crecimiento de bacterias y algas. Dosis = 6-25 mg/l.
2. Reducción de la DBO. Oxidación de los compuestos orgánicos presentes. Dosis = 0.5-2 mg/l de  $\text{DBO}_5$  eliminada.
3. Eliminación de olores y colores. Por oxidación de las sustancias responsables. Por ejemplo, oxidación de sulfhídrico para dar sulfúrico. Dosis = 2-9 mg/l de  $\text{H}_2\text{S}$



4. Oxidación por iones metálicos. Por ejemplo: ferroso a férrico y manganoso a mangánico
5. Oxidación de cianuros en industrias de acabado de metales ( $\text{pH} > 8.5$ , relación estequiométrica: 2.5  $\text{Cl}_2$  / 1  $\text{CN}^-$ , relación práctica 7.5  $\text{Cl}_2$  / 1  $\text{CN}^-$ )



Teniendo en cuenta que en disolución el cloro se transforma en  $\text{ClOH}$  y  $\text{ClH}$ , la reacción que tiene lugar es:

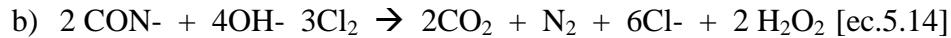


Hay que tener la precaución de mantener el pH por encima de 10 con el fin de impedir que se produzca cloruro de cianogeno que es un gas tóxico.



El  $\text{CNO}^-$  es 1000 veces menos tóxico que el  $\text{CN}^-$  y normalmente la reacción se para en este punto.

En la práctica la dosis de cloro depende de otros constituyentes. Así si hay Cu o Zn, se utiliza la cantidad estequiométrica, si hay Fe, Co o Ni se utiliza el doble.



### 5.3.2.2. Consideraciones de diseño

La influencia del pH es tan grande que define dominios de existencia para las especies  $\text{HClO}$  y  $\text{ClO}^-$  tal como se muestra en la tabla 5.5:

Tabla 5.5. Porcentajes de especies  $\text{HClO}$  y  $\text{ClO}^-$  a distintos pH

pH	5	6	7	8	9	10
% $\text{HClO}$	99.77	97.75	81.30	30.30	4.17	0.43
% $\text{ClO}^-$	0.23	2.25	18.7	69.70	95.83	99.57

Por tanto, cualquiera que sea la forma de cloro utilizada (gas o hipoclorito sódico) es el pH el factor determinante de la naturaleza de las especies presentes en el agua clorada. A valores de pH neutros será el  $\text{HClO}$  el predominante que es el que actúa como oxidante.

### 5.3.2.3. Ventajas y desventajas

El cloro y sus compuestos tienen las siguientes ventajas:

- Se obtiene fácilmente como gas, líquido o polvo
- Es barato
- Solubilidad relativamente alta (7 gr./litro)

Desventajas:

- Es un gas venenoso y corrosivo que requiere un manejo cuidadoso. Deberá preverse una adecuada ventilación para la extracción de gas a nivel del suelo, ya que es un gas más pesado que el aire. Como agentes neutralizantes, para usar en caso de fugas, se utilizan  $\text{NaOH}$  e hiposulfito sódico.
- Formación de organoclorados: problemas de sabor, olor, sobre todo en presencia de fenoles.
- Requiere una inversión alta inicial en edificación, instalaciones específicas (puente grúa para el trasiego de botellones, líneas de  $\text{Cl}_2$ , sistema de absorción y neutralización de fugas, etc.).

#### **5.3.2.4. Aplicaciones**

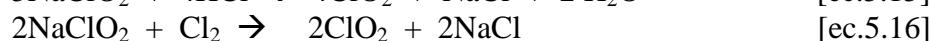
La cloración es un proceso muy usado en el tratamiento de aguas residuales especialmente en la remoción de color. Sin embargo la formación de organoclorados tales como cloroformo, ha reducido sus aplicaciones en dichas aguas.

Algunos efluentes industriales que normalmente se cloran antes de su descarga son los procedentes de las plantes de azúcar de caña, azúcar de remolacha, de centrales lecheras, pasta y papel, textiles, curtidos, petroquímicas, farmacéuticas y las de acabado de superficie de metales (cromado, electrodeposición,etc.).

### **5.3.3. DIÓXIDO DE CLORO**

#### **5.3.3.1. Descripción del proceso**

El dióxido de cloro se produce in situ por reacción en solución de cloro o de clorhídrico sobre clorito sódico:



#### **5.3.3.2. Ventajas y desventajas**

Es mucho más poderoso que el cloro, pero mucho más caro. Debe utilizarse con preferencia al cloro, cuando el agua a tratar contiene trazas de fenoles que pueden combinarse con el cloro y comunicar al agua un sabor desagradable a clorofenol.

#### **5.3.3.3. Aplicaciones**

El  $\text{ClO}_2$  se usa principalmente para controlar olores y sabores.

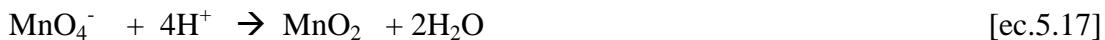
Reacciona rápidamente con aminas alifáticas terciarias, fenoles y algunas aminas aromáticas, sin embargo reacciona lentamente con ácidos, alcoholes y compuestos carbonílicos. Se aplica a:

- Hidrocarburos policíclicos aromáticos
- Aminas
- Fenol y derivados
- Pesticidas
- Ácidos húmicos y fúlvicos

## 5.3.4. PERMANGANATO POTÁSICO

### 5.3.4.1. Descripción del proceso

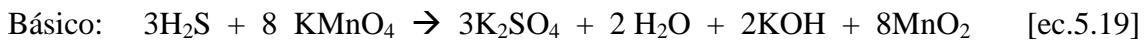
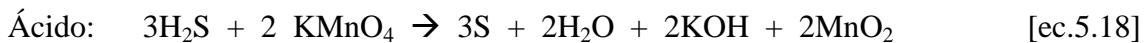
Es un oxidante potente que reacciona, en un amplio rango de pH, tanto con compuestos orgánicos como inorgánicos. Se suministra sólido o en disolución concentrada. La reacción es la siguiente:



Formándose dióxido de manganeso en forma de precipitado poco soluble que ayuda a la coprecipitación de materias en suspensión del agua, de alto poder adsorbente, biológicamente inerte y fácil de separar por coagulación, sedimentación o filtración.

### 5.3.4.2. Consideraciones de diseño

La oxidación de sulfuros es distinta según el pH:



### 5.3.4.3. Ventajas

Tiene como ventajas que es de fácil manejo.

Puede ser usado conjuntamente con otros productos para mejorar el tratamiento: cloro, carbón activo, etc.

### 5.3.4.4. Aplicaciones

Se aplica para controlar el olor (oxidación de sulfuros orgánicos e inorgánicos) y en aguas residuales textiles, procesado y acabado de metales, papel y pulpa y refinerías de petróleo.

Además de virus y bacterias, actúa como algicida, con una dosis de 0.5-2 mg/l y un tiempo de 24 horas.

En la oxidación de materia orgánica, oxida fenoles, cresoles, aminas y diversos compuestos aromáticos.

En un tratamiento con permanganato como paso previo a un proceso de espesamiento de fangos, el volumen de fangos obtenido es un 40% menor que el que se obtiene con el empleo de floculantes clorados como el cloruro férrico.

## 5.3.5. PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

### 5.3.5.1. Descripción del proceso

El  $\text{H}_2\text{O}_2$  se presenta comercialmente en varias concentraciones, normalmente con 30% o 50% en peso.

De forma preventiva, aporta una fuente preferencial de oxígeno para los microorganismos presentes en el medio, evitándose así la reducción de los sulfatos a sulfuros:



### 5.3.5.2. Consideraciones de diseño

La velocidad de descomposición depende, en gran medida, de la presencia de trazas de metales de transición en el agua residual. La dosis es 3 mg de peróxido por cada mg de sulfuro.

En el caso de eliminación de sulfuros, la oxidación dependerá del pH del medio.

- Si  $\text{pH} < 8,5$   $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$   $t = 15-45 \text{ min.}$   
(catalizado por Fe(II) el tiempo se reduce a segundos)
- Si  $\text{pH} < 8,5$   $4\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4\text{H}_2$   $t = 15 \text{ min.}$

La oxidación de mercaptanos, sulfuros orgánicos y disulfuros es normalmente más efectiva en condiciones ácidas. Los productos de reacción son sulfonatos o sulfuras.

La dosificación es de 1.5-2.5 mg de peróxido por cada mg de sulfuro presente.

Como las reacciones son lentas, se suele utilizar un catalizador que puede ser:

- usar un pH alcalino
- sulfato ferroso (agente Fenton) que es el más común
- Cu o Mn
- Enzimas naturales
- Radiación UV, de forma que se forman radicales  $\text{OH}\bullet$

### 5.3.5.3. Aplicaciones

La presencia de sulfuros en las aguas residuales es el origen de la mayor parte de los problemas de malos olores y corrosión que se presentan.  $\text{H}_2\text{O}_2$  se ha usado ampliamente para su oxidación, y más últimamente se utiliza también para oxidar compuestos orgánicos refractarios.

El peróxido de hidrógeno puede utilizarse para tratamientos preventivos, eliminando las condiciones anaerobias en las que se forman los compuestos que provocan olores, o en tratamientos de eliminación, por destrucción química de los sulfuros cuando están presentes en el medio.

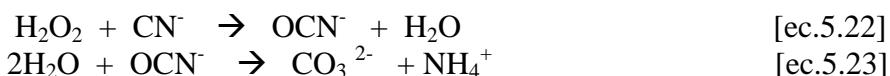
Muchos compuestos se tratan efectivamente con  $H_2O_2$  incluidos benceno, tolueno, xileno, tricloroetileno y percloroetileno. Otros, sin embargo rechazan el tratamiento, como cloroformo, acetona, trinitrobenceno y n-octano.

Algunos ejemplos son:

- oxidación alcalina de formaldehído (pH=9,5)



- destrucción de cianuros (pH=10-12)



## **5.4. TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN AVANZADA FOTOQUÍMICA: FOTOOXIDACIÓN**

Es un proceso de oxidación avanzada con 2 variantes:

- Fotólisis o uso de radiación UV sin catalizador.
- Fotocatálisis o uso de la radiación UV con catalizador. Esta a su vez puede ser homogénea, donde se tiene UV bien con  $H_2O_2$  u  $O_3$  y un catalizador disuelto como sales de hierro, o heterogénea, donde se utiliza radiación UV con  $TiO_2$  o  $Al_2O_3$  en suspensión.

Las limitaciones de los AOPs fotoquímicos con luz UV consisten en que la eficiencia de los dichos tratamientos depende del diseño del reactor (tipo de lámpara, nº de lámparas, geometría, hidrodinámica, etc.), lo que incide sobre los costos y el elevado consumo energético que conlleva, con lo cual se encarece el proceso.

### **5.4.1. FOTOLISIS**

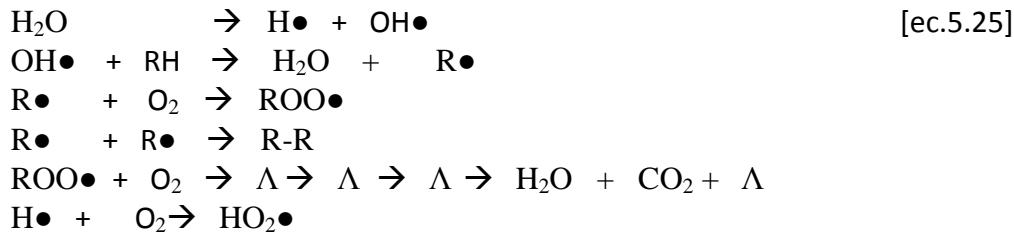
El proceso tiene lugar a una longitud de onda de 210 a 230 nm, de forma que se producen radicales del tipo:



La eficacia del proceso depende de la capacidad de absorción de la radiación del sustrato y la presencia de otros compuestos que absorban la misma longitud de onda.

Normalmente se utilizan lámparas de vapor de mercurio ( $\lambda = 254$  nm), pero se están estudiando lámparas que proporcionen  $\lambda = 170-200$  nm, ya que llevan asociada una mayor energía y son más eficaces en la rotura de los enlaces de los compuestos orgánicos.

Además la reacción anterior y en presencia de  $O_2$ , también se producen las siguientes reacciones:



Se pueden producir reacciones secundarias que conducen a la formación de polímeros que pueden precipitar sobre la superficie de la lámpara.

## 5.4.2. PROCESOS FOTOCATALÍTICOS

### 5.4.2.1. Descripción del proceso

La fotocatálisis solar se define como la aceleración de una foto reacción química mediante la presencia de un catalizador.

Es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante por el sensibilizador. Tanto la luz como el catalizador son elementos necesarios.

El fotocatalizador es capaz de absorber la energía solar emitida. Podrá capturar fotones y alcanzar estados electrónicos excitados.

Cuando estos estados electrónicos excitados se desactivan, se genera una especie orgánica agresiva que será la encargada de atacar la materia orgánica iniciando su degradación oxidativa.

En la fotocatálisis heterogénea se usa un sólido semiconductor que forma una suspensión estable bajo radiación para estimular una reacción en la interfase sólido/líquido o sólido/gas.

En el caso de fotocatálisis homogénea el catalizador está disuelto en el agua que contiene los contaminantes a tratar, también disueltos, por lo que todos los elementos que intervienen en el proceso se encuentran en la misma fase.

