

BIBLIOTECA VIRTUAL



2. INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

La Comunidad Valenciana ocupa un puesto importante en la producción de curtidos de piel en el ámbito nacional, aunque a una gran distancia de Cataluña, comunidad donde se concentra la mayor parte de las empresas de curtidos. Solamente en Alicante, se encuentran localizadas más de 200 industrias dedicadas al *acabado de piel*.

Las industrias de acabados de piel son grandes consumidoras de agua, y en consecuencia, son grandes productoras de efluentes líquidos. Estos efluentes se caracterizan por poseer una elevada demanda química de oxígeno (DQO) así como contenidos elevados de aceites y grasas, sólidos y *color* debido a los reactivos utilizados durante el proceso productivo^{1,2}.

El tratamiento de dichos efluentes se limita en la mayoría de los casos a su homogeneización y sedimentación, con lo que se consigue una disminución de sólidos en el agua vertida. En algunos casos se efectúa una coagulación química, obteniéndose una disminución de la DQO, y digestión de fangos con lo que se logra disminuir el volumen de los mismos. Aún así, en la mayoría de los casos, estos tratamientos no son suficientes para cumplir la normativa vigente.

Actualmente, los requisitos que deben cumplir los vertidos líquidos a aguas superficiales en España vienen establecidos por el Real Decreto 849/1986 del 11 de abril (BOE nº 103 de 30/04/1986).

En lo que se refiere a vertidos a colectores urbanos, el municipio de Alicante está regulado mediante la Ordenanza de Vertidos del Servicio Municipal de Alcantarillado, establecido el día 3 de abril de 1987 (BOP nº 90 del 21/04/1987).

Colorantes

El vertido de colorantes en las aguas residuales es uno de los grandes problemas de contaminación de las industrias de acabado de piel. El color en el agua impide el paso de la luz y el oxígeno y, por lo tanto, desfavorece el desarrollo de microorganismos y su autodepuración o tratamiento biológico.

Las moléculas de colorante están formadas por uno o más grupos cromóforos, (grupos de átomos con enlaces insaturados que dan color a la molécula). Hay alrededor de 12 clases de grupos cromóforos, los más comunes son el grupo azo, que constituye el 60–70% de todos los colorantes textiles producidos, seguido del tipo antraquinona³.

Una gran parte del colorante aplicado, normalmente cerca del 30%, es desechado debido a su hidrólisis en el baño alcalino^{4,5}. Las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales, tienen una baja eficiencia de eliminación de estos colorantes. Como consecuencia, nuevas restricciones están siendo establecidas para la descarga de efluentes coloreados, por ejemplo, en Alemania y en el Reino Unido⁶ se obliga a las fabricas a decolorar sus efluentes *on-site*.

Debido a que los colorantes son resistentes a la degradación, es razonable que se consiga una baja eliminación de los mismos con los sistemas de lodos activados^{7,8,9} o distintas combinaciones de procesos químicos, físicos y biológicos^{10,11,12,13,14,15}. Entre los más de 100 azo colorantes probados por J. A. Field et al.¹⁶, solo una pequeña cantidad se pudieron degradar aeróbicamente. Esto es debido a que el grado de estabilidad de los azo colorantes bajo condiciones aeróbicas es proporcional a la complejidad de la estructura de la molécula¹⁷ y, normalmente, la complejidad de las mismas es elevada.

La tendencia actual es disminuir la concentración de las sustancias contaminantes en los vertidos industriales, por lo que se están estableciendo, cada vez más, mayores controles en la calidad del agua vertida siendo necesario generalmente un pretratamiento de las mismas.

Como se ha comentado anteriormente, uno de los principales problemas de las aguas residuales generadas por las industrias de acabados de piel es su color. Estas industrias, antes de verter sus aguas residuales al alcantarillado, deben de realizar un tratamiento para disminuir o eliminar el color presente en las mismas, con la finalidad de cumplir la Ordenanza de Vertidos del Servicio Municipal de Alcantarillado de la provincia de Alicante.

A continuación se presenta un resumen de la legislación que concierne a este grupo de empresas relativa a tratamiento y evacuación de vertidos¹⁸.

- **Europea**

- Directiva del Consejo de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad. (76/464/CEE).
- Directiva del Consejo de 17 de diciembre de 1979, relativa a la protección de las aguas subterráneas de la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas, (80/68/CEE).
- Directiva del Consejo de 26 de septiembre de 1983, relativa a los valores límite y a los objetivos de calidad para los vertidos de cadmio, (86/513/CEE).
- Directiva del Consejo de 12 de junio de 1986, relativa a los valores límite y a los objetivos de calidad para los residuos de determinadas sustancias peligrosas comprendidas en la lista I del Anexo de la Directiva 76/464/CEE (86/280/CEE).
- Directiva del Consejo de 16 de junio de 1988, que modifica el Anexo II de la Directiva 86/280/CEE, (88/347/CEE).
- Directiva del Consejo de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas (91/271/CEE).

- Directiva de la Comisión de 27 de febrero de 1998 por la que se modifica la Directiva 91/271/CEE, de 21 de mayo, del Consejo en relación con determinados requisitos establecidos en su anexo I, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas (98/15/CEE).

• Nacional

- Ley de Aguas de 2 de agosto de 1985.
- Real Decreto 849/1986 de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico que desarrolla los títulos preliminares, I, IV, V, VI y VII de la Ley 28/1985 de aguas.
- Orden de 23 de diciembre de 1986 por la que se dictan normas complementarias en relación con las autorizaciones de vertidos de aguas residuales.
- Orden de 12 de noviembre de 1987, normas de emisión, objetivos de calidad y métodos de medición de referencia relativos a determinadas sustancias nocivas o peligrosas contenidas en los vertidos de aguas residuales.
- Orden de 19 de diciembre de 1989, por la que se dictan normas para la fijación en ciertos supuestos de valores intermedios y reducidos del coeficiente K.
- Orden de 13 de marzo de 1989, por la que se amplía el ámbito de aplicación de la Orden de 12 de noviembre de 1987.
- Orden de 28 de junio de 1991, por la que se amplía el ámbito de aplicación de la Orden de 12 de noviembre de 1987.
- Orden de 25 de mayo de 1992, por la que se modifica la Orden de 12 de noviembre de 1987.

- Real Decreto 1315/1992 de 30 de octubre, por el que se modifica parcialmente el Reglamento del Dominio Hidráulico.
 - Real Decreto 484/95, sobre medidas de regularización y control de vertidos.
 - Ley 46/1999, de 13 de diciembre, de modificación de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas.
 - Real decreto 995/2000, de 2 de junio, por el que se fijan objetivos de calidad de determinadas sustancias contaminantes y se modifica el Reglamento de Dominio Público Hidráulico, aprobado por el Real decreto 849/1986, de 11 de abril.
- **Comunidad autónoma.**
- Ley 2/1992, de 26 de marzo, del Gobierno Valenciano, de Saneamiento de Aguas Residuales de la Comunidad Valenciana.
 - Decreto 8/1993, de 25 de enero, del Gobierno Valenciano, por el que se regula el procedimiento de elaboración, tramitación y aprobación del Plan Director de Saneamiento y Depuración de la Comunidad Valenciana, y de los planes zonales de saneamiento y depuración.
 - Decreto 7/1994, de 11 de enero, del Gobierno Valenciano, por el que se aprueba definitivamente el Plan Director de Saneamiento y Depuración de la Comunidad Valenciana.
- **Local.**
- Ordenanza de Vertidos del Servicio de Alcantarillado publicado en el BOP nº 90 del 21/04/1987.

2. Introducción

Los límites de vertido de aguas residuales a cauce público vienen establecidos por el Real Decreto 849/1986, además la Comunidad Valenciana establece límites de vertido a través de la Entitat de Sanejament¹⁹ y la legislación local (Ordenanza de vertidos del servicio de alcantarillado del 21/04/1987). En la **tabla 2.1** se muestra una comparación de los límites de vertido de algunos parámetros.