El catalizador debe de poder ser reutilizado después de actuar en el sistema de oxidación-reducción sin sufrir cambios significativos.

De entre todos los AOPs aquellos que son capaces de aprovechar la radiación solar son de especial interés, ya que se eliminaría la desventaja que tienen estos procesos del consumo de energía mediante lámparas, ya que estas son sustituidas por el sol.

### 5.4.2.2. Aplicaciones

- Tratamientos de fenoles
- Compuestos orgánicos clorados
- Productos farmacéuticos
- Residuos de limpieza de tanques
- Eliminación de iones metálicos
- Degradación de cianuros
- Plaguicidas
- Aguas textiles

La descontaminación de aguas residuales mediante fotocatálisis solar es en la actualidad una de las más exitosas aplicaciones de la fotoquímica solar.

### 5.4.2.3. Fotocatálisis homogénea con reactivo Fenton (FOTOFENTON)

#### 5.4.2.3.1. Descripción del proceso

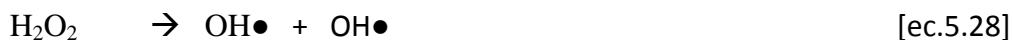
La adición de sales de Fe (II o III) como catalizador con  $\text{H}_2\text{O}_2$  (conocido como reactivo Fenton), es uno de los métodos clásicos de producción de radicales hidroxilos, resultando así uno de los agentes oxidantes más potentes a pH ácido (pH=3-5)

Las reacciones que se producen son:



Estos radicales inician una cadena de reacciones para eliminar toda la materia oxidable. Recientemente se ha descubierto como la radiación UV/visible acelera las reacciones. Este reactivo presenta mayor efectividad a pH ácido.

EL  $\text{H}_2\text{O}_2$  es un potente agente oxidante no selectivo y una fuente de radicales libres. Es un aditivo deseable ecológicamente, ya que se descompone para dar  $\text{H}_2\text{O}$  y/o  $\text{O}_2$ . En este caso se produce la siguiente reacción:



Al igual que en la fotosíntesis se produce la reacción



Y a partir de aquí los radicales  $\text{ROO}\bullet$

Cabe señalar que los  $\text{OH}\bullet$  no reaccionan o lo hacen lentamente con los alkanos poli o perclorados o fluorados, ya que no pueden generar radicales  $\text{R}\bullet$  por abstracción del halógeno.

#### **5.4.2.3.2. Ventajas y desventajas**

Ventajas:

- La principal ventaja del proceso Foto-Fenton con respecto al  $\text{TiO}_2$  (proceso explicado en el apartado 5.4.2.3.) es su mayor sensibilidad a la luz de hasta una longitud de onda de 580 nm., lo que podría suponer más aprovechamiento de la energía solar que con el proceso mediante  $\text{TiO}_2$ .
- Otra ventaja del proceso es que la profundidad de penetración de la luz es grande. El catalizador está en disolución permitiendo la penetración de la luz en función de la concentración del hierro añadido. En el caso del  $\text{TiO}_2$ , al ser un sólido en suspensión, la transferencia de luz en el seno de la reacción es muy compleja.
- En el caso de foto-fenton, los reactores se pueden diseñar con más libertad, ajustándose después la concentración de hierro a aquella que permite una mayor absorción de la luz, en función del diámetro interno del fotorreactor.
- Es una técnica poco específica.
- Posibilidad de degradación de gran variedad de contaminantes: colorantes, tensoactivos,...

Desventajas:

- Bajo pH requerido (menor que 3, para evitar la precipitación de hidróxido de hierro) y la necesidad de separar el hierro después de concluida la reacción mediante un proceso adicional (coagulación, sedimentación, filtración,...).
- Elevado consumo de peróxido de hidrógeno.

#### **5.4.2.3.3. Aplicaciones**

Se pueden destruir fenoles, fenoles clorados y plaguicidas en medio acuoso, así como reducir la demanda química de oxígeno (DQO) en diferentes aguas residuales.

#### **5.4.2.4. Fotocatálisis heterogénea**

##### ***5.4.2.4.1. Descripción del proceso***

El proceso de destoxicación solar mediante fotocatálisis consiste en la utilización de la parte más energética del espectro solar, como es la radiación ultravioleta, para promover una reacción energética. Esta reacción tiene lugar cuando dicha radiación ultravioleta activa un catalizador semiconductor en presencia de oxígeno.

En estas circunstancias, cualquier otra sustancia (tóxica o no) que se encuentre simultáneamente en el mismo medio es sometida a un proceso enérgico de oxidación.

El catalizador semiconductor suele ser el dióxido de titanio, producto no tóxico, abundante y barato que se utiliza en la fabricación de las pinturas. También se utiliza óxido de zinc, sulfuro de cadmio y mezclas de ambos,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Las partículas del catalizador están suspendidas en un disolvente que es normalmente agua (aunque también puede ser una fase gaseosa) y se encuentran iluminadas por radiación solar. También pueden estar soportadas por perlas de vidrio

El dióxido de titanio es muy selectivo en su espectro de absorción de la radiación, pues prácticamente no absorbe en el visible y si casi todo, en el ultravioleta y zonas próximas del espectro solar (longitud de onda  $< 380$  nm.)

Es precisamente la radiación ultravioleta la única lo suficientemente energética como para excitar dicho catalizador y provocar el salto electrónico desde la banda de valencia a la banda de conducción.

Estos electrones móviles sobre la superficie del catalizador, en presencia de oxígeno (u otro agente oxidante) generan unos radicales fuertemente oxidantes que son los que se encargan de atacar y destruir cualquier sustancia susceptible de ser oxidada que se encuentra en el medio, siempre que las especies presentes en disolución posean el potencial adecuado.

##### ***5.4.2.4.2. Consideraciones de diseño***

Existe un límite en cuanto a concentración que estaría en torno a 1000 ppm de TOC. Al ser una cinética de primer orden, la velocidad de descomposición aumenta con la concentración.

La concentración correcta de  $\text{TiO}_2$  para un fotorreactor determinado, no sólo es función de su diámetro sino del pH, de la fuerza iónica del agua, de la velocidad de agitación del reactor, de la intensidad de iluminación, etc.

Cuanto mayor sea la dosis del catalizador, mayor será en principio la eficacia obtenida, si bien el efecto de la turbidez ocasionada por sus partículas también aumenta, dificultando la difusión de la luz UV. De ahí que la concentración empleada en la mayor parte de los estudios se encuentre entre 0.5 y 1 g/l., la concentración de catalizador utilizada como idónea es de unos 100 mg/l

El proceso es independiente de la temperatura a la que se realice, siendo mejor utilizar temperaturas cercanas a la ambiente para no precisar de materiales especiales en la construcción de la instalación.

#### **5.4.2.4.3. Ventajas y desventajas**

Ventajas:

- Es el único método que realmente destruye sustancias tóxicas hasta compuestos totalmente inocuos. En el caso de sustancias orgánicas, los subproductos que se obtienen son agua, CO<sub>2</sub> y ácidos orgánicos simples.
- Es capaz de destruir cualquier tipo de sustancia orgánica, incluidas mezclas complejas, sustancias difícil o peligrosamente tratables por otros métodos, como es el caso de dioxinas, bifenilos policlorados (PCBs), disolventes, pesticidas, etc.
- Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso, sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en el que se encuentran disueltas.
- El aporte de energía necesario es muy pequeño, teniendo lugar el proceso a temperaturas que oscilan entre 30 y 80° C, esta energía procede de una fuente limpia y abundante como es el sol.
- El oxígeno necesario para la reacción se obtiene de la atmósfera. Una aireación controlada permite la continua suspensión del catalizador.

Desventajas:

Como se ha comentado anteriormente el TiO<sub>2</sub> se trata de un compuesto que no es tóxico ni peligroso. Sin embargo ocasiona la aparición de sólidos en suspensión de pequeño tamaño, por lo que su sedimentación obliga a tiempos de retención elevados y su filtración encarecería el proceso. Por lo tanto hay dos posibles alternativas:

- 1) Aumentar el tamaño de partícula o adherirlas a soporte (vidrio, policarbonato, estireno, etc.) para mejorar la decantación.
- 2) Evitar utilizar el catalizador en suspensión, depositándolo sobre las paredes iluminadas del fotorreactor o sobre materiales transparentes a la radiación (membranas de fibra de vidrio, acetilcelulosa, etc.) o preparando membranas porosas de TiO<sub>2</sub>.

#### **5.4.2.4.4. Aplicaciones**

Los contaminantes orgánicos pueden provenir de refinerías de petróleo, procesos de síntesis de compuestos orgánicos, industria textil, carboquímica, acerías e industria

papelera. Para su tratamiento se dispone de diversos procesos, como la ozonización, cloración, oxidación catalítica y biodegradación. La ozonización y la cloración suelen dejar residuos. La oxidación catalítica requiere a veces temperaturas y presiones elevadas. La biodegradación no es siempre viable.

Es importante recordar la problemática de los compuestos orgánicos clorados en relación con el medio ambiente (capa de ozono). La adsorción con carbón activo no soluciona el problema de manera drástica, puesto que en el proceso de regeneración de carbón activo a alta temperatura existe la posibilidad de que el cloro y otros orgánicos clorados pasen a la atmósfera. Sin embargo, en el caso del tratamiento de compuestos orgánicos clorados por vía fotocatalítica, se puede llegar hasta la mineralización completa de los mismos, y por lo tanto, al final del proceso solo quedan  $\text{CO}_2$ , agua y cloruros. El catalizador utilizado es  $\text{TiO}_2$ , produciéndose las siguientes reacciones:



Otro contaminante es el sulfuro que es un subproducto proveniente de la purificación de las fracciones más ligeras obtenidas en la destilación de crudo de petróleo. La práctica más usual es la transformación a  $\text{SO}_2$  mediante el método de Claus, pero no se logran rendimientos del 100%. Los gases de chimenea ( $\text{SO}_2$  y agua) se pueden mezclar con una pequeña cantidad de sulfhídrico y se absorben en soluciones alcalinas ( $\text{NaOH}$  o  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) obteniéndose disoluciones  $\text{S}^-/\text{SO}_3^{2-}$  susceptibles de ser convertidas en  $\text{H}_2$  y tiosulfato (aprovechable para fertilizantes) por vía fotocatalítica con  $\text{CdS}$  como catalizador.

## 5.5. VENTAJAS Y DESVENTAJAS

Las principales ventajas de los procesos de oxidación avanzada son las siguientes:

- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos.
- Oxidación de compuestos inorgánicos hasta  $\text{CO}_2$  e iones (cloruros, nitratos, etc.).
- Reactividad con la inmensa mayoría de compuestos orgánicos.
- Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos.
- En general, no generan subproductos que requieran posterior procesamiento.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Operan en rangos donde los sistemas convencionales no son factibles.

- Son ideales para preparar las corrientes a tratamientos convencionales. Aumentan la biodegradabilidad.

Como inconvenientes:

- Elevado coste, especialmente en los que respecta al ozono y a la radiación ultravioleta.
- Los agentes oxidantes son no-específicos y reaccionaran con cualquier agente reductor presente en la corriente residual. Por ejemplo, en la oxidación de cianuros, la presencia de grandes cantidades de otras moléculas orgánicas requerirá la utilización de cantidades excesivas de agente oxidante.
- Las reacciones entre algunos agentes oxidantes (es decir, cloruros) y algunas moléculas orgánicas (es decir, hidrocarburos) pueden producir, preferentemente la sustitución del cloruro antes que la destrucción del compuesto orgánico. El hidrocarburo clorado puede ser más tóxico que el residuo inicial.

## 5.6. PROCESOS COMERCIALES

El primer desarrollo comercial fue el tratamiento y recuperación de materias primas de los efluentes de plantas papeleras utilizando la tecnología Zimpro.

En la actualidad, existen en el mundo un centenar de plantas en operación, la mayoría de las cuales tratan bien efluentes de las industrias química, petroquímica y farmacéutica, bien lodos procedentes del tratamiento biológico de aguas residuales.

Las condiciones de la oxidación pueden suavizarse mediante la utilización de un catalizador. Los principales procesos comerciales utilizan catalizadores homogéneos, lo que sin embargo introduce el problema de su separación y recuperación posterior.

Desde los años ochenta, se han licenciado varios procesos entre los que destaca el proceso LOPROX y el Ciba-Geigy. El primero es un proceso desarrollado por Bayer y que utiliza sales de Fe (II) con un co-catalizador orgánico (quinonas), mientras que el proceso Ciba-Geigy emplea una sal de Cu(II).

La primera patente de un método heterogéneo de oxidación húmeda catalítica data de 1950 (DuPont) y utilizaba un catalizador heterogéneo basado en óxidos de Mn/Zn/Cr para la oxidación de compuestos orgánicos en efluentes industriales a temperaturas en el rango 120-200° C. Los principales procesos comerciales basados en catálisis heterogénea se desarrollaron en Japón durante los últimos veinte años y utilizan metales preciosos soportados sobre óxidos de titanio y circonio. Estos sistemas llevan a cabo la oxidación de contaminantes orgánicos hasta el punto de permitir el vertido directo o la reutilización. Se trata de los procesos NS-LC, Osaka Gas y Kurita. (Este último no es propiamente un proceso de oxidación de materia orgánica, sino que se ha desarrollado para oxidar el amoníaco de aguas amoniacales a N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O utilizando nitritos a 170° C

sobre un catalizador de platino soportado. Con esta tecnología se han referido resultados aceptables a temperaturas menores de 100° C.)