Tabla 2.1: Límites de vertido

Parámetro	NACIONAL			C. VALENCIANA	
	REAL DECRETO 849/1986			ENTITAT DE SANEJAMENT	LOCAL (ALICANTE)
	Tabla I	Tabla II	Tabla III	Conc. media diaria máx.	Límites
pH	Comprendido entre 5,5 y 9,5			5,5 – 9,0	5,5 – 10
T^a (°C)	(ΔT) 3	(ΔT) 3	(ΔT) 3	40	50
Color	Inapreciable en dilución 1/40 1/30 1/20			Inapreciable en dilución 1/40	*
SS (mg/L)	300	150	80	500	1.000
DBO₅ (mg/L)	300	60	40	500	1.000
DQO (mg/L)	500	200	160	1.000	-
SO₄²⁻ (mg/L)	2.000	2.000	2.000	1.000	1.000
NO₃⁻ (mg/L)	20	12	10	20	-
P_T (mg/L)	20	20	10	15	-
Cr(VI) (mg/L)	0,5	0,2	0,2	0,5	0,6
Grasas (mg/L)	40	25	20	100	200
Cr (mg/L)	4,5	3,2	2,2	2,5	5
Fe (mg/L)	10	3	2	5	10
Mn (mg/L)	10	3	2	5	1

* Ausencia de desechos con coloraciones indeseables y no eliminables por el sistema de depuración. No se permitirá el vertido de pinturas y disolventes orgánicos, cualquiera que sea su proporción (disposición final 2.B) 5)).

2.1 INDUSTRIAS DE ACABADO DE PIEL

El proceso industrial de curtición de la piel comprende, principalmente, tres etapas^{20,21}:

- la preparación de las pieles o fase de **ribera**
- la **curtición** propiamente dicha
- el **acabado final** de las pieles curtidas

En la primera etapa (**ribera**) las pieles, que han sido curadas con sal o salmuera, son lavadas para que recuperen la humedad y eliminar la sal. Tras ello se eliminan los tejidos grasos en la etapa de descarnado y, a continuación, se procede a la eliminación del pelo y su recuperación. Finalmente se realiza el rendido, con el que se consigue la limpieza de la epidermis, y el piquelado para facilitar la posterior curtición de la piel.

La fase principal de la producción del cuero es el **curtido** de la piel mediante compuestos inorgánicos (curtido al cromo), o agentes vegetales (curtido vegetal). En esta etapa se consigue la estabilización del cuero, confiriendo a la piel resistencia a microorganismos, resistencia hidrotérmica, resistencia enzimática, etc.

Actualmente, el tipo de curtición más utilizado es la curtición con sales básicas de cromo (III), también llamada *wet-blue*, debido al gran poder estabilizante que posee el cromo trivalente sobre el colágeno.

El concepto de **acabado** de la piel comprende una serie de tratamientos a los que se somete la piel curtida para darle las propiedades requeridas en cada caso por el mercado. Según el concepto general, el acabado comprende todos los procesos posteriores a la curtición, es decir, blanqueo, desengrasado, tintura, recurtición y engrasado, tratamiento de superficie con pigmentos y aprestos.

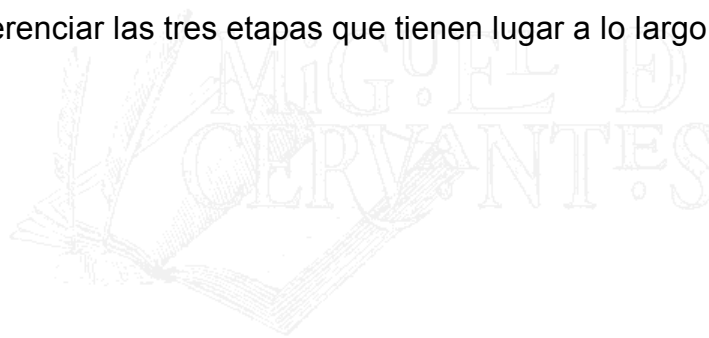
2. Introducción

Las industrias de *acabados de piel* trabajan mediante un sistema de producción por cargas, esto hace que los vertidos se realicen en régimen discontinuo.

Estos vertidos intermitentes pueden crear problemas en el funcionamiento de los sistemas de depuración, por lo que es conveniente disponer de un sistema de almacenamiento de vertidos para homogeneizar el caudal.

Debido a todos los procesos llevados a cabo durante el acabado de la piel, en el agua residual vertida pueden encontrarse productos tales como resinas, aceites, pigmentos, cargas y disolventes además de álcalis, ácidos y otros disolventes tipo alcohol y acetonas, así como tensioactivos.

En la **figura 2.1** se muestra el proceso global industrial de curtición de la piel, pudiéndose diferenciar las tres etapas que tienen lugar a lo largo del mismo.



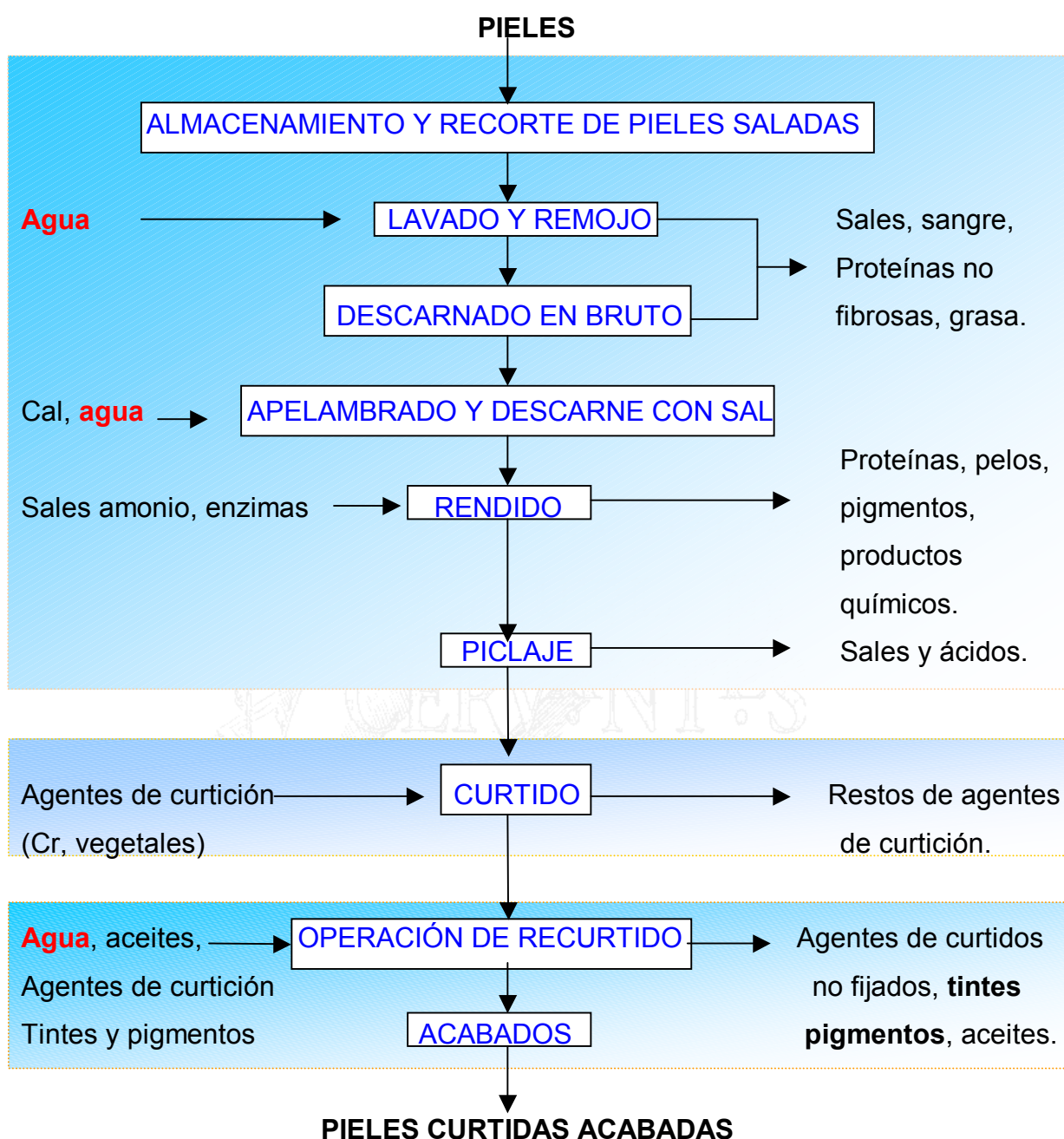


Figura 2.1: Esquema simplificado del proceso de producción de pieles curtidas²

2.1.1 PROCESO PRODUCTIVO DE UNA INDUSTRIA DE ACABADO DE PIEL PARA CALZADO

Cada industria de *acabado de piel* trata las pieles recibidas de una manera particular, que dependerá del tipo de piel con que trabaje y del uso al que esté destinada.

En el caso de la industria de piel para calzado, la empresa recibe como materia prima la piel curtida al *wet-blue* (curtidas al cromo) y dependiendo del tipo de piel, el proceso inicial que sufrirá la piel será diferente. Los procesos que se llevan a cabo en este tipo de industria son los siguientes:

Piel de cerdo:

➤ **Dividido.**

En esta primera etapa se divide la piel, obteniéndose la flor y el serraje. Este proceso tiene lugar en máquinas de dividido.

➤ **Ecurrido.**

Después del dividido se extrae parte del agua que trae la piel. Este proceso se lleva a cabo en máquinas de escurrido.

➤ **Repasado.**

En el repasado se disminuye el grosor de la piel. Se realiza en máquinas de repasado.

Piel de cabra:

➤ **Rebajado.**

En el rebajado se disminuye el grosor de la piel. Esta etapa tiene lugar en máquinas de rebajado.

➤ **Tintura.**

Con anterioridad al tratamiento de superficie, es necesario adecuar las pieles mediante una serie de tratamientos, esto se consigue en los bombos, que son unos tambores circulares giratorios en los que se introducen las pieles con los reactivos necesarios en cada etapa. Estos tratamientos se recogen en el proceso de tintura, que consta de los siguientes pasos:

A. Neutralizado.

Después de los procesos de curtición de la piel, el pH del cuero oscila entre 3 y 4, teniendo que desacidificarlo antes de realizar los siguientes pasos ya que si se seca el cuero al cromo sin haberlo neutralizado previamente, al ponerlo en contacto con diversos metales, contenidos en otros reactivos, se puede producir la corrosión de los mismos. Los fenómenos de corrosión y deterioro se limitan si se neutraliza el cuero.

En esta etapa se introducen las pieles en los bombos, se llena de agua a 50°C y se añade cierta cantidad de desengrasante y antiespumante antes de introducir sales alcalinas cuya función es subir el pH hasta, aproximadamente 6.

A continuación el bombo gira para favorecer la acción de la mezcla sobre las pieles.

Una vez transcurrido el tiempo necesario para que se produzca el efecto deseado se realiza el lavado de las pieles.

B. Tintura.

Inicialmente se añade amoníaco con el fin de desacidificar el cuero junto con un dispersante de color, a continuación se añade la combinación de colorantes deseada y se procede a la mezcla en el bombo durante un tiempo determinado.

C. Recurtición.

Este proceso proporciona al cuero sus propiedades finales. Normalmente se realiza con dos o más agentes distintos de curtición que pueden ser minerales (Cr ó Al), vegetales (mimosa) o sintéticos. Es una estabilización irreversible de la piel.

La recurtición solo se lleva a cabo si se considera que las pieles recibidas no han sido convenientemente curtidas.

D. Engrase.

Durante el engrase de las pieles, los elementos fibrosos deshidratados por la curtición se cubren con una capa de grasa que produce un efecto hidrificante, haciendo de nuevo blando el cuero, dándole un determinado tacto y mayor flexibilidad que la inicial.

E. Fijación.

La fijación consiste en introducir un cambio brusco de pH (hacia un pH ácido), con el fin de fijar los colorantes adicionados a las fibras.

F. Lavado.

Una vez finalizada la tintura se realizan varios lavados con agua.

Durante todo el proceso de tintura se genera un gran volumen de aguas residuales, que son vertidas a un tanque de homogeneización.

➤ **Secado.**

En el secado se extrae el agua absorbida por la piel durante el proceso de tintura. Se lleva a cabo en máquinas de secado al vacío.

➤ **Recortado.**

Las pieles son recortadas manualmente, eliminándose las partes “feas” de las mismas.

➤ **Ablandado y clasificado por tonos.**

El ablandado es una operación mecánica cuya finalidad es obtener un cuero más flexible. Esto se logra sometiendo las fibras del cuero acondicionado a un repetido doblado y estirado, lo que hace que las fibras se separen entre sí. En la **figura 2.2** se muestra el esquema de una máquina de ablandar.

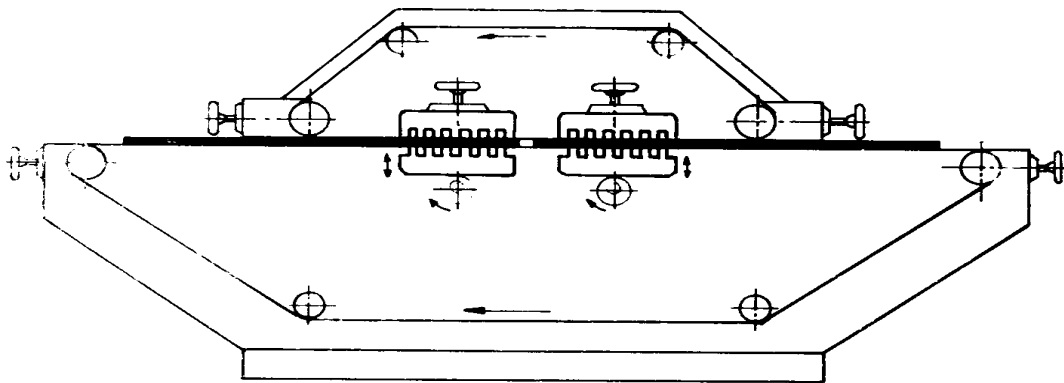


Figura 2.2: Máquina de ablandar vibratoria

A continuación se realiza el clasificado de las pieles por tonos, etapa que se realiza manualmente.

➤ **Tratamiento de superficie y clasificado final.**

El tratamiento de superficie se lleva a cabo en unas cabinas aerográficas llamadas pigmentadoras, las cuales están dotadas de cortinas de agua, túnel de secado y sistema de aspiración. En la **figura 2.3** se muestran las partes que componen una pigmentadora.

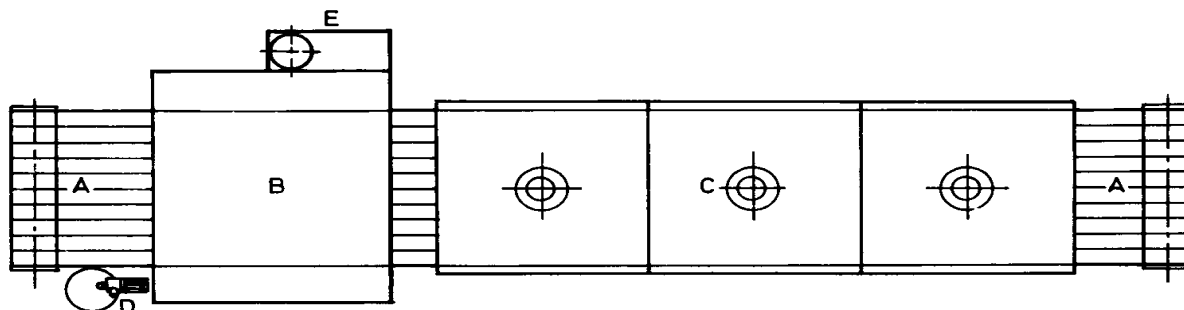


Figura 2.3: Pigmentadora de pistola

A.- Transportador de hilos B.- Cabina de pulverización C.- Túnel de secado D.- Bomba alimentadora E.- Extractor aire cabina

El tratamiento de superficie comprende una serie de tratamientos a los que se somete la piel curtida para darle las propiedades requeridas en cada caso. Estos tratamientos consisten en la aplicación de varias preparaciones (resinas, ceras, ligantes proteínicos, pigmentos, etc.) seguidas del correspondiente secado.