- Método ZIMPRO

Oxida materia orgánica soluble o en suspensión en agua utilizando oxígeno o aire como oxidante a 150° C - 320° C y 10-220 bar. Su origen está en la década de los treinta del siglo XX cuando F.J. Zimmermann fundó Zimpro Products (actualmente USFilter Zimpro) para explotar la tecnología Zimpro.

Usos: acondicionamiento de lodos (Low Pressure Oxidation, LPO), regeneración de carbón activo (Wet Air Regeneration, WAR) y diversas aplicaciones para efluentes industriales.

- Proceso VerTech

Puesto a punto por la compañía VerTech, utiliza un reactor que opera a 275° C y 100 bar para el tratamiento de lodos. Desde 1994 opera una planta en Apeldoorn (Holanda) que trata 80t/día de lodos y elimina el 70% de la demanda química de oxígeno. Los sólidos residuales se utilizan como relleno (landfilling) y el nitrógeno se elimina mediante tratamiento biológico

- Proceso LOPROX (LOW PReSSure wet OXidation)

Desarrollado por Bayer AG, utiliza una cascada de columnas de burbujeo como reactor de oxidación. Opera a unos 150-200° C y a presiones en el rango 5-20 bar utilizando como catalizador  $Fe^{2+}$  y un co-catalizador orgánico. El tiempo de residencia medio en el reactor está en el rango 1-3 h, dependiendo de la composición del efluente, lo que permite la operación autotérmica a partir de 10 g/l. de demanda química de oxígeno. Su capacidad de eliminación de DQO llega al 90%, con un grado de mineralización del 60-65%. Existen varias plantas en operación en Alemania y Suiza.

- Proceso Ciba-Geigy

Utiliza aire como oxidante y como catalizador homogéneo una sal de cobre que se separa mediante precipitación como sulfuro de cobre. Opera a temperatura elevada (300° C) y consigue eficacias de eliminación de hasta el 99% en aguas con contaminantes muy refractarios a la oxidación, aunque no consigue eliminar totalmente el amoníaco. Existen varias unidades en operación en las plantas de la compañía en Alemania y Suiza.

- Proceso NS-LC

Utiliza un catalizador monolítico de Pt-Pd/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> y un sistema de flujo denominado “flujo gas líquido segmentado” en el que gas y líquido se alternan en el contacto con el catalizador. Opera a 220° C y 40 bar. Las conversiones de la mayoría de los compuestos orgánicos superan el 99%.

- Proceso Osaka Gas

Utiliza una mezcla de metales preciosos y de transición sobre  $\text{TiO}_2$  o  $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$  en forma monolítica o en esferas. Se ha utilizado para efluentes de coquerías y otros procesos de refinería que generan efluentes cianurados, así como lodos de depuradoras urbanas. Opera a  $250^\circ\text{ C}$  y 70 bar permitiendo reducir la demanda química y el amoníaco a  $<10$  ppm en un tiempo espacial de 24 min. Al catalizador se le supone una vida en actividad de ocho años.

## 6.- FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

### 6.1. DEFINICIÓN

Un fluido supercrítico (FSC) es cualquier sustancia que se encuentre en condiciones de presión y temperatura superiores a su punto crítico<sup>3</sup>.

El conocimiento de la existencia del estado supercrítico se remonta a hace unos 200 años. El punto crítico fue definido por primera vez en 1822 por el Barón Charles Cagniard de la Tour al observar que si un gas se calienta por encima de cierta temperatura ( $T_c$ , Temperatura crítica) por más que se comprima éste no alcanza el estado líquido.

A comienzos del siglo XX, se desarrollaron varios procesos industriales en condiciones supercríticas, tales como la síntesis de amoníaco y la polimerización del etileno, con la finalidad de obtener condiciones de reacción más favorables.

La investigación sobre fluidos supercríticos, las reacciones y procesos que se desarrollan en ellos, se ha impulsado poderosamente en las dos últimas décadas, debido a sus ventajas en cuanto a las condiciones de reacción y como sustitutos de otros disolventes orgánicos más tóxicos o peligrosos.

En un diagrama de fases clásico como el de la figura 6.1., se recogen los distintos estados de agregación de la materia en función de la presión y temperatura a la que se encuentra. Las curvas de fusión, sublimación y vaporización muestran zonas de coexistencia de dos fases, tan solo hay un punto de coexistencia de los tres estados, el llamado punto triple (PT).

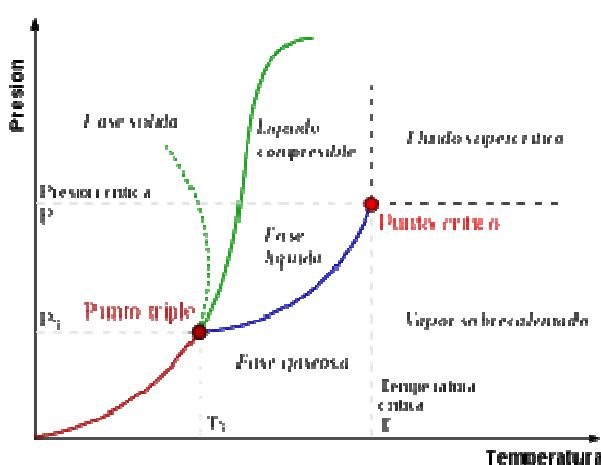


Figura 6.1. Diagrama de fases P-T.

<sup>3</sup> Punto crítico: representa el valor más alto de  $p$  y de  $T$  donde puede existir equilibrio vapor/líquido.

El cambio de estado se asocia a un cambio brusco de densidad y, para que se produzca, es necesario un aporte de energía denominada entalpía de cambio de estado. La línea de equilibrio líquido-vapor, no es ilimitada, sino que termina en el punto crítico (PC). La región del diagrama en la que la temperatura y la presión son superiores a los valores del punto crítico, constituye la región supercrítica.

Cuando se supera el punto crítico, ya no es posible generar una fase condensada por elevación de la presión. Un fluido supercrítico pasa directamente a líquido si se reduce la temperatura en condiciones isobáricas, o a gas si se disminuye la presión de forma isoterma, pero en ningún caso hay una línea de coexistencia del estado supercrítico con el líquido o el gas.

La temperatura y la presión críticas y por tanto la densidad crítica son características de cada sustancia. En la tabla 6.1. se muestran las condiciones de presión y temperatura que definen el punto crítico de las sustancias más estudiadas.

Tabla 6.1. Propiedades críticas de las sustancias más comúnmente empleadas en condiciones supercríticas

Sustancias	Temperatura Crítica [°C]	Presión Crítica [bar]	Densidad Crítica [kg/m <sup>3</sup> ]
Etileno	9.3	50.4	220
Xenón	16.6	58.4	120
Dióxido de Carbono	31.1	73.8	470
Etano	32.2	48.8	200
Óxido Nitroso	36.5	71.7	450
Propano	96.7	42.5	220
Amoníaco	132.5	112.8	240
I-Propanol	235.2	47.6	270
Metanol	239.5	81.0	270
Agua	374.2	220.5	320
Tolueno	318.6	41.1	290
Metano	190.4	45.4	162
Propileno	364.9	45.4	232
Acetona	508.1	46.4	278
Etanol	513.9	60.6	276

## 6.2. PROPIEDADES Y APLICACIONES

### 6.2.1. PROPIEDADES

En la región del diagrama de fases cercana al punto crítico, la mayoría de las propiedades de las sustancias cambian amplia y bruscamente. Estas variaciones pueden ser aprovechadas para algunas aplicaciones y, a menudo, solo se observan muy cerca del punto crítico, no teniendo tanta importancia cuando se opera en la región supercrítica. Por ello se hará distinción entre las propiedades del fluido en el punto crítico, o cerca de él y en la región supercrítica.

#### Propiedades en el punto crítico

Este punto singular que marca el final del equilibrio gas-líquido, tiene algunas propiedades termodinámicas muy peculiares, que en muchos casos se extienden a sus proximidades. Así:

En el punto crítico la compresibilidad isotérmica y el coeficiente de expansión térmico son positivos e infinitos. Mientras que la entalpía de vaporización en el punto crítico es cero.

El hecho de que estas y otras propiedades termodinámicas se hagan infinitamente grandes o se anulen en el punto crítico hace pensar que la región cercana al punto crítico tiene propiedades muy especiales. Sin embargo, las relaciones que subyacen entre las propiedades en el punto crítico y las interacciones moleculares no están suficientemente bien establecidas.

También el punto crítico está asociado a una gran anomalía térmica. De hecho, la capacidad térmica a volumen constante tiende a infinito. Esta es una de las propiedades claves que varía en un amplio rango de temperaturas y presiones en torno al punto crítico.

#### Propiedades en la región supercrítica

Un fluido supercrítico es un cuasi-estado con propiedades intermedias entre líquidos y gases, como se puede apreciar en la Tabla 6.2., lo que puede aprovecharse para beneficiarse de las propiedades de unos y de otros en determinadas aplicaciones.

Tabla 6.2. Densidad, viscosidad y difusividad de diferentes fluidos tipo.

	Densidad (Kg./m <sup>3</sup> )	Viscosidad (μPa·s)	Difusividad (mm <sup>2</sup> /s)
Gases	1	10	1-10
Fluidos Supercríticos	100-1000	50-100	0,01-0,1
Líquidos	1000	500-1000	0,001

Las propiedades generales de los fluidos supercríticos son:

- Tensión superficial

Es muy baja, permitiendo una alta penetrabilidad del fluido a través de sólidos porosos y lechos empaquetados, lo cual mejora la eficiencia de la extracción.

- Viscosidad

Sus valores son bajos, se encuentran entre los que presentan los estados líquido y gaseoso, lo que les proporciona unas características hidrodinámicas buenas, más favorables si se comparan con los líquidos.

- Difusividad

El coeficiente de difusión de un fluido supercrítico es mayor que el líquido, por lo que la transferencia de materia está más favorecida. La difusividad está fuertemente influenciada por la presión y la temperatura. Al aumentar la presión del fluido la difusividad disminuye. Sin embargo, esta propiedad aumenta con la temperatura. Por lo tanto, desde el punto de vista de esta propiedad, los fluidos supercríticos presentan ventajas respecto a los líquidos convencionales, en todos aquellos procesos en los que la transferencia de materia tenga importancia. Así por ejemplo, en procesos de extracción, desorción, reacciones rápidas controladas por difusión, etc.

- Compresibilidad

La característica más apreciable del fluido supercrítico es su gran compresibilidad, lo que le permite cambiar fácilmente su densidad. En la región supercrítica la densidad aumenta notablemente con la presión y disminuye al aumentar la temperatura, pero en cualquier caso su valor suele estar más próximo a los valores de los líquidos. Esta es la causa de sus buenas propiedades disolventes, ya que la alta densidad favorece las interacciones entre las moléculas del fluido y las del soluto.

- La fuerza de solvatación

Está relacionada muy directamente con la densidad y ésta disminuye de forma muy rápida cuando, a presión baja, se aumenta la temperatura. En general se observan las siguientes tendencias: Para temperatura fija, el poder de solvatación del fluido supercrítico aumenta con la densidad, en tanto que, para una densidad determinada, el poder de solvatación aumenta con la temperatura.

Se llega a la conclusión de que al modificarse la presión y la temperatura, no sólo se modifica la densidad, sino todas aquellas propiedades que guardan relación con ella, tales como la tensión superficial, difusividad, constante dieléctrica, poder de solvatación, etc.

## 6.2.2. APLICACIONES

La tecnología de los fluidos supercríticos está incluida dentro de las tecnologías limpias, es decir, aquellas que son respetuosas con el medio ambiente. Se trata de una tecnología puntera con grandes posibilidades, ya que es una nueva vía para la obtención de productos de origen natural, que permite el desarrollo de nuevos procesos no contaminantes y posibilita el desarrollo de un sector terciario dirigido hacia la nueva tecnología.

En los últimos años, ha experimentado un desarrollo notable, no sólo en procesos extractivos sino en otras de sus aplicaciones más novedosas y recientes. Esto es debido a las importantes ventajas que presenta frente a los procesos convencionales, como:

- Alta selectividad
- Ausencia de emisiones y residuos peligrosos
- Temperaturas de proceso suaves
- Ausencia de disolventes residuales
- Recirculación completa del FSC
- Ahorro energético

Sin embargo, pese a su demanda creciente y utilización en otros países como EE.UU., en España todavía es una tecnología en gran medida desconocida por la industria, y aquellas empresas que la utilizan contratan estos servicios en otros países, ante la carencia de oferta tecnológica de fluidos supercríticos en nuestro país.

A continuación se comentan algunas de las aplicaciones más importantes de estos fluidos.

### **Extracción y lixiviación con fluidos supercríticos**

La extracción con fluidos supercríticos es un proceso industrial, donde uno o más componentes se separan de la mezcla introducida, pudiendo ser el producto deseado tanto el extracto como el residuo de extracción.

Las aplicaciones de los fluidos supercríticos en extracción están basadas en su difusividad y poder solubilizante. La solubilidad de sólidos y líquidos en los fluidos supercríticos se incrementa mucho como consecuencia del gran aumento de la densidad en las proximidades del punto crítico.