Existen tres tipos de acabado que se realizan según el requerimiento del cliente:

- *Acabado anilina*: la mezcla para este tipo de acabado se compone de colorante, agua y un diluyente alcohólico.
- *Acabado pigmentado*: en este caso la mezcla se compone de resina, laca, pigmentos y agua.
- *Top final*: este tipo de acabado utiliza ceras o lacas para conferir a la piel el aspecto o las propiedades demandadas por el cliente.

➤ **Planchado y medida.**

Mediante el planchado se consigue que la piel adquiera mayor superficie, se realiza en máquinas de planchar.

A modo de resumen, en la **figura 2.4** se muestra un diagrama de flujo del proceso al que se someten las pieles en una industria de acabados de piel para calzado, en él se muestra en que procesos se utiliza agua y en cuales se genera agua residual. Se ha estimado que la cantidad de agua utilizada por una industria de acabado de piel con una producción de 1.000.000 kg piel/año es de, aproximadamente, 15.000 m³/año.

Durante el acabado de la piel se produce un consumo de agua importante en las siguientes etapas: neutralizado (5.300 m³/año), tintura (340 m³/año), engrase (1.014 m³/año), fijación (680 m³/año), lavado final (6.900 m³/año) y tratamiento de superficie (320 m³/año).

Los procesos en los que se produce vertido de efluentes líquidos son el escurrido, neutralizado, fijación, lavado final y tratamiento de superficie. Junto al agua se vierten los reactivos utilizados que no hayan sido agotados en los baños.

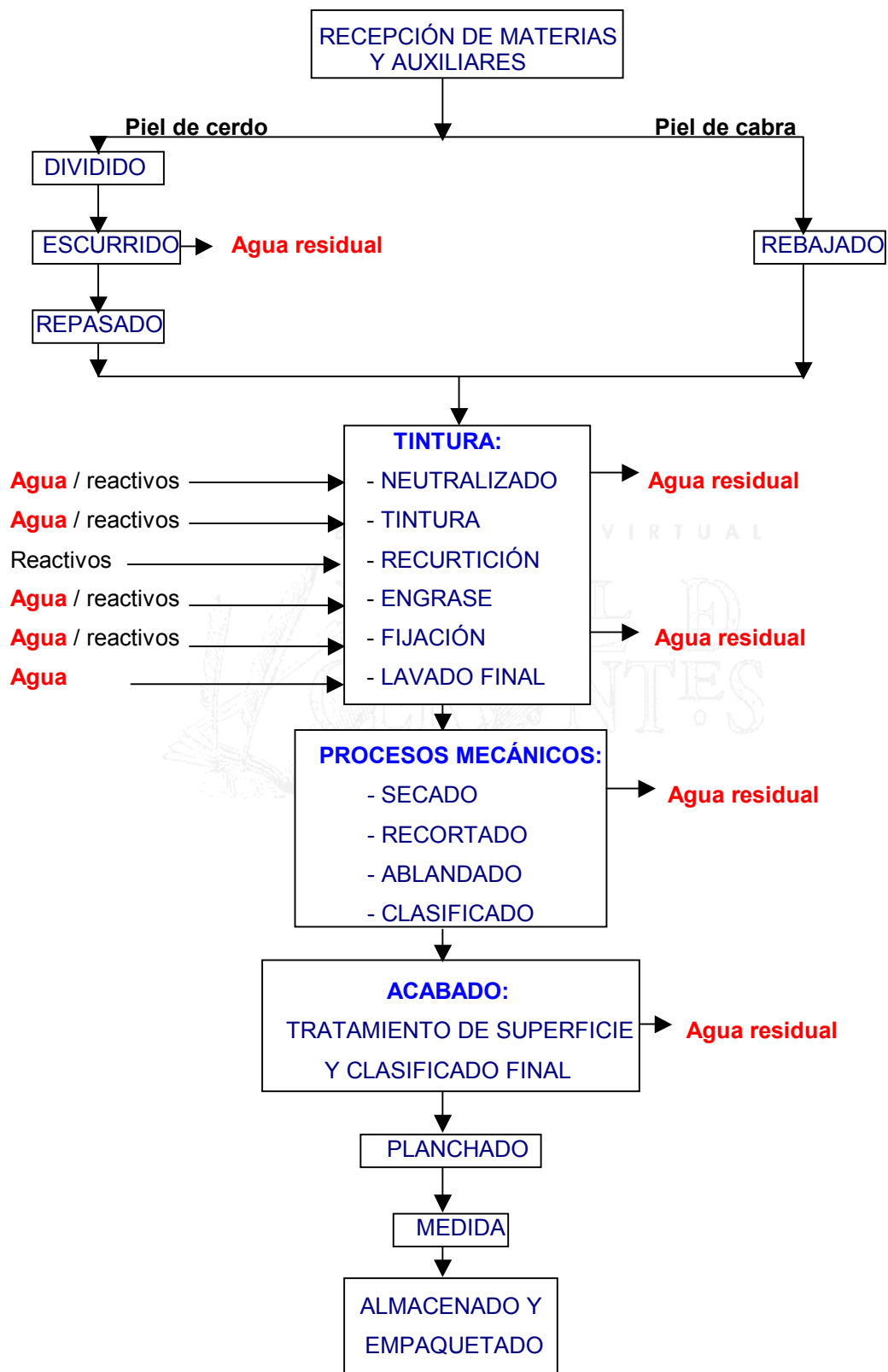


Figura 2.4: Diagrama de flujo del proceso

2.1.2 REACTIVOS

Para una empresa de acabado de piel para calzado, con una producción de 1.000.000 de kg. de pieles al año,96 los reactivos utilizados mayoritariamente durante el proceso y sus cantidades aproximadas se muestran en la **tabla 2.2**:

Tabla 2.2: Productos más utilizados en kg. / año

PRODUCTO	kg. / año
BOMBOS	
Sales alcalinas	40.000
Desengrasantes	5.000
Antiespumantes	2.000
Colorantes	15.300
Agentes fijadores de color	10.000
Amoniaco	10.000
Curtiente vegetal	10.000
Engrasantes	60.000
Fungicidas	200
Ác. Fórmico	32.000
ACABADOS	
Pigmentos	2.000
Resinas	11.000
Colorantes	4.800
Ceras	7.500
Lacas	5.500
Disolventes	48.000

Se consideran como probables contaminantes de las aguas vertidas los reactivos adicionados durante el proceso de acabado no absorbidos totalmente por la piel, además de otros residuos como pueden ser productos no fijados a la piel durante la curtición, retales de piel generados en otros procesos, etc.

Colorantes

Los colorantes son compuestos orgánicos obtenidos hoy, en su mayoría, por síntesis de aminas y otros derivados con grupos bencénicos, naftalénicos o antraquinónicos, principalmente a través de enlaces azoicos.

Además del colorante propiamente dicho, en las preparaciones industriales se halla de ordinario sulfato y/o cloruro sódico procedentes de la preparación y neutralización de los colorantes ácidos y del proceso de estandarización, en el que también se emplean otros compuestos como dextrinas, ácido cítrico o tartárico y agentes dispersantes, como dinaftalendisulfonato sódico o ligninas sulfonadas. Algunos de estos componentes son necesarios para la mejor redisolución o dispersión de las moléculas de colorante y su mayor rendimiento tintóreo, pero otras solo actúan como diluyentes con objeto de reducir el precio por kilo de producto. Todas estas adiciones aumentan la contaminación, puesto que ninguno de ellos se fija a la piel.

Existe una estrecha relación entre el color de una sustancia y su estructura electrónica. Una molécula o ion muestra absorción en el rango visible o ultravioleta cuando la radiación (fotones) causa una transición electrónica hasta el estado excitado.

La producción o cambio de color de la molécula está relacionado con la deformación de la estructura normal de misma. La irradiación causa variaciones en la energía electrónica de moléculas que contienen uno o más *grupos cromóforos* (que son los responsables del color), por ejemplo agrupaciones atómicas con enlaces insaturados (C=C; benceno; C=O; N=N; C=S, N=O; C≡N). Los cromóforos contienen orbitales π^* vacíos hacia los cuales pueden ir, desde los orbitales σ o π , los electrones excitados. En la **tabla 2.3** se muestran algunos grupos cromóforos típicos con sus posiciones de absorción para compuestos simples que contengan estos grupos²².

Tabla 2.3: Grupos cromóforos

G. cromóforos	>C=C<	Benceno	>C=O	-N=N-	>C=S	>N=O
$\lambda_{m\acute{a}xima}(nm)$	180	255	277	347	400	665

El color de una molécula puede ser intensificada por sustituyentes llamados *grupos auxocrómicos* (CH_3 , Cl, NH_2 , OH, SH, Br). Su efecto es debido a la habilidad para impulsar electrones dentro o fuera de los orbitales moleculares del cromóforo, por lo que aumentan o disminuyen la energía del orbital π^* vacío.

Se pueden dar cuatro efectos auxocrómicos²³:

- hipercrómico: aumento en la intensidad de la absorbancia
- hipocrómico: disminución en la intensidad de la absorbancia
- batocrómico: desplazamiento a lejanas longitudes de onda
- hipsocrómico: desplazamiento a cercanas longitudes de onda

Los colorantes más utilizados por las industrias de acabado de piel se pueden clasificar como aniónicos, catiónicos o no iónicos. Los grupos cromóforos en los colorantes aniónicos y no iónicos son mayoritariamente los grupos azo y las antraquinonas^{24,25}. Los grupos azo ($N=N$) son utilizados en más del 50% de todos los colorantes comerciales.

2.2 SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Hoy en día, cada vez existen más compuestos restringidos y controlados, y los límites de los contaminantes vertidos son cada vez más bajos, por ello, para cumplir los límites establecidos, la industria debe emplear el tratamiento que sea necesario para que las aguas residuales vertidas cumplan la normativa vigente.

Ya que el coste del tratamiento de un vertido es elevado, se debe intentar reciclar el agua al proceso productivo, logrando de esta manera que el coste del tratamiento se compense total o parcialmente con el coste del agua.

El tema del reciclado del agua es de suma importancia hoy en día, sobre todo en zonas con escasez de agua, y es la tendencia de las tecnologías del futuro.

2.2.1 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Como norma general, los tratamientos de los diversos efluentes residuales se pueden dividir en los siguientes^{26,27,28,29,30,31}:

- Tratamientos físico-químicos primarios
- Tratamientos secundarios (biológicos)
- Tratamientos terciarios (avanzados)

➤ **Tratamientos físico-químicos primarios**

La finalidad de estos tratamientos son la homogeneización y concentración del caudal, eliminación de materias flotantes, de aceites y grasas, de sólidos en suspensión, ajuste de pH y precipitación de metales pesados. Estos objetivos se consiguen mediante los siguientes tratamientos:

- *Cribado*: elimina materias flotantes mayores de 5 mm.
- *Homogeneización*: se consigue la neutralización de compuestos y caudales y concentraciones homogéneos.
- *Neutralización*: precipitan los metales pesados y se consigue un pH apto para tratamientos biológicos.
- *Coagulación-floculación*: se aglomeran las partículas menores de 1 μm , facilitando su sedimentación.
- *Separación de fases*: por sedimentación, flotación, filtración y centrifugación, se eliminan sólidos en suspensión y coloides. Por flotación se eliminan grasas y aceites.
- *Oxidación-Reducción*: cambio en el estado de oxidación para reducir la toxicidad o facilitar la eliminación posterior.

➤ **Tratamientos secundarios (biológicos)**

Este tipo de tratamientos se emplea para destruir la materia orgánica mediante la utilización de microorganismos. Los más utilizados son:

- *Aeróbios*
 - *Lodos activados*: se oxida la materia orgánica mediante microorganismos aeróbios.
 - *Filtros percoladores*: la materia orgánica es oxidada por organismos aeróbios y anaerobios.
 - *Lagunas de aireación*: mediante microorganismos aeróbios en la superficie y anaeróbios en el fondo se produce la oxidación de la materia orgánica.
- *Anaeróbios*
 - *Digestión anaerobia*: la materia orgánica es degradada por microorganismos anaeróbios.

➤ Tratamientos terciarios

Los tratamientos terciarios se pueden utilizar para obtener un agua de calidad apta para ser reutilizada. Dentro de este tipo de tratamientos se encuentran los siguientes:

- *Intercambio iónico*: sirve para eliminar compuestos orgánicos como fenoles, aminas, etc.
- *Procesos de membrana*: eliminan compuestos orgánicos y no orgánicos, dentro de este tipo de proceso se encuentran:
 - *Microfiltración*: retiene microorganismos y partículas.
 - *Ultrafiltración*: retiene compuestos orgánicos con alto peso molecular.
 - *Nanofiltración*: retiene compuestos inorgánicos.
 - *Ósmosis inversa*: elimina compuestos inorgánicos.
 - *Electrodialisis*: elimina compuestos inorgánicos.
- *Adsorción con carbón activo*: elimina compuestos orgánicos.
- *Arrastre con vapor o aire*: elimina compuestos orgánicos.
- *Procesos de oxidación química*: se elimina materia orgánica biodegradable y no biodegradable por oxidación química (con H₂O₂, O₃, luz UV, etc.).
- *Incineración*: se produce la combustión de los contaminantes para su eliminación.
- *Desinfección*: se eliminan los microorganismos mediante cloración principalmente.

2.2.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN QUÍMICA

Mediante los procesos de oxidación química se puede eliminar tanto la materia orgánica biodegradable como la no biodegradable, y pueden aplicarse de varias maneras³²:

- Como etapa de pretratamiento a cualquier proceso biológico, cambiando la estructura de los compuestos orgánicos (tóxicos para los microorganismos o no biodegradables) y convirtiéndolos en biodegradables.
- Como etapa de postratamiento, para una oxidación final de un vertido antes de ser evacuado a la red de alcantarillado. Se utiliza cuando el vertido no cumple la normativa a la salida del tratamiento biológico.
- Como etapa principal de tratamiento de aguas residuales, produciendo un vertido que cumpla las normas exigidas y degradando la materia orgánica a CO₂, H₂O y otros compuestos inorgánicos.

Las operaciones de tratamiento secundario y de **oxidación química**, actualmente implantadas en las depuradoras parecen, en ocasiones, no ser suficientemente eficaces para conseguir aguas con un mínimo contenido en contaminantes orgánicos, por ello resultan necesarias otras etapas de tratamiento que logren este objetivo³³. En este sentido, los **Procesos de Oxidación Avanzada (POA)** constituyan, posiblemente, en un futuro próximo uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos de vertidos industriales (industrias químicas, agroquímicas, *textiles*, *de pintura*, etc.), urbanos o simplemente aguas superficiales o subterráneas contaminadas.