Los disolventes más empleados en condiciones supercríticas incluyen compuestos apolares ( $\text{CO}_2$  e hidrocarburos) y compuestos fuertemente polares (trifluorometano y agua).

De todos ellos el  $\text{CO}_2$  supercrítico es el más empleado debido a algunas de sus características como son: temperatura crítica, propiedades disolventes, no ser tóxico, no inflamable o corrosivo y fácil de eliminar de los productos.

En la Tabla 6.3., se muestran las aplicaciones de fluidos supercríticos como disolventes de extracción.

Tabla 6.3. Tabla resumen de procesos donde se utilizan FSC como disolventes

Material procesado	Producto extraído	Disolventes
Granos de café	Cafeína	CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O
Flores de lúpulo	Extracto de lúpulo	CO <sub>2</sub>
Tabaco	Nicotina	CO <sub>2</sub>
Yema de huevo	Colesterol	CO <sub>2</sub>
Especies y plantas aromáticas	Aceites esenciales	CO <sub>2</sub> / cosolvente
Tejidos biológicos	Lípidos	CO <sub>2</sub>
Madera	Lignina	Alcoholes
Granos oleaginosos	Aceite	CO <sub>2</sub>
Carbón activado, catalizadores	Contaminantes	CO <sub>2</sub>
Suelos, sedimentos fluviales	Pesticidas	CO <sub>2</sub>
Soluciones acuosas	Fenoles	CO <sub>2</sub>
Soluciones de polímeros	Poliestireno	CO <sub>2</sub> / surfactante
Soluciones acuosas de proteínas	BSA	CO <sub>2</sub> / surfactante
Componentes electrónicos, fibras ópticas	Grasas	CO <sub>2</sub>
Alquitrán	Fracciones aromáticas	tolueno
Petróleo	Fracciones pesadas	pentano

### Síntesis y preparación de materiales

Los fluidos supercríticos permiten la preparación de materiales sólidos con propiedades controladas, entre las que pueden destacarse la obtención de aerogeles y la síntesis de partículas ultrafinas.

#### Obtención de aerogeles por secado supercrítico

Los aerogeles son materiales sólidos que se obtienen a partir de geles húmedos mediante un secado en condiciones especiales que permiten conservar la estructura del gel original. Si el gel se seca de forma convencional por evaporación del disolvente, las fuerzas capilares originan una fuerte contracción de la estructura que conduce a un xerogel con poros de pequeño diámetro y reducido volumen de poros. La utilización de condiciones supercríticas elimina la interfase líquido-vapor y por tanto las fuerzas de capilaridad, permitiendo conservar en gran medida la estructura inicial y obtener un aerogel de elevada porosidad y poros de mayor tamaño relativo. Para llevar a cabo el secado en condiciones supercríticas el gel húmedo se cubre de disolvente y se dispone en un autoclave, elevando la temperatura lentamente (con el consiguiente aumento de la presión) hasta superar el punto crítico. Para evitar la vaporización del disolvente, el sistema puede presurizarse previamente con un gas inerte. Una vez alcanzado el estado supercrítico, el sistema se despresuriza de forma isoterma, evacuando el fluido y dando lugar al aerogel.

Como disolventes pueden utilizarse agua o alcoholes, habituales en la preparación de aerogeles por el método sol-gel, o bien dióxido de carbono. En el primer caso, la

temperatura crítica es elevada ( $> 200^\circ \text{C}$ , Tabla 6.1.), por lo que el secado se denomina “en caliente”. Este tipo de secado tiene el inconveniente de la inflamabilidad de los alcoholes, que genera riesgos en caso de accidentes, y la posibilidad de reordenación de la red del gel debido a la temperatura elevada. Resulta así más aconsejable el secado “en frío”, utilizando dióxido de carbono, que reduce la posibilidad de modificaciones estructurales, aunque es preciso sustituir el disolvente utilizado durante la síntesis del gel por el dióxido de carbono en una etapa previa adicional. Por este proceso se obtienen aerogeles de sílice, alúmina, óxidos metálicos como zirconio, titanio, entre otros, con poros de tamaño elevado, que encuentran aplicación como catalizadores, adsorbentes y en la preparación de materiales aislantes de alta eficacia.

### Síntesis de partículas ultrafinas

La obtención de nano o micropartículas con distribución de tamaños controlados puede lograrse utilizando fluidos supercríticos con mejores resultados que por cristalización convencional ya que al conseguirse una elevada nucleación, se reduce el crecimiento de cristales, y además se evita en muchos casos el empleo de disolventes orgánicos convencionales.

Estas micropartículas tienen gran interés en la industria farmacéutica, por ejemplo, para la preparación de fármacos microencapsulados de dosificación controlada o para mejorar la biodisponibilidad de compuestos difícilmente solubles.

Entre otros métodos de preparación se han propuesto:

- Procesos sol-gel utilizando FSC

Se han aplicado para la fabricación de partículas cerámicas de pequeño diámetro empleando disolventes como etanol o 2-propanol, o mezclas de  $\text{CO}_2$ -alcohol y  $\text{CO}_2$ -agua en condiciones supercríticas para llevar a cabo la etapa de hidrólisis de los precursores organometálicos. Por este procedimiento se han obtenido  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  o  $\text{ZrO}_2$  con tamaños de partícula inferiores a  $2 \mu\text{m}$  y estrechas distribuciones de tamaños.

- Síntesis hidrotérmica

Operando con agua supercrítica se han preparado varios óxidos metálicos como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  o  $\text{CeO}_2$  con tamaños de partícula inferiores a  $1 \text{ mm}$ .

- Expansión rápida de disoluciones supercríticas

Solo es aplicable a sustancias solubles en un fluido supercrítico, lo que constituye una importante limitación. La disolución de la sustancia a tratar se somete a una expansión muy rápida en una tobera, de modo que la solubilidad disminuye bruscamente produciéndose un gran nucleación. Por esta vía se han logrado partículas de sílice, ácido salicílico y otros productos de interés farmacéutico con tamaños comprendidos entre  $0.2$  y  $20 \mu\text{m}$ .

La microencapsulación en la industria farmacéutica se utiliza para controlar la velocidad de liberación y por tanto, la de asimilación de los ingredientes, pero la

microencapsulación es también de interés en las industrias químicas y alimentarias, para aumentar la vida de los productos, posibilitando la liberación gradual de aromas y fragancias o reduciendo las interacciones entre los productos.

- Precipitación inducida por un antisolvente supercrítico (GAS)

Es aplicable a sustancias insolubles en el fluido supercrítico; consiste en disolver el producto a tratar en un líquido apropiado y ponerlo en contacto con un fluido supercrítico que provoca una sobresaturación instantánea y la formación de las nanopartículas.

- Obtención de partículas a partir de disoluciones saturadas de gas (PGSS)

Se satura el producto a tratar fundido con el fluido supercrítico y se somete a una expansión brusca en una tobera para obtener las micropartículas sólidas.

### Proceso UNICARB

Usa CO<sub>2</sub> para reducir hasta un 70%, la cantidad de compuesto orgánico volátil necesario para la pintura a pistola de automóviles, muebles, etc. La clave de este procesado es que el CO<sub>2</sub> puede reducir la viscosidad del polímero, que se usa como recubrimiento, manteniendo la disolución en una sola fase. La calidad del recubrimiento (pintura, lacado, etc.) es tan bueno o mejor que el obtenido por un proceso convencional y tiene la ventaja de reducir notablemente la polución.

### Reacciones en condiciones supercríticas

Actualmente son muchas las reacciones que se han estudiado para comprobar el efecto de las propiedades peculiares de los fluidos supercríticos en sistemas homogéneos y heterogéneos.

La utilización de fluidos supercríticos como disolventes en reacciones orgánicas en fase homogénea, está favorecida por la posibilidad de sustituir disolventes orgánicos convencionales tóxicos o contaminantes por otros compuestos más benignos, así como por algunas de las características singulares de dichos fluidos, entre las que pueden mencionarse: propiedades disolventes fácilmente modificables, efecto sobre la cinética de reacción al emplear presiones elevadas que afectan al volumen de activación, junto con la fácil separación de productos y reactivos no consumidos del disolvente.

El desarrollo de las reacciones catalíticas en fase homogénea utilizando FSC depende de la disponibilidad de catalizadores solubles en este medio, para ello es necesario que el metal que actúe de catalizador esté coordinado a ligandos solubles en el medio supercrítico.

Se han estudiado múltiples reacciones orgánicas en fase homogénea en condiciones supercríticas, empleando como disolvente principalmente dióxido de carbono, y en menor extensión, agua. Las principales son:

- Esterificación e hidrólisis
- Hidrogenación con catalizadores organometálicos. Hidrogenaciones asimétricas

- Hidroformilación
- Reacciones con organometálicos
- Reacciones fotoquímicas y radicalarias
- Oxidación con peróxidos de alquilo
- Cicloadición de Friedel-Crafts
- Reacciones de eliminación y reordenación
- Polimerización

En el caso de reacciones catalíticas heterogéneas, el empleo de fluidos supercríticos, además de los efectos vistos para las reacciones homogéneas, favorece la transformación de materia en la capa límite externa y en el interior de los poros del catalizador, acelerando las reacciones que tengan un control por difusión, reducen la desactivación del catalizador e incluso cogeneran los catalizadores envenenados. Son numerosas y muy variadas las reacciones estudiadas en condiciones supercríticas.

Alguna de estas reacciones son:

- Reacciones de alquilación
- Por ejemplo, la alquilación de benceno con etileno sobre zeolita.

- Síntesis de Fischer-Tropsch

La síntesis de Fischer-Tropsch, que permite obtener hidrocarburos líquidos a partir de monóxido de carbono e hidrógeno. Al operar en condiciones supercríticas se controla la temperatura de la reacción y hay una buena difusión de los reactivos y productos.

- Hidrogenación

La hidrogenación de compuestos insaturados en fase líquida presenta grandes resistencias difusionales, además de la baja solubilidad del hidrógeno en el sustrato. El uso de disolventes supercríticos (p. ej. CO<sub>2</sub> o etano) elimina estas dificultades.

- Procesado de combustibles y biomasa

Empleo de FSC como disolventes o reactivos para convertir carbones, pizarras bituminosas, fracciones petrolíferas pesadas o biomasa en hidrocarburos líquidos o gaseosos. Las condiciones supercríticas favorecen las etapas difusionales en el sólido a tratar y en el interior de los catalizadores, y evitan asimismo la formación de coque sobre estos últimos y su consiguiente desactivación.

El uso de metanol supercrítico permite la síntesis de biodiesel sin necesidad de utilizar catalizador.

### **Oxidación en agua supercrítica**

La oxidación de contaminantes en agua supercrítica constituye un método adecuado para la destrucción de residuos peligrosos. Posee la ventaja de que se produce una completa miscibilidad de compuestos orgánicos y oxígeno con agua supercrítica, transcurriendo la reacción en una única fase. Esta técnica puede destruir más del 99.9% de los materiales orgánicos peligrosos. Debido a que los productos de la reacción son agua, dióxido de carbono y ácidos, la mezcla final es completamente inocua. Esta aplicación se explica en mayor profundidad en el apartado 6.4.

## 6.3. EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

La extracción supercrítica es una operación unitaria de transferencia de masa, similar a la extracción clásica con la particularidad de utilizar como agente extractor un FSC en lugar de un líquido. Además, se tiene la ventaja de que pequeños cambios en la temperatura y/o presión en la región critica causan grandes cambios en la densidad del solvente y, por lo tanto, en su poder de disolución.

La extracción por los fluidos supercríticos (EFS) representa una de las tecnologías de desarrollo reciente en la gestión de aguas industriales, en condiciones de temperatura y presión elevadas, los compuestos orgánicos del agua se disuelven en el fluido, siendo liberados de éste a temperaturas y presiones bajas.

### 6.3.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

En la extracción por FSC, la corriente contaminada es introducida en un contenedor de extracción en el cual es continuamente cargado el fluido, previamente presurizado y calentado hasta el punto crítico en un compresor (Figura 6.2.). Los contaminantes orgánicos de la corriente contaminada se disuelven en el FSC. La expansión del FSC hace descender la solubilidad del contaminante orgánico en el FSC, produciéndose así la separación del contaminante orgánico del líquido extraído. El FSC es posteriormente comprimido de nuevo y reciclado hacia un contenedor de extracción.

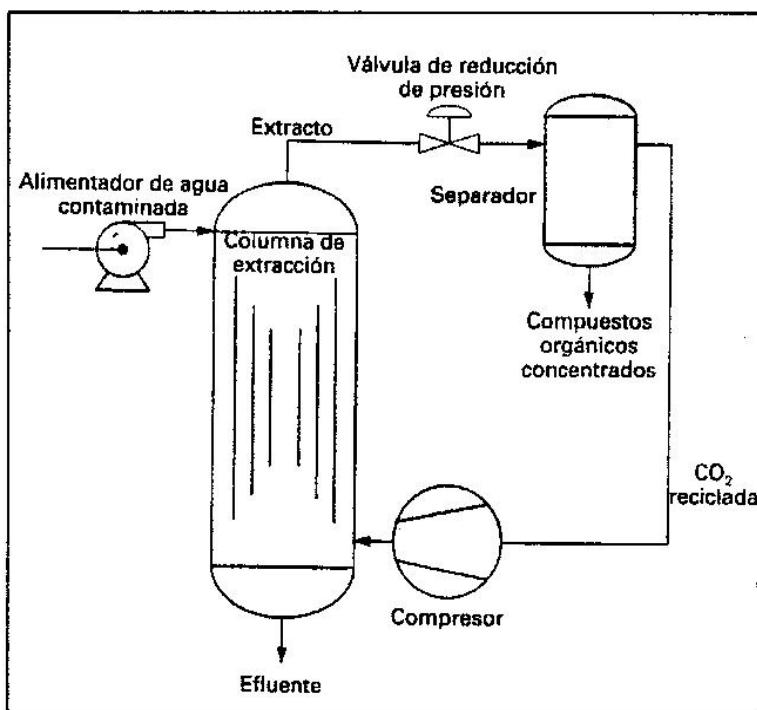


Figura 6.2. Esquema de extracción con fluidos supercríticos.