Recientes investigaciones^{34,35,36,37,38,39} han demostrado que las limitaciones en cuanto a velocidad de reacción pueden eliminarse y los costes pueden reducirse, utilizando combinaciones de oxidantes u oxidantes con luz ultravioleta. A estos procesos se les denomina actualmente Procesos de Oxidación Avanzada (POA). Otros autores definen los Procesos de Oxidación Avanzada como aquellos procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), de elevado potencial de oxidación (2,8 voltios).

La gran reactividad del radical hidroxilo hace que esta especie sea extremadamente inestable y reactiva. En estos procesos, la velocidad de reacción es lo suficientemente rápida como para que con instalaciones no excesivamente grandes se puedan obtener buenos rendimientos de oxidación.

Son muchos y diversos los compuestos orgánicos susceptibles de ser eliminados o degradados mediante la acción de los radicales hidroxilo. Una gran cantidad de ácidos (fórmico, láctico, etc.), alcoholes (metanol, benzol, etc.), colorantes (antraquinona, diazo, monoazo) y compuestos nitrogenados pueden reaccionar con radicales hidroxilo generados mediante procesos de oxidación avanzada¹².

La reactividad de los compuestos orgánicos puede dividirse en función del tipo de compuesto, tal y como se refleja en la **tabla 2.4**.

Tabla 2.4: Reactividad frente a la oxidación de los diferentes compuestos orgánicos

REACTIVIDAD DE COMPUESTOS ORGÁNICOS	
Alta	
Fenoles, aldehidos, aminas aromáticas, comp. orgánicos de azufre.	
Media	
Alcoholes, comp. aromáticos alquilsustituídos, grupos alquilo insaturados, carbohidratos, cetonas alifáticas, ácidos, esteres, aminas.	
Baja	
Hidrocarburos halogenados, comp. alifáticos saturados, benceno.	

En la **tabla 2.5** se muestran los potenciales estándar de reducción de diferentes especies oxidantes, en ella se observa que el del radical hidroxilo está muy cercano al del flúor y por encima del resto de los oxidantes empleados en tratamientos químicos convencionales.

Tabla 2.5: Potenciales de reducción de diferentes oxidantes químicos

Especie	E°(V)	E°/E°(Cl₂)
Flúor	3,06	2,25
Radical hidroxilo	2,80	2,05
Átomo de oxígeno	2,42	1,78
Ozono	2,08	1,52
Peróxido de hidrógeno	1,78	1,30
Permanganato de potasio	1,70	1,25
Ácido hipocloroso	1,49	1,10
Cloro	1,36	1,00
Dióxido de cloro	1,27	0,93
Oxígeno	1,23	0,90

2. Introducción

Los oxidantes más utilizados son: oxígeno, peróxido de hidrógeno, hipoclorito sódico, permanganato potásico, cloro y ácido hipocloroso, peróxido de hidrógeno con catalizadores (Cu^{2+} , Fe^{2+}), dióxido de cloro y ozono (están dados de menor a mayor reactividad). Tanto el dióxido de cloro como el ozono deben ser generados *in situ*, mientras que los demás pueden ser transportados²⁷ y almacenados.

Los procesos de oxidación los podemos clasificar en función del tiempo que se llevan aplicando: procesos convencionales y nuevas técnicas (que se están desarrollando desde hace pocos años), o se puede establecer una diferenciación en función del tipo de intermedio oxidante, siendo el radical hidroxilo el más empleado por su alto carácter oxidante. Así, un ejemplo de esta clasificación es la mostrada en la **tabla 2.6**.

Tabla 2.6: Ejemplo de clasificación de procesos de oxidación

		Procesos de oxidación convencionales			Nuevas técnicas de oxidación		
		Procesos de Oxidación Avanzada (radicales $\cdot\text{OH}$)					
Procesos de oxidación	Cl_2	H_2O_2	H_2O_2	Reactivo	UV	UV +	O_3 +
	+ pH	+ Fe	Fenton	UV	H_2O_2	O_3	H_2O_2

2.2.3 PROCESOS DE OXIDACIÓN CONVENCIONALES

En los procesos de oxidación convencionales, en muchos casos, no se usará una técnica sola, sino que suelen ir unidos a un pretratamiento y, en algún caso, a un tratamiento posterior. A pesar de las limitaciones, los procesos de oxidación son una buena solución para el tratamiento de los efluentes contaminados, con la ventaja importante de que destruyen los contaminantes y no transfieren el problema a otra fase del tratamiento.

2.2.3.1. Proceso de cloración

A causa de su estructura (capa externa de 7 electrones rodeando el núcleo), el cloro posee una gran reactividad. Los átomos de cloro tienen una fuerte tendencia a adquirir un electrón extra para completar una capa de ocho. Esto hace que el cloro sea un poderoso agente oxidante y funcione como tal en la mayoría de sus reacciones químicas, favoreciendo la destrucción de la materia orgánica.

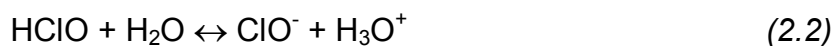
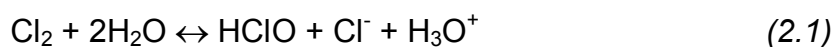
Hay que tener en cuenta que el comportamiento del cloro y sus productos derivados es distinto según se utilice como desinfectante o como oxidante. Por ejemplo, la eficacia del cloro como bactericida aumenta al disminuir el pH, mientras que su eficacia como oxidante para sustancias como el SH_2 , NO_2^- , Mn^{2+} , Fe^{2+} y CN^- aumenta generalmente al aumentar el pH⁴⁰.

Cuando se añade cloro o sus compuestos al agua, se desprenden los siguientes compuestos⁴¹:

1. Ácido hipocloroso (HClO), ion hipoclorito (ClO^-) y cloro elemental (Cl_2). La distribución de las tres especies depende del pH. El cloro elemental, procedente del cloro gaseoso, sólo perdura durante breves instantes dentro de la zona de pH normal. Las dos especies prevalentes (HClO y ClO^-) se denominan en la práctica *cloro libre disponible*.

2. Introducción

Las reacciones que tienen lugar cuando se añade cloro gas al agua son las que se muestran a continuación:



El sentido de desplazamiento de estas reacciones de equilibrio depende del pH del medio. Así, para los distintos pH encontraremos diferentes especies predominantes:

Tabla 2.7: Especie predominante en función del pH

pH	Especie predominante
< 2	Cl ₂
5	HClO
5-10	HClO + ClO ⁻
10	ClO ⁻

La influencia del pH en la disociación del ácido hipocloroso es tan grande que se definen dominios de existencia para las especies ácido hipocloroso e ion hipoclorito.

Tabla 2.8: Evolución de las concentraciones de ác. hipocloroso e ion hipoclorito en función del pH⁴²

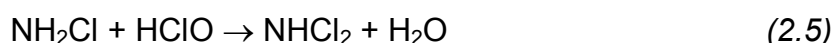
pH	% HClO	% ClO ⁻
5	99,8	0,2
6	97,8	2,2
7	81,3	18,7
8	30,3	69,7
9	4,2	95,8
10	0,4	99,6

Normalmente, el cloro libre se añade en forma de sales de hipoclorito, en este caso la reacción que tendría lugar es:

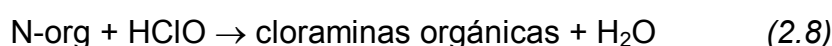


2. Monocloramina (NH_2Cl), dicloramina (NHCl_2) y tricloruro de nitrógeno (NCl_3). Para la producción de estos compuestos en el medio debe haber amoníaco o nitrógeno orgánico. De nuevo, la distribución de las especies será función del pH. El tricloruro de nitrógeno no se forma en cantidades significativas dentro de la zona normal de pH, y las dos especies predominantes (NH_2Cl y NHCl_2) reciben el nombre de *cloro combinado disponible*.