Alternativamente, en lugar de la reducción de la presión del FSC de salida, la temperatura puede ser disminuida a presión constante mediante el paso de FSC a través

de un intercambiador de calor. El resultado final es también una reducción de la solubilidad del contaminante orgánico en el FSC y la separación de ambos componentes.

### 6.3.2. CONSIDERACIONES DE DISEÑO

Una de las muchas decisiones que hay que tomar para el diseño de un sistema de extracción por FSC es la selección del solvente.

Los factores para la selección de solventes son los siguientes:

- Coeficiente de distribución
- Densidad: La separación de los FSC de la corriente de alimentación depende de la diferencia de densidad de las dos fases.
- Toxicidad: La toxicidad del solvente incrementa la utilización de CO<sub>2</sub> en un FSC.
- Tensión superficial
- Peligrosidad: La peligrosidad potencial en la tecnología de extracción por FSC incluirá la corrosividad y la flamabilidad.
- Recuperabilidad: Para que estos sistemas sean rentables es indispensable la posibilidad de reutilización del solvente.
- Temperatura crítica y presión: Las temperaturas y presiones críticas más bajas de un FSC abaratan el proceso.
- Reactividad química: Para la extracción por FSC no serían deseables las reacciones entre el solvente y el soluto, a diferencia de la oxidación con agua supercrítica, donde la reactividad es esencial.
- Coste

Mediante la ecuación 6.1., se puede calcular el coeficiente de distribución (coeficiente de partición) de un componente entre dos fases. En esta ecuación, el extracto es el solvente que sale del reactor, y el refinado es el efluente.

$$K = C_e / C_r \quad [\text{ec.6.1.}]$$

Donde  $K$  = coeficiente de distribución (sin dimensiones)

$C_e$  = concentración de compuestos orgánicos en el extracto en equilibrio (% en peso)

$C_r$  = concentración de compuestos orgánicos en el refinado (efluente) en equilibrio (% en peso)

El coeficiente de distribución es utilizado para determinar la cantidad mínima de solvente extraído, necesario para obtener un componente de la alimentación. Por ejemplo,  $K = 4$  indica que, al menos, se requerirá 1 Kg. del solvente extraído para obtener todo el componente de 4 Kg. de alimentación.

En aplicaciones actuales, la cantidad de solvente extraído estará en función de la eliminación requerida y será sustancialmente superior al mínimo.

Otra consideración importante de diseño para la extracción por FSC es que el material de construcción tiene que ser capaz de resistir las presiones y temperaturas extremas que requieren los sistemas de FSC y las características corrosivas de las corrientes supercríticas. Los contenedores de la extracción por FSC son normalmente construidas con acero inoxidable o vidrio.

### **6.3.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS**

La principal ventaja que presentan los procesos de extracción con fluidos supercríticos es que, a pesar de ser una tecnología relativamente cara, presenta una alta flexibilidad para alterar las propiedades del disolvente, la selectividad, la rapidez de separación de fases y la reducción de la contaminación de los productos.

Los FSC muestran una fuerte dependencia entre presión y disolución: a mayor presión mayor poder de disolución; además la facilidad de los FSC para vaporizar compuestos no-volátiles a moderadas temperaturas reduce el gasto de energía en comparación con procesos convencionales. Por otro lado, el consumo de energía para la recuperación del disolvente puede ser menor que el correspondiente a un proceso de stripping utilizando vapor de agua, ya que la única energía requerida es la eléctrica y no es necesario vapor.

Los FSC son recuperados fácilmente, por lo que el agua residual está prácticamente libre de disolvente. El disolvente puede ser recuperado con mínimas pérdidas por calentamiento isobárico o descompresión isotérmica al estado gaseoso.

Un proceso de EFS con temperatura controlada es altamente eficiente, ya que el calor es transferido entre las etapas de calentamiento y enfriamiento, en condiciones casi isobáricas. Por ejemplo, en la extracción supercrítica de residuos del petróleo a temperatura controlada, los costes de utilidad son reducidos un 60% comparado con procesos convencionales.

La alta inversión requerida para el montaje de un equipo de extracción con fluidos supercríticos, así como los pocos datos relativos a equilibrios de fases y de transferencia de materia en sistemas complejos, han impedido el empleo masivo de esta técnica de extracción, obligando a diseñar empíricamente las condiciones operativas ingenieriles y termodinámicas en la mayoría de los casos.

Sin duda, la principal desventaja de los procesos de EFS es el relativo coste de los equipos.

## 6.4. OXIDACIÓN EN AGUA SUPERCRÍTICA

La oxidación por agua supercrítica (OASC) representa una de las tecnologías de desarrollo reciente en la gestión de aguas industriales, junto con la extracción por fluidos supercríticos.

Es una tecnología que utiliza las propiedades del agua supercrítica en la destrucción de compuestos orgánicos y residuos tóxicos.

Comenzó a desarrollarse principalmente cuando Modell en 1975 desarrolló un proceso comercial y fundó la empresa Modar. Hoy en día presenta una alternativa económica para muchas aplicaciones de eliminación de residuos. Es una nueva metodología que tiene el potencial de cambiar todo el concepto de tratamiento de aguas residuales, la reutilización, y la aceptabilidad ambiental.

### 6.4.1. PROPIEDADES DEL AGUA SUPERCRÍTICA

Debido a sus propiedades únicas, el agua supercrítica es un medio excelente para la reacción, separación y transferencia de calor.

A 374 °C y 211 bar., las propiedades del agua supercrítica son:

- Baja tensión superficial por lo que puede penetrar fácilmente en materiales sólidos poco porosos y disolver dentro de la matriz insoluble los materiales que interesan extraer.
- Alta difusividad, le permite penetrar en las matrices sólidas mejor que los disolventes convencionales.
- Baja viscosidad que le proporciona propiedades de flujo muy favorables.
- Densidad elevada, muy adecuado para disolver sustancias. Además la densidad se modifica de manera muy acusada con cambios de temperatura y de presión.
- Tiene una constante dieléctrica similar a la de los disolventes orgánicos.
- El producto iónico disminuye alcanzando un valor límite de  $10^{-11}$ .
- Tiene una polaridad similar a la acetona.
- Disuelve compuestos orgánicos.
- Disuelve sales.
- Los procesos transcurren en fase homogénea.
- Se facilita la separación del soluto (por enfriamiento).
- Cataliza reacciones ácido-base.
- Es capaz de eliminar residuos.

La alta constante dieléctrica del agua en condiciones ambientales es debida a los fuertes enlaces de hidrógeno, los cuales proporcionan una solubilidad para compuestos orgánicos muy alta. Como un ejemplo del impacto en la solubilidad, en condiciones ambientales, el NaCl tiene una solubilidad en agua del 37% en peso (370.000 mg/l). En condiciones supercríticas, esto cae hasta 100 mg/l. En cambio muchos componentes orgánicos se transforman en miscibles en agua supercrítica. Por ejemplo, el benceno es miscible en agua supercrítica, pero tiene una solubilidad de sólo 1.700 mg/l a temperatura y presión ambiental.

#### 6.4.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La oxidación con agua supercrítica usa agua en condiciones de presión y temperatura superiores que las del punto crítico, entre 450 y 700 ° C y presiones cercanas a los 25 MPa. En estado supercrítico, el agua se comporta como un fluido cuya viscosidad, densidad y constante dieléctrica son relativamente bajas. En condiciones supercríticas, disminuye el número de uniones puente hidrógeno, aumenta la solubilidad de los compuestos orgánicos y gases (Ej. Benceno a 25° C → 0.07%, a 287° C → 18%, a >300° C → 100%,) y disminuye la solubilidad de los electrolitos.

Por ello, este método posee características que lo llevan a ser un excepcional sistema de tratamiento, con una eficiencia de oxidación mayor que 99,99 % en tiempos de contacto muy breves (5-60 segundos), que no requiere ningún tratamiento adicional de los productos gaseosos. Debido a la alta solubilidad del O<sub>2</sub> en el agua supercrítica, no existen problemas de transferencia de masa. Como además la tensión superficial es nula, el O<sub>2</sub> penetra en los poros más pequeños y puede oxidar cualquier sustancia orgánica.

La velocidad de reacción es muy alta debido a:

- La elevada temperatura.
- Ausencia de resistencia difusional.
- Generación de radicales hidroxilo (·OH), de gran poder oxidante.

Para los residuos no acuosos, el agua puede ser añadida en un sistema de reciclaje para proporcionar un medio para la reacción.

En dichas condiciones, la reacción se produce en una fase homogénea donde los productos de la oxidación son dióxido de carbono y agua, a excepción de los heteroátomos cloro y azufre que se transforman en los correspondientes ácidos o sales. Las reacciones son exotérmicas.

Como se muestra en la Figura 6.3, el agua presurizada y calentada (en condiciones supercríticas) conteniendo los contaminantes, es mezclada con aire comprimido en un reactor (cuerpo oxidante).

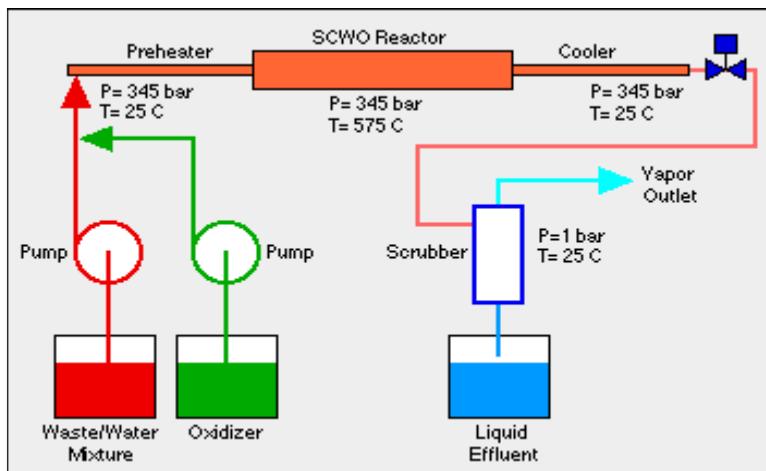


Figura 6.3 Diagrama de flujo del proceso OASC

Al inicio se puede requerir combustible adicional para los residuos diluidos, pero generalmente los residuos con una DQO mayor de 15 g/l son autosuficientes.

Desde el cuerpo oxidante la mezcla pasa a través de un separador de sólidos (la solubilidad de los componentes orgánicos en agua disminuye, alrededor de tres ó cuatro ordenes de magnitud, cuando el agua está en condiciones supercríticas) y a través de separadores de vapor de alta y baja presión para separar los gases (principalmente  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ ) del agua efluente. Una porción de la energía recuperada del separador de alta presión es utilizada para comprimir el aire influente.

Se han desarrollado dos tecnologías diferentes para llevar a cabo estos procesos:

- Tecnologías de superficie que operan con reactores de alimentación bajo presión mecánica.
- Tecnologías que utilizan un reactor tubular vertical (Figura 6.4) situado en un pozo profundo ( $>2200$  m) para conseguir la presión supercrítica por vía hidrostática, el cual comprende tubos concéntricos para la separación de flujo descendente y ascendente, y el peso del líquido es lo que proporciona una parte o toda la presión necesaria para lograr las condiciones de la reacción deseada.

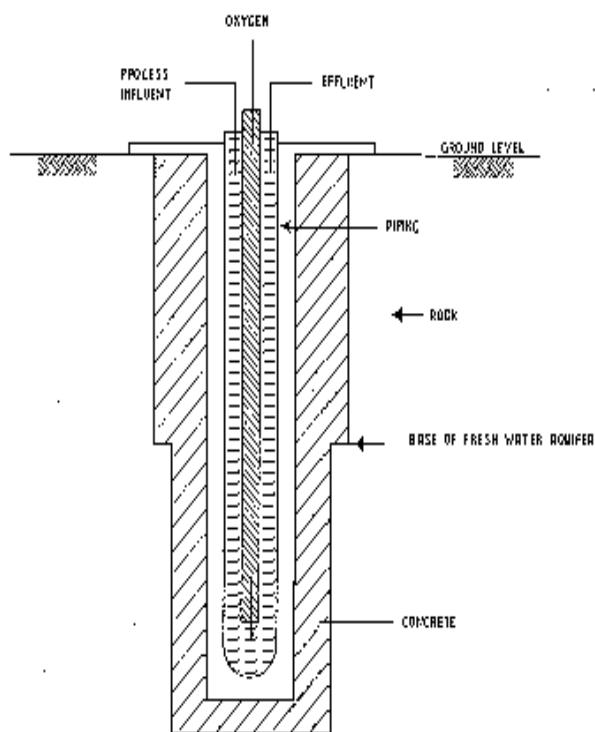


Figura 6.4. Reactor de oxidación supercrítica del agua de pozo profundo

La configuración más sencilla es el reactor tubular siempre y cuando la concentración de sales inorgánicas sea baja y no se apelmace ni se adhiera. Ya que si la concentración de sales es elevada, el empleo de reactores tubulares es problemático a causa de la formación de depósitos insolubles.