Al final del proceso tendremos cloro libre (ácido hipocloroso e ion hipoclorito) y cloro combinado (cloraminas). Las cloraminas tienen bajo poder germicida e imparten al agua olor y sabor desagradable (olor a fenol). Las reacciones fundamentales son las siguientes:



3. Cloraminas orgánicas complejas. En presencia no sólo de amoníaco, sino también de nitrógeno orgánico, se formarán cloraminas orgánicas de diferentes tipos, esquemáticamente la reacción podría plantearse de la siguiente forma⁴³:



Por lo tanto, cualquiera que sea la forma de cloro utilizada (gas o hipoclorito sódico), es el pH el factor que determinará la naturaleza de las especies presentes en el agua.

Tanto en el tratamiento de aguas destinadas a consumo humano, como en depuración de aguas residuales, los compuestos más importantes que reaccionarán con el cloro son los siguientes⁴⁴: proteínas, aminoácidos, amoníaco, nitritos, materia orgánica carbonatada, cianuros, hierro, manganeso y sulfuro de hidrógeno. Frente a estas sustancias, el ácido hipocloroso presenta tres principales modos de acción⁴⁵:

- Reacciones de oxidación con las especies susceptibles de reducción.
- Reacciones de adición con los enlaces no saturados.
- Reacciones de sustitución electrófila con las posiciones nucleófilas.

2.2.3.2. Proceso H_2O_2 /pH

El peróxido de hidrógeno es un oxidante muy interesante dentro de los oxidantes convencionales más utilizados y es cada vez más utilizado debido a que no produce compuestos clorados, su uso no genera precipitados y se descompone en agua y oxígeno que aumentan la biodegradabilidad del efluente. Además, el peróxido de hidrógeno no es biocida, por lo que no afecta a un tratamiento biológico posterior.

Por todo ello, el peróxido de hidrógeno es un oxidante medioambientalmente aceptable para el tratamiento de las aguas a las que se añade, ya que no introduce agentes extraños en el medio de reacción y, además, es totalmente miscible en agua por lo que no comporta problemas de solubilidad.

Actualmente, el peróxido de hidrógeno está siendo ampliamente utilizado por la industria como oxidante ya que es un oxidante más fuerte que el cloro o el permanganato. Es usado en la eliminación de color, y se aplica ampliamente como agente blanqueador en las industrias textiles⁴⁶.

Dependiendo de las condiciones de reacción y de las especies presentes en el medio, el peróxido de hidrógeno puede reaccionar de forma directa o tras haberse disociado en radicales libres. Esta generación de radicales puede producirse por dos mecanismos⁴⁷:

- Ruptura del enlace O-H, con una entalpía de 90 kcal/mol:



- Ruptura del enlace O-O, con una entalpía de 50 kcal/mol:

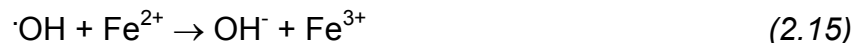
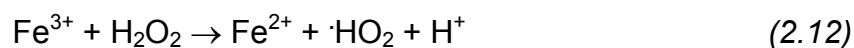
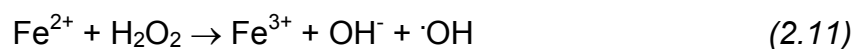


El peróxido de hidrógeno presenta una gran selectividad de oxidación, particularmente, bajo las condiciones adecuadas de concentración, pH y temperatura. G. R. Peyton y W. H. Glaze (1986)⁴⁸ demostraron que si se utiliza un exceso de peróxido de hidrógeno, los radicales hidroxilo producen radicales hidroperóxidos ($\text{HO}_2\cdot$), que son mucho menos reactivos que los hidroxilo y, por lo tanto, reducen la eficiencia.

Por sí solo no reacciona con algunos contaminantes orgánicos, por ejemplo, no lo hace con el ácido benzoico⁴⁹ ni con el fórmico. Sin embargo, ha sido eficaz en la oxidación de varios compuestos orgánicos nitrogenados y sulfurados, obteniéndose como productos de reacción sustancias menos tóxicas³³.

2.2.3.3. Proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

El peróxido de hidrógeno en presencia de catalizadores, como el hierro, mejora la oxidación, generando radicales hidroxilo que reaccionan con las sustancias orgánicas y reducen los compuestos de forma similar al ozono:



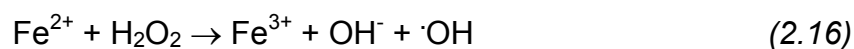
Mediante este proceso, las aguas residuales tóxicas pueden ser tratadas para reducir simultáneamente la toxicidad y el contenido de materia orgánica. Esta oxidación química da lugar a la oxidación parcial de las sustancias orgánicas refractarias a especies más biodegradables⁵⁰.

2.2.3.4. Proceso Fenton

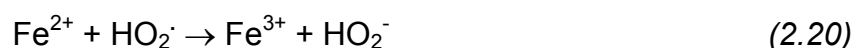
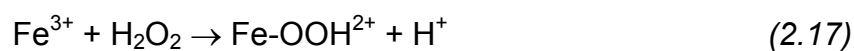
Para el tratamiento de aguas residuales muchos tratamientos químicos, físicos y biológicos han sido probados. Una de estas tecnologías ampliamente utilizada en años recientes es el proceso de oxidación Fenton, que posee la ventaja de producir simultáneamente la oxidación y coagulación química^{51,52,53}. Así, en un trabajo reciente, K. W. Kuo⁵⁴, utiliza el reactivo Fenton para decolorar colorantes en aguas residuales.

Este proceso consiste en la oxidación por combinación del peróxido de hidrógeno con hierro(II) y se realiza en medio ácido, que corresponde a la máxima relación de formación de radicales libres en el sistema $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$ donde el hierro se utiliza como catalizador. Este proceso, donde se controla la concentración de peróxido de hidrógeno, la de hierro y el pH se denomina *proceso Fenton*.

Hay mecanismos químicos que proponen a los radicales hidroxilo como las especies oxidantes^{55,56}. La reacción clásica de Fe^{2+} con peróxido de hidrógeno, conocida como la reacción de Fenton⁵⁷, genera radicales hidroxilo de acuerdo con la ecuación:



El mecanismo propuesto para el sistema $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{3+}$, conocido como *Fenton like reaction*, incluye los radicales hidroxilo e hidroperóxido ($\text{HO}_2\cdot$) para los siguientes pasos⁵⁷:



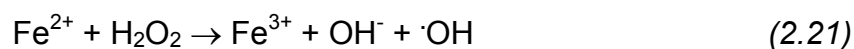
El radical hidroxilo reacciona rápidamente y de manera no selectiva con muchos compuestos orgánicos por la hidrógeno-abstracción y adición a los enlaces C-C insaturados.

La velocidad de la reacción Fenton (2.16) ($\approx 76 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) es mucho más alta que la que corresponde a la ecuación (2.17) ($0,01-0,02 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), por lo tanto, en presencia de un exceso de peróxido de hidrógeno la reacción Fenton tiene lugar en los primeros segundos (o minutos) de la reacción. Después de este corto tiempo, la velocidad de reacción estará controlada por la *Fenton like reaction*.

Ha sido demostrado que el sistema $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{3+}$ es más sensible al pH que la reacción de Fenton, Pignatello (1992)⁵⁵. Este hecho puede ser explicado en base a la dependencia del Fe^{3+} de este parámetro; a pH inferiores a 2, tiene lugar la inhibición inicial entre el Fe^{3+} y el H_2O_2 (2.17) y, cuando el pH aumenta por encima de 3, la precipitación de Fe^{3+} en oxihidróxidos amorfos ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) disminuye la concentración de hierro en la solución.