Modell desarrolló un reactor especial para solventar este problema, el reactor de pared transpirante (Figura 6.5. Proceso cerrado de ciclos). Dicho reactor, utilizado para la

oxidación en agua supercrítica, es un sistema cerrado que no produce emisiones atmosféricas. Además de esta ventaja, trabaja en un rango de temperaturas considerablemente más bajo (500-600 ° C) que los usados típicamente en incineración (2000-3000 ° C). Estas temperaturas relativamente bajas hacen que en los reactores no se formen óxidos de nitrógeno y se consuma una menor cantidad de combustible.

Un ejemplo de los reactores usados en este proceso es un reactor vertical cilíndrico dividido en dos zonas:

- Una zona superior, que se encuentra a temperatura supercrítica, a la que se alimenta la mezcla de reacción, donde tiene lugar la oxidación.
- Una parte inferior donde caen las sales insolubles formadas y que dan lugar a partículas sólidas. Esta parte del reactor está enfriada por la inyección de agua, tiene condiciones subcríticas y redisuelve estas sales permitiendo su extracción por la parte inferior.

Los principios de funcionamiento del proceso cerrado de ciclos son:

Los residuos se bombean, una vez precalentados, y se inyectan en la boquilla (10) donde se mezclan y se hacen reaccionar con la mezcla agua supercrítica-oxidante (9) en el inyector de residuos. Los subproductos de la reacción se enfrián y se separan, a través del puerto (1) para su posterior procesamiento. Con un control cuidadoso de las condiciones de separación, la masa de vapor de agua que sale del puerto de salida de vapor (1), junto con los gases de escape no-condensables es suficiente para satisfacer las necesidades de agua del proceso en el lugar (9). Para recuperar esta agua para el proceso, el vapor de agua debe ser separado de los gases no condensables. Esto se logra por el enfriamiento del vapor mezclado desde el puerto (1) y separa el agua líquida condensada. El enfriamiento se logra a través del intercambiador de calor, por la inyección de un condensado enfriado directamente en el agua caliente / vapor de la mezcla de gas. El agua condensada se recoge en el recipiente (4) y los gases extraídos no-condensables del proceso a través del puerto (5). El condensado se distribuye de nuevo al proceso por la bomba (6) y el calentador (8), que calienta el agua a temperatura supercrítica. El agua supercrítica se mezcla con el oxidante del calentador (8b) y se inyecta en el proceso en el lugar (9). La circulación de agua se puede ajustar de forma independiente al flujo de los residuos.

La reacción de los subproductos se refrigerará por inyección de la salmuera enfriada en la parte inferior del separador (11). Cáusticos u otros aditivos pueden añadirse a la salmuera antes de la inyección en el puerto (16) con el fin de controlar la corrosión, pH, sólidos, y la composición de los efluentes. Los sólidos son retirados de la salmuera por el separador de sólidos (13) y llevados al puerto de salida de los mismos (14). La circulación de la salmuera se puede ajustar de forma independiente al flujo de residuos.

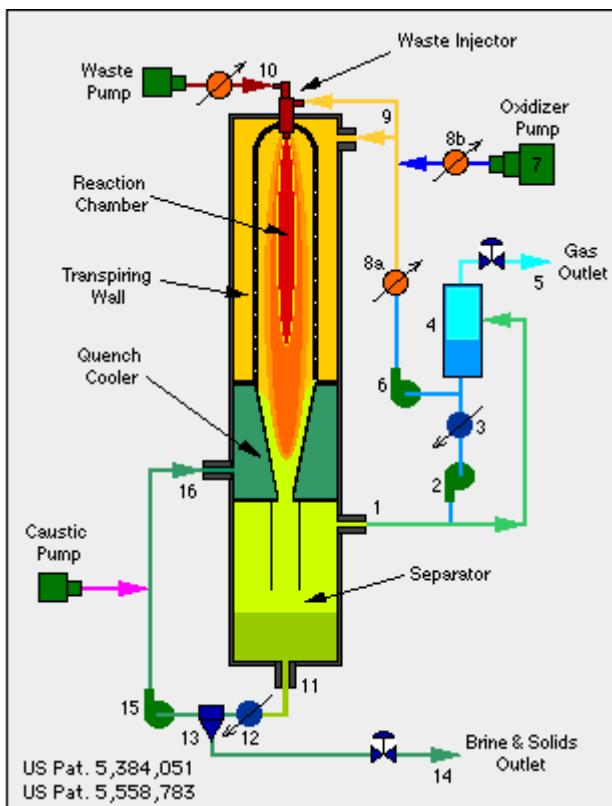


Figura 6.5. Proceso cerrado de ciclos en la OASC

Los principios de funcionamiento del proceso a bajas presiones (presiones subcríticas) son:

El reactor de pared transpirante en el proceso de ciclos cerrados puede operar en presiones supercríticas o subcríticas. A presiones supercríticas, el calentador (8) (véase Figura 6.7) sería simplemente un tipo de calentador. Para la operación de presión subcrítica, el calentador (8) tendría que incorporar una sección de evaporador y una sección de calentador.

#### 6.4.3. CONSIDERACIONES DE DISEÑO

Para que estos sistemas sean rentables es indispensable la posibilidad de reutilización del solvente. En la oxidación de compuestos orgánicos en agua supercrítica la reactividad es esencial, y las temperaturas y presiones críticas mas bajas de un FSC abaratan el proceso.

En la OASC, los compuestos orgánicos son destruidos. Las reacciones se producen en una fase homogénea simple, característica de los FSC, produciendo los productos finales:

Componentes orgánicos → dióxido de carbono  
 Cloro → cloruros  
 Compuestos de nitrógeno → nitratos



Se ha demostrado que este proceso es rentable como tratamiento de residuos acuosos con concentraciones de compuestos orgánicos en un rango de 1 a 20% en peso. En este rango, el calor de combustión aumenta la temperatura de FSC desde la temperatura crítica de agua (374 ° C) hasta 600-650 ° C.

Consideraciones de diseño adicionales incluyen:

1. La capacidad de presurizar del agua
2. La capacidad de formación de carbón
3. La eliminación de sólidos producidos

Si el agua tiene materia en suspensión, las partículas sólidas tienen que ser reducidas a menos de 100 micras de diámetro, que es el límite de tamaño de partícula para las bombas de alta presión.

Cuando los compuestos orgánicos son calentados lentamente hasta condiciones de agua supercrítica se puede producir la carbonización. La formación de carbón es indeseable debido a que éste se oxida más lentamente que los compuestos orgánicos solubilizados y como consecuencia de ello es necesario un mayor tiempo de retención en el oxidador.

La separación de sales orgánicas precipitadas durante el proceso puede ser un problema. Estos sólidos pueden adherirse a las paredes del reactor disminuyendo el volumen efectivo disponible para la reacción y, por ello, el tiempo de residencia en el reactor. También los sólidos pueden adherirse a las tuberías descendentes del reactor, taponando eventualmente las líneas. Los problemas de los sólidos pueden ser evitados lavando periódicamente el reactor y las tuberías. Los sólidos precipitados presentan un problema de eliminación y de disposición final debido al manejo de un rechazo concentrado o diluido corrosivo que tiene que ser tratado, antes de su disposición final, para eliminar los metales tóxicos.

Al igual que para la extracción de FSC, otra consideración importante de diseño para la OASC es que el material de construcción tiene que ser capaz de resistir las presiones y temperaturas extremas que requieren los sistemas de FSC y las características corrosivas de las corrientes supercríticas. La oxidación por agua supercrítica se lleva a cabo en contenedores de Hastelloy C-276 y en Inconel 625 (aleaciones hiperníqueladas). Sin embargo, la experiencia ha demostrado que la corrosión puede ser rápida en el tratamiento de los residuos que contienen halógenos, como el cloro.

Aleaciones resistentes a la corrosión, tales como Hastelloy C-276 e Inconel 625 no dan una protección adecuada contra el ataque de cloruros en las condiciones oxidantes en los sistemas de oxidación supercrítica del agua. Por ello, en los últimos años, los reactores de oxidación supercrítica del agua se han construido con capas impermeables fabricadas con aleaciones de titanio. Éstos han demostrado una mayor resistencia al ataque por cloruros. Sin embargo, estos reactores se limitan a unos 650° C de temperatura, debido a las limitaciones de la resistencia mecánica de la pared del recipiente debido a la presión.

#### 6.4.4. APLICACIONES DEL PROCESO OASC

La tecnología de oxidación supercrítica del agua se aplica para el tratamiento de una variedad de contaminantes incluyendo las aguas residuales de acrilonitrilo y cianuro, las aguas residuales de plaguicidas, los bifenilos policlorados, halogenados alifáticos y aromáticos, hidrocarburos aromáticos, MEK y compuestos de nitrógeno orgánico.

El proceso se utiliza para una amplia gama de residuos procedentes de fuentes municipales e industriales incluyendo lodos biológicos, químicos orgánicos industriales, plásticos, fibras sintéticas, pinturas y productos afines, orgánicos industriales, productos químicos agrícolas, explosivos, productos derivados del petróleo y el carbón, caucho y productos plásticos. En la Tabla 6.4., se muestran algunos de estos ejemplos.

Tabla 6.4. Ejemplos de los de distintos residuos y su % de destrucción.

<b>Tipo de residuo</b>	<b>Compuesto-parámetro</b>	<b>Condiciones oxidación</b>	<b>Concentración inicial</b>	<b>Destrucción %</b>
Herbicida	Herbicida	245° C-60 min.	735	98.2-99.3
Residuo caústico agotado	DQO	268° C-113 min.	108.100	89.3
	Fenoles totales		15.510	99.8
	Organosulfurados		3.010	94.0
Combustible de cohete	DQO	271° C-117 min.	42.130	94.0
	Hidracina 1,1-Dimetilhidrazina		12.700	>99.99
			9.250	>99.99
Plaguicida	DQO COD	281° C-182 min.	110.000 26.600	95.3 96.0

En la Tabla 6.5, se observan las reacciones estequiométricas para la oxidación completa de una serie de residuos.

<b>Residuos</b>	<b>Reactivos OASC</b>	<b>Productos OASC</b>
Celulosa	$C_6H_{10}O_5 + 6 O_2 \rightarrow 6CO_2 + 5 H_2O$	
Metano	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$	
Benceno	$C_6H_6 + 7,5 O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3 H_2O$	
Dioxina (PCDD)	$Cl_2-C_6H_2-O_2-C_6H_2-Cl_2 + 11O_2 \rightarrow 12CO_2 + 4 HCl$	
Cloroformo	$CHCl_3 + 0,5 O_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 3HCl$	
TNT	$CH_3-C_6H_2-(NO_2)_3 + 5.25 O_2 \rightarrow 7CO_2 + 2.5H_2O + 1.5N_2$	
Cloruro de hierro	$FeCl_2 + 0.25 O_2 + H_2O \rightarrow 0.5 Fe_2O_3 + 2 HCl$	

Los residuos que se pueden tratar mediante el proceso OASC son compuestos orgánicos, complejos de desechos orgánicos y complejos inorgánicos, y se encuentran clasificados en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6. Residuos tratados mediante el proceso OASC.

Compuestos orgánicos	Complejos de deshechos orgánicos	Complejos inorgánicos
Acetona	Adumbran	Alúmina
Arocloros (PCBs)	Bacillus	Cloruro amónico
Bifenilo	Salvado de cereales	Sulfato de amonio
Clorofluorocarbonos (CFC)	Residuos de cervecería	Hidróxido de amonio
Tetracloruro de carbono	Hidratos de carbono	Amoniaco
Dibenzo - p - dioxinas	Caseína	Ácido bórico
Cloroformo	Celulósicos	Bromuro
2 - clorofenol	Producto químico y agentes de guerra biológica	Bromuro
o - clorotoueno	Lechadas de carbón	Carbonato de calcio
Arocloros	Lignito	Cloruro de calcio
Ciclohexano	Turba	Óxido de calcio
Dextrosa	Residuos de carbón	Fosfato de calcio
DTT	Almidón de maíz	Sulfato de calcio
4,4 - diclorobifenilo	Petróleo crudo	Fluoruros
1,2 - dicloroetileno	Combustible diesel	Ácido clorhídrico
2,2 - dinitrotolueno	E. coli	Hierro
EDTA	Residuos emulsionados y aceites	Oxido de hierro
Glicol etileno	Endotoxinas (pirógenos)	Sulfato de litio
Fluoresceína	Procesamiento de alimentos y residuos agrícolas	Óxido de magnesio
Hexaclorociclohexano	Explosivos	Fosfato de magnesio
Hexaclorociclopentadieno	Aguas negras	Cloruro de mercurio
HMX	Fluido hidráulico	Bicarbonato de potasio
Metil etil cetona	Aceites lubricantes y grasas	Cloruro de potasio
Cloruro de metileno	Resinas de intercambio iónico	Sulfato de potasio
Nitrobenceno	Microalgas	Sílice
Nitroguanidina	Cauchos sintéticos	Carbonato de sodio
Nitrometano	Gas natural	Cloruro de sodio
PTN	Deshechos médicos	Hidróxido de sodio
RDX	Colorantes	Nitrato de sodio
Tetracloroetileno	Plaguicidas	Nitrito de sodio
TNT	Proteínas	Sulfato de sodio
Triclorobencenos	Residuos radiactivos mixtos	Suelo
1,1,1 - tricloroetano	Deshechos petroquímicos	Azufre elemental
1,1,2 - tricloroetano	Deshechos farmaceúticos	Dioxido de titanio
o - xileno	Solventes	Perclorato de amonio

#### 6.4.5. PROCESOS DE OXIDACIÓN EN AGUA SUPERCRÍTICA

La empresa Invista, en colaboración con el Clean Technology Group de la universidad de Nottingham, ha desarrollado el procedimiento de obtención de ácido tereftálico (monómero del proceso de producción de PET) por oxidación parcial de p-xileno en OASC. Este proceso presenta una alta selectividad comparado con el proceso convencional de oxidación, reduciendo significativamente todas las etapas de purificación del ácido tereftálico, especialmente eliminando la etapa de hidrogenación a alta presión.

Sin embargo, el proceso más desarrollado es el de oxidación total de compuestos tóxicos y peligrosos en agua en condiciones supercríticas, proceso OASC.

Dicho proceso ha sido desarrollado a escala industrial por las compañías Modar y MODEM, actualmente dentro del grupo de General Atomics, pero otras compañías como Foster&Wheeler y Chematur también comercializan la tecnología OASC. Las principales compañías suministradoras del proceso OASC y sus plantas comerciales se recogen en la Tabla 6.7.

La primera planta industrial fue construida por Eco Waste Technologies para la planta petroquímica de Huntsman en Austin (Texas, EEUU) en 1994, con una capacidad de tratamiento de 1.500 kg/h de residuos compuestos por disolventes tipo alcoholes y aminas. Eco Waste y Foster&Wheeler han desarrollado plantas piloto demostración en EEUU para el tratamiento de residuos militares y de los residuos generados por barcos de la armada.

En abril de 2001, la primera planta para la destrucción de fangos por oxidación en agua supercrítica comenzó a funcionar en Harlingen (Texas), con una capacidad de tratamiento de 9.8 t/día de fango seco. Esta planta aplica el proceso Hydrosolids desarrollado por HydroProcessing, y parece ser más rentable que otras alternativas más convencionales como la digestión termoóxidativa aerobia de fangos, debido a la venta de la energía generada como agua caliente y al uso del efluente de CO<sub>2</sub> para la neutralización de efluentes industriales.

En Europa, la empresa Chematur Engineering(Suecia) ha desarrollado el proceso Aqua Critox, adquiriendo la patente de EcoWaste, y ha desarrollado una planta de demostración de Karlskoga (Suecia) para el tratamiento de 250 kg/h de aguas residuales y fangos.

Basándose en las ventajas del proceso Aquí Critox, Chematur ha desarrollado otras dos aplicaciones comerciales para el proceso OASC:

1) Proceso Aqua Reci, desarrollado en colaboración con FENALCO AB, que se aplica a fangos municipales y de agua potable y que busca recuperar los coagulantes y/o el fósforo del residuo inorgánico a la salida del reactor.

2) Proceso Aqua Cat, desarrollado junto con Jonson Matthey para la recuperación de metales preciosos de los catalizadores gastados. La primera unidad de tamaño comercial empezó a funcionar en octubre de 2004, en Brimsdown (Reino Unido). Es la primera planta comercial del proceso OASC en Europa, y la mayor del mundo, con una

capacidad de tratamiento de 3 m<sup>3</sup>/h. Este proyecto ha sido galardonado con el Cristal Faraday Green Chemical Technology Awards 2004.

Tabla 6.7. Principales compañías y plantas comerciales del proceso OASC.

Compañía	Planta comercial	Aplicación (capacidad tratamiento)	Fecha
Modar	Nittetsu (Japón)	Residuos de fabricación de semiconductores:hidróxido tetrametilamonio, amoníaco e isopropanol (63kg/h)	1998
MODEM	Varias empresas (Alemania)	Residuos industria farmacéutica, papeleras y lodos (2000l/día)	Hasta 1996
General Atomics	Ejercito EEUU (Indiana)	Hidrolizado de gas nervioso VX, agentes químicos, explosivos, residuos navales y combustibles de cohetes(949 kg/h)	Pruebas 2000-2001
Foster&Wheeler	Ejercito EUU (Arkansas)	Tintes y gases militares (150 kg/h)	1998
EcoWaste Technologies	Huntsman Chemical(Texas)	Residuos compuestos por disolventes tipo alcoholes y aminas (1500 kg/h)	1994
Chematur	proceso AquaCritox (Suecia) poceso AquaCat (Japón)	Aguas residuales y fangos (250 kg/h) catalizadores gastados (3000 kg/h) fangos urbanos (1100 kg/h)	1998 2004 2000
SRI International	Japón	PCBs y residuos clorados	En construcción
Hydro-Processing	Harlingen (Texas)	Fangos urbanos e industriales (9.8 t fango seco/dia)	2001

En España, el grupo de investigación Procesos a Alta Presión, de la Universidad de Valladolid, comenzó a estudiar esta tecnología a escala piloto en 1993, con el desarrollo de un nuevo modelo de reactor de OASC para el tratamiento de aguas residuales industriales. En el año 2002 se realizó el escalado de esta planta a planta demostración, la cual está diseñada para operar a 650 ° C y 22 MPa., con una capacidad de tratamiento de 200kg/h, situada en las instalaciones de la empresa Cetransa, en Santovenia de Pisuerga (Valladolid). Este proyecto ha sido galardonado con el IchmE Water Awards 2003.



Figura 6.6. Planta piloto de agua supercrítica de gasificación integrado por Georgia, para demostrar la conversión de residuos orgánicos en diversas formas de combustible de gas de síntesis.

## 7.- EJEMPLO APLICADO A UN VERTIDO INDUSTRIAL

### 7.1. PROBLEMÁTICA DE LAS AGUAS RESIDUALES EN LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA

En las últimas décadas, la industria petroquímica ha tenido un elevado crecimiento debido a la alta demanda de combustibles fósiles y productos derivados del petróleo. El tratamiento y la reutilización de dichos productos presentan un acusado dilema en estos años, debido a los elevados precios de las materias primas.

Por otro lado, la adecuación a las últimas normativas de protección medioambiental, como por ejemplo, la directiva IPPC (Integrated Pollution Prevention Control), obliga a la industria petroquímica a realizar grandes inversiones en la minimización de residuos y reutilización de aguas residuales.

La mayor parte del agua residual generada en la industria petroquímica, no procede normalmente de una forma directa de reacciones químicas, aunque se pueda generar en dichas reacciones. En general, la generación de efluentes líquidos se debe mayoritariamente al tratamiento físico-químico de las materias primas o a la presencia de mezclas de síntesis en las fases intermedias de producción.

Los productos de las etapas individuales de tratamiento o las mezclas de síntesis se separan de las disoluciones acuosas mediante procesos tales como filtración, centrifugación, extracción o destilación.

Las corrientes de aguas residuales que se generan directamente de los procesos de síntesis son, por ejemplo:

- Aguas de lavado de productos.
- Condensados de vapores.
- Agua de refrigeración.
- Aguas de procesos de lavado y purificación de gases exceso o combustión.
- Aguas de lavado en general.

Además pueden contribuir otras corrientes de aguas residuales, como, por ejemplo:

- Aguas de lavado de gases de incineración u hornos.
- Purgas de aguas de calderas o circuitos de refrigeración.
- Aguas de lavado de filtros.
- Aguas de baldeo y fecales.
- Aguas de escorrentía en áreas con exposición a productos químicos.

Se va a realizar un estudio para la depuración y reutilización de aguas residuales, aplicado a una planta de Wehrle Umwelt, empresa ubicada en los Emiratos Árabes Unidos, la cual se dedica al tratamiento de gas natural y a la producción de MTBE (metil-ter-butil-éter, aditivo químico empleado como antidetonante en combustibles).

El tipo de aguas residuales de la planta que se van a tratar se caracteriza por una alta carga contaminante, con presencia de moléculas de difícil degradación mediante procesos convencionales de tratamiento aeróbico o anaeróbico.

Así, se pueden hallar compuestos tales como hidrocarburos, fenoles, mercaptanos, derivado de amonio, cianuros, etc. Las concentraciones de los contaminantes en la entrada del proceso se muestran en la Tabla 7.1.

Tiene un caudal de entre 55 y 155 m<sup>3</sup>/día de aguas residuales.

Tabla 7.1. Concentración de contaminantes del agua residual.

<b>DBO (mg/l)</b>	330
<b>DQO (mg/l)</b>	2100
<b>Contenido en sales (mg/l)</b>	3350

## 7.2. ALTERNATIVAS

Para el tratamiento de aguas residuales procedentes de refinerías de petróleo existen procedimientos como la ozonización o la cloración, sin embargo, suelen dejar residuos y en el diseño es importante la reutilización de las aguas residuales.

Además la oxidación catalítica requiere presiones y temperaturas elevadas.

El funcionamiento de un stripper por vapor presurizado es común en refinerías, pero este tratamiento se utiliza antes de la descarga en la planta de tratamiento biológico, para eliminar el sulfhídrico y el amonio de las aguas residuales, y no posteriormente. Por otro lado es necesario un importante coste de inversión.

El proceso de adsorción con carbón activo es un buen método para eliminar los contaminantes presentes en las aguas residuales del diseño, elimina fenoles, cianuros, sin embargo presenta un gran inconveniente, su coste de operación, que suele ser comparativamente alto y, por esta razón, su empleo queda restringido a los casos de necesidad.

Hay dos razones por las que la utilización de fluidos supercríticos no es muy aconsejable en el estudio: en primer lugar, si la concentración de sales es elevada, el empleo de reactores tubulares es problemático a causa de la formación de depósitos insolubles; y posteriormente la alta inversión requerida para el montaje de un equipo de extracción con fluidos supercríticos, así como los pocos datos relativos a equilibrios de fases y de transferencia de materia en sistemas complejos.

Sin duda, la principal desventaja de los procesos de extracción de fluidos supercríticos es el relativo coste de los equipos.

Sin embargo, la utilización de la tecnología de membranas es particularmente atractiva para la industria petroquímica, es la solución tecnológica para el tratamiento de aguas residuales industriales y los procesos de reutilización de las mismas, ya que dicha tecnología, acoplada a un reactor biológico, proporciona un efluente que permite ser

reutilizado como agua de proceso en los procesos de producción, adaptándose en cada caso a los parámetros de calidad exigidos.

Las razones por las que se elige el proceso de separación de membranas en el diseño son:

- Elevada calidad de efluente.
- Intensificación del proceso de degradación biológica, mediante la retención de compuestos refractarios.
- Reducidas necesidades de espacio.
- Bajos costes de operación.

### **7.3. DISEÑO DE UNA PLANTA PARA LA DEPURACIÓN Y REUTILIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES**

Se va a aplicar la operación de ultrafiltración, en combinación con otra tecnología, los reactores biológicos de membrana.

La ultrafiltración de membranas externas va a retener toda la biomasa del sistema biológico, así como los compuestos coloidales y parte de la carga de DQO presente en el agua residual. Ello aumentará el tiempo de residencia de los compuestos más refractarios y facilitará el acceso de la biología a los mismos.

El permeado de la filtración se va a encontrar libre de sólidos y, debido a ello, puede llevarse directamente a una etapa de osmosis inversa para separar las sales presentes y reutilizar el agua ya desmineralizada en el proceso de producción.

En la planta se van a instalar dos biorreactores con membranas en serie para la eliminación de carbono y nitrógeno.

El Reactor biológico de membranas (MBR) utilizado es un sistema de tratamiento de agua residual, donde la membrana es el límite físico que separa la zona donde se produce la degradación biológica de los contaminantes y la zona del agua tratada, libre de contaminantes y microorganismos.

Las membranas pueden estar dispuestas en el interior del reactor biológico (configuraciones con membranas sumergidas o integradas), en cuyo caso el efluente del reactor es el agua depurada, o en su exterior (configuraciones con membranas externas o con recirculación), donde el efluente del reactor (mezcla reaccionante) se hace circular hasta una unidad de microfiltración/ultrafiltración con el fin de separar el agua depurada del concentrado (Figura.7.1.), recirculando éste al reactor.

Los diseños con membranas sumergidas, al no tener que recircular grandes volúmenes de agua, consumen menos energía que los diseños con recirculación, sin embargo estos son menos complejos de funcionamiento y pueden presentar ventajas en el tratamiento de aguas residuales a alta temperatura, altos valores de pH, alta carga orgánica y alta toxicidad, por ello se elige el método de la recirculación.

Respecto de los sistemas biológicos aerobios tradicionales, los MBR actúan con concentraciones mayores de microorganismos: 10 g/l – 20 g/l frente a los 3 g/l de los sistemas convencionales, y tiempos de retención de sólidos mayores (edad de los fangos). Como consecuencia la producción de fangos es menor y permiten el crecimiento de una mayor diversidad de microorganismos, ampliándose las posibilidades de degradación de la materia orgánica compleja y refractaria. Además de necesitar: menos terreno para la instalación de la planta de tratamiento; menor tiempo de puesta en marcha del proceso; y ser más eficientes en el caso de tratamiento de aguas residuales industriales.

Los principales inconvenientes serán la formación de espumas, el ensuciamiento de las membranas y la necesidad de altas velocidades de transferencia de oxígeno, hechos todos ellos relacionados con las altas concentraciones de microorganismos de estos reactores.

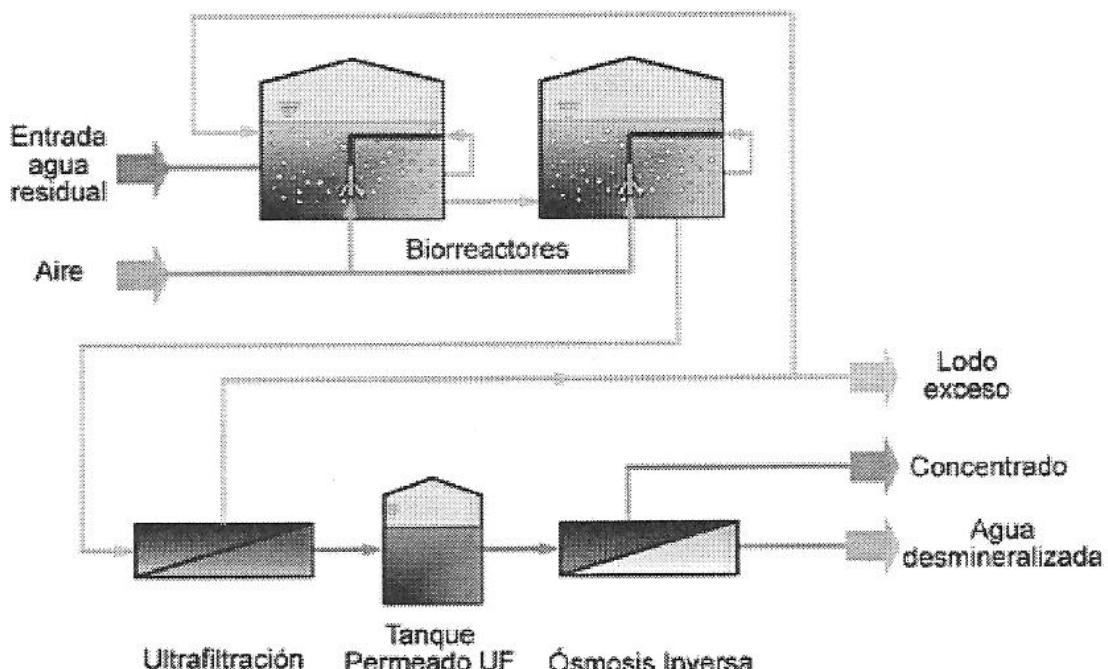


Figura 7.1. Esquema del diseño.

La unidad de filtración con membranas se instala en el interior de un contenedor, y se debe adecuar no solo al tipo y composición del efluente sino también a las condiciones de la instalación.

Por ello, se van a utilizar membranas microporosas de la marca HYDRAUTICS, con un peso molecular de corte de (MWCO: peso molecular por encima del cual la membrana impide el flujo del elemento) 50000 y superficie específica de 30 m<sup>2</sup>.

En los procesos de depuración de aguas de ultrafiltración, se utilizan estas membranas, donde la fuerza impulsora responsable del flujo de permeado a través de la membrana es una diferencia de presión, en este caso 200 Kpa, y la circulación del agua de alimentación es tangencial a la disposición de la membrana.

Se utilizarán filtros tipo tamiz, los cuales son membranas anisótropas, estructuras laminares o tubulares donde el tamaño de poro, la porosidad o la composición de la membrana cambia a lo largo de su espesor. Están constituidas por una delgada película (densa o con poros muy finos) soportada en otra más gruesa y porosa, de tal forma que la primera es la responsable del proceso de separación y la segunda aporta al sistema la suficiente resistencia mecánica para soportar las condiciones de trabajo. La película responsable del proceso de separación y la que aporta la resistencia mecánica están fabricadas con el mismo material (membranas de Loeb-Sourirajan).

Este tipo de membranas mejora los procesos de separación y por ello son la elección en nuestro diseño y en la mayor parte de los procesos a escala industrial.

Los materiales habitualmente empleados en la fabricación de este tipo de membranas son: poliacrilonitrilo, polímeros de polivinilcloruro/poliacrilonitrilo, polisulfonas, poliviniliden fluoruro, poliamidas aromáticas, acetato de celulosa y materiales cerámicos (óxidos de titanio, aluminio y silicio).

El material cerámico será el elegido para la membrana, cuya duración media es del orden de 2 a 3 años, debido a que las membranas han de sustituirse periódicamente, suponiendo un gasto elevado, éste material es el más duradero.

La configuración de nuestra membrana será del tipo denominado fibra hueca (*hollow fiber*). Las fibras huecas se disponen en módulos compactos con mayor superficie filtrante que los módulos de láminas planas y de membranas tubulares, permitiendo separaciones más eficientes. Son estructuras tubulares con 0.1-1.0 mm de diámetro externo y 50 mm de diámetro interno, dimensiones que son un orden de magnitud inferior a las denominadas membranas tubulares.

En la Tabla 7.2 se recogen algunas de las características más significativas de este tipo de disposiciones.

Parámetros	Capilares	Fibra hueca	Espiral	Tubular
Costes de producción (\$/m <sup>2</sup> )	10-50	<b>5-20</b>	5-100	50-200
Ensuciamiento	Bueno	<b>Pobre</b>	Moderado	Muy bueno
Caída de presión en zona permeado	Moderada	<b>Alta</b>	Moderada	Baja
Materiales específicos de la membrana	Sí	<b>Sí</b>	No	No

Los módulos membrana de tipo fibra hueca presentan menores costes que el resto de las configuraciones, uno de los motivos importantes de su elección.

El sistema se encuentra totalmente automatizado. Los ciclos de limpieza de las membranas (con aire a presión o química) se activan atendiendo a estímulos de presión transmembrana previamente consignados. Cuando la presión transmembrana baja de un valor umbral, automáticamente se inicia un período de limpieza.

En otras aplicaciones donde existen importantes problemas de ensuciamiento, se elegirían los módulos tubulares, debido al mayor diámetro de las membranas, pudiendo

en este caso compensar, su mayor coste y mayor consumo de energía, con los costes de operación debido a la limpieza y reposición de membranas.

Los módulos tipo placa-bastidor pueden ser una opción a los módulos tubulares, menos caros pero con mayores problemas de ensuciamiento.

Las concentraciones de los contaminantes tras el tratamiento de la ultrafiltración son mostradas en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3. Concentración de contaminantes tras el proceso de filtración.

<b>DBO (mg/l)</b>	<10
<b>DQO (mg/l)</b>	<200
<b>Contenido en sales (mg/l)</b>	3200

Finalmente se puede llevar a cabo un procedimiento de osmosis inversa para eliminar el contenido de sales.

## 7.4. COSTES

En la Tabla 7.4. se muestra la distribución media porcentual de los costes de capital y de operación del proceso.

<b>Costes de capital</b>	<b>%</b>
Bombas	30
Módulos de membranas	20
Estructuras	10
Tuberías y válvulas	20
Sistema de control	20
Total	100
<b>Costes de operación</b>	<b>%</b>
Sustitución de membranas	30-50
Limpieza	10-30
Energía	20-30
Mano de obra	15
Total	100

## 8.- FUENTES DE INFORMACIÓN

### 8.1. LIBROS

- SOTELO SANCHO, J. L., OVEJERO ESCUDERO, G. *Anales de química*, 99, octubre-diciembre, 2003.
- LAGREGA, E. *Gestión de residuos tóxicos. Tratamiento, eliminación y recuperación de suelos*. Madrid: McGraw-hill, 1996.
- PERRUT, M., *Supercritical fluids applications: industrial developments and economic issues*. Ind. Eng. Chem. Res, 2000.
- URIETA NAVARRO, J.S. *Fluidos supercríticos, aplicaciones actuales y perspectivas de futuro*. Zaragoza: Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza, 1997.
- TAYLOR, L.T. *Supercritical fluid extraction*. New York: John Wiley & Sons, cop. 1996.
- RIGOLA LAPEÑA, M. *Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales*. Barcelona: Marcombo Boixareu, D.L. 1989.
- ACEDO SÁNCHEZ, J. *Instrumentación y control avanzado de procesos*. España: Díaz de santos, 2006.
- LUQUE DE CASTRO, M.,D.; VALCARCEL, M. *Extracción con fluidos supercríticos en el proceso analítico*. Barcelona: Reverté, 1993.
- WALTER, J.; WEBER, JR. *Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos*. Barcelona: Reverté, 1979.
- BUENO, J.L.; SASTRE, H. y LAVIN, A.G. *Contaminación e Ingeniería Ambiental: Vol III, Contaminación de las Aguas*. Oviedo, 1997.
- RAMALLO, R.S. *Tratamiento de Aguas Residuales*. Barcelona: Reverté, 1993.

### 8.2. REVISTAS CIENTÍFICAS

- *Fluidos supercríticos*. CIENCIAHOY. Noviembre-Diciembre 1997. Volumen 8, número 43.
- *Procesos comerciales de extracción con fluidos supercríticos*. Ingeniería química. Noviembre 2006.

- *Uso de membranas de microfiltración y ultrfiltración en tratamientos terciarios para reutilización de aguas residuales.* Tecnoambiente. Junio 2005., número 112.
- *Nuevas aplicaciones de la microfiltración y la ultrafiltración tangencial.* Ingeniería química. Enero 2001.
- *Artículos técnicos. Oxidación avanzada en el tratamiento de aguas residuales.* Tecnología del agua. Febrero 2000., número 197.

### **8.3. TESIS DOCTORALES**

- MONTERO GARCÍA, Jessica. “Almacenamiento de hidrógeno en fibras de carbón activados con fluidos supercríticos”. Universidad de Salamanca . Facultad de Ciencias químicas. Julio 2009.
- MONTAÑES SALCEDO, Fernando Oscar. “Aplicación de la tecnología de fluidos supercríticos a la purificación de carbohidratos prebióticos”. Universidad de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Septiembre 2009.
- CACERES VÁZQUEZ, Julia. “Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar”. Universidad de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Junio 2002

### **8.4. PÁGINAS WEB**

- *Las técnicas de filtración tangencial y el medioambiente.* Revista número 3, IV trimestre, 1999.  
Disponible en internet: <http://www.asiain-asesores.com/rev3/pag31.htm>. [Febrero 2011]
- *Separación por membrana para tratamiento de agua residual.*  
Disponible en internet:  
<http://www.acsmedioambiente.com/LoNuevo/septiembre.htm>. [Febrero 2011]
- *Técnicas para la eliminación de residuos.*  
Disponible en internet: <http://www.Asecorp-online.com>. [Enero 2011]
- *Número monográfico sobre fluidos supercríticos.* Revista numero 99 (2),1999.  
Disponible en internet:  
<http://www.lenntech.es/tratamiento-de-aguas-residuales.htm> [Noviembre 2010]
- *Número monográfico sobre adsorción.* Revista numero 54,1998.  
Disponible en internet:  
<http://www.lenntech.es/adsorcion.htm#ixzz1HzxdIWXT>

[<http://www.lenntech.es/regeneracion-carbon-activo.htm#ixzz1HzyBUUhD>](http://www.lenntech.es/regeneracion-carbon-activo.htm#ixzz1HzyBUUhD)  
[Diciembre 2010]

- *Manual del Carbón Activo.*  
Disponible en internet: [<http://www.aguapedia.net>](http://www.aguapedia.net)  
[Diciembre 2010]
- *Máster en ingeniería del agua.* E.U. Politecina de Sevilla.  
Disponible en internet: [<http://www.activated-carbon.com>](http://www.activated-carbon.com)  
[Febrero 2011]
- *Stripping.* Disponible en internet: [<http://www.hidrosteam.com>](http://www.hidrosteam.com)  
[Marzo 2011]
- *Tar Innova. Tecnología ambiental.* Grupo Tar. Escuela universitaria politécnica de Sevilla.  
Disponible en internet: [<http://www.prueba2.aguapedia.org/tar/index.htm>](http://www.prueba2.aguapedia.org/tar/index.htm).  
[Febrero 2011]
- *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales.* Disponible en internet:  
[<http://www.madrimasd.org/.../vt2\\_tratamientos\\_avanzados\\_de\\_aguas\\_residuales\\_industriales.pdf .>](http://www.madrimasd.org/.../vt2_tratamientos_avanzados_de_aguas_residuales_industriales.pdf)  
[Enero 2011]
- *Contaminantes.* Disponible en internet:  
[<http://www.ambientum.com/revista/2002\\_22/CLSFCCNG1.asp>](http://www.ambientum.com/revista/2002_22/CLSFCCNG1.asp)  
[Febrero 2011]
- “*Nueva normativa en materia de vertidos de aguas residuales*”. Confederación hidrográfica del Ebro. Disponible en internet:  
[<http://oph.chebro.es/DOCUMENTACION/Calidad/vertidos/index.htm>](http://oph.chebro.es/DOCUMENTACION/Calidad/vertidos/index.htm)  
[Marzo 2011]
- “*Aguas residuales industriales*”. Ayuntamiento de zaragoza.  
Disponible en internet: [<http://www.ayto-zaragoza.es/medioambiente.es>](http://www.ayto-zaragoza.es/medioambiente.es)  
[Abril 2011]