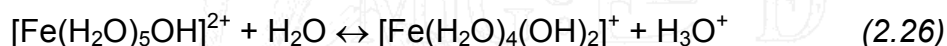
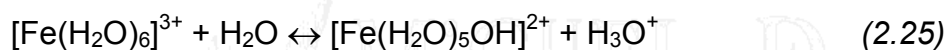
En medio ácido, Walling y Kato⁵⁸ en 1971 propusieron que el peróxido de hidrógeno en presencia de un exceso de iones ferrosos sigue las siguientes reacciones:

2. Introducción

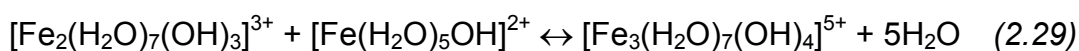
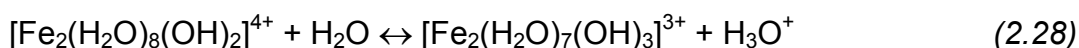
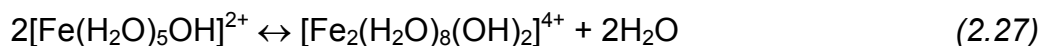


El radical hidroxilo ataca a los compuestos orgánicos RH (enlaces C-C insaturados de las moléculas de colorantes), esto causa la descomposición de estos compuestos⁵⁹ consiguiéndose la eliminación del color.

Los iones ferrosos, generados en las reacciones redox arriba nombradas, reaccionan con los iones hidróxido para formar complejos hidroxio férricos de acuerdo con⁵⁸:



Para pH comprendidos entre 3 y 7 los complejos siguen las siguientes reacciones⁵⁸:



que contribuyen a la capacidad de coagulación del reactivo Fenton. Las moléculas de colorantes decoloradas y/u otras especies son capturadas y precipitadas.

2.2.4. NUEVAS TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN

Dentro de las posibles nuevas técnicas para generar radicales hidroxilo, las que parecen más adecuadas para operar en unas condiciones ambientales, presión atmosférica y temperatura ambiente, son las que se detallan a continuación.

2.2.4.1. Ozonización

El ozono fue empleado por primera vez para la desinfección de aguas de abastecimiento en Francia a principios del siglo XX. Su uso aumentó y posteriormente se expandió a diversos países europeos occidentales. Hoy en día, existen cerca de 1000 instalaciones de desinfección con ozono (la mayor parte de ellas en Europa) para el tratamiento de las aguas de abastecimiento. Un uso común del ozono en estas instalaciones se centra en el control de los agentes responsables de la producción de sabores, olores y colores^{60,61,62,63,64,65}.

Aunque algunos tratamientos, como la coagulación química y absorción con carbón, puedan eliminar el color hasta en un 90%, el inconveniente de estos procesos es la gran cantidad de lodos generados y su disposición (tratamiento). El uso de oxidantes clorados, como el dióxido de cloro, no son recomendados por su toxicidad y productos clorados poco biodegradables.

La ozonización para la eliminación del color es recomendado por las siguientes razones⁶⁶:

1. No se generan lodos químicos.
2. Tiene el potencial para producir la eliminación de color y la reducción orgánica en un mismo paso
3. Se requiere menos espacio y es fácilmente instalado.
4. Hay menos peligro puesto que se genera *in-situ*.
5. Es fácil de operar.
6. Todos los residuos del ozono se descomponen fácilmente en O₂ y H₂O.

El proceso de ozonización de compuestos disueltos en agua puede constituir una técnica de oxidación avanzada en la que interviene el radical hidroxilo procedente de la descomposición del ozono catalizada por el ion hidróxido^{67,68}, o bien iniciada por la presencia de trazas de otras sustancias como cationes de metales de transición⁶⁹.

El ozono disuelto puede reaccionar con el contaminante mediante dos mecanismos diferentes (**Figura 2.5**)^{42,45,70}. La velocidad de la reacción y los productos formados dependerán del mecanismo predominante.

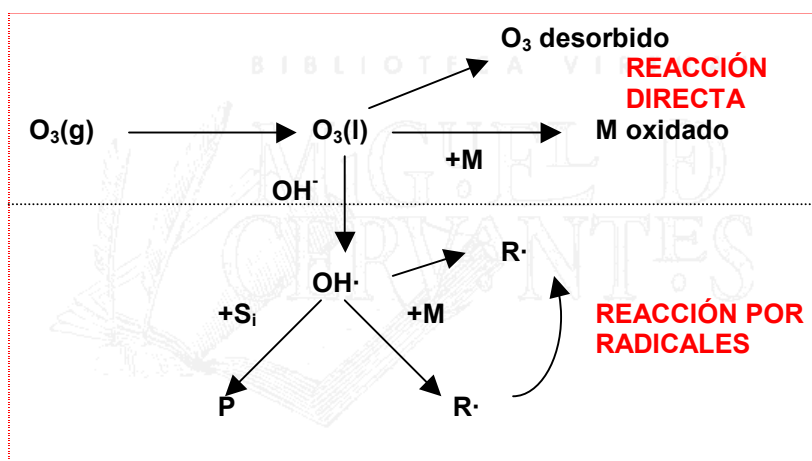


Figura 2.5: Mecanismos de reacción del ozono

En donde, R son los radicales libres, M el contaminante, S_i secuestrantes de radicales, M_{oxidada} contaminante oxidado y P los productos.

Por un lado, el ozono molecular puede reaccionar de forma directa con los contaminantes disueltos, actúa como electrófilo y reacciona con las posiciones de la molécula de mayor densidad electrónica. Este mecanismo predominará cuando el contaminante sea muy reactivo ante electrófilos, como por ejemplo fenoles, fenolatos ó tiocompuestos. La acción directa del ozono se concreta en tres posibles modos de acción^{45,71}:

- Reacciones de adición sobre los enlaces no saturados.
- Reacciones electrófilas, en las que la parte positiva de la molécula de ozono atacará a las posiciones de mayor densidad de electrones de otras moléculas.
- Reacciones nucleófilas, en las que la parte negativa de la molécula de ozono atacará a las posiciones con déficit de electrones de otras moléculas.

El otro mecanismo posible es de tipo indirecto, y consiste en la descomposición del ozono en oxidantes secundarios. Dichos oxidantes son radicales hidroxilo $\text{OH}\cdot$, superóxido $\text{O}_2\cdot^-$, ozónido $\text{O}_3\cdot^-$ e hidroperóxido $\text{HO}_2\cdot$. De los cuatro, los más activos son el hidroxilo y el superóxido, que reaccionan rápidamente con los contaminantes. Este mecanismo es predominante con moléculas menos reactivas, tales como hidrocarburos alifáticos, ácidos carboxílicos, benceno o clorobenceno⁷². La descomposición del ozono es favorecida por los siguientes factores⁷¹:

- Aumento del pH del agua por introducción de iones OH^- .
- Existencia de radicales que contribuyan a propagar la reacción de descomposición.
- Ausencia de especies como los bicarbonatos y los carbonatos que tienen gran afinidad por los radicales hidroxilo, es decir, la presencia de bicarbonatos, tiende a estabilizar a la molécula de ozono y a favorecer su acción molecular o directa.

De acuerdo con los mecanismos de reacción que se acaban de exponer, se pueden esperar una serie de acciones del ozono sobre las sustancias inorgánicas y orgánicas. La acción sobre las sustancias orgánicas es la siguiente^{71,73}.

2. Introducción

- Con los compuestos alifáticos insaturados, el ozono lleva a cabo una adición en el doble enlace y una ruptura de la molécula.
- Con los compuestos alifáticos oxigenados. el ozono lleva a cabo una oxidación (alcohol a aldehído y aldehído a ácido) y una ruptura de la molécula.
- Con los compuestos orgánicos nitrogenados, el ozono ataca al par de electrones no compartidos del nitrógeno dando lugar a un ataque electrófilo.
- Con los compuestos aromáticos, el ozono actúa sobre el anillo bencénico para hidroxilarlo primero y abrirlo después, con formación de compuestos alifáticos portadores de funciones carbonilo y carboxilo.

La reacción directa molecular del ozono es altamente selectiva, mucho más que la indirecta, aunque esta segunda es mucho más rápida.

El mecanismo de descomposición del ozono en agua propuesto por M.G. Alder y G.R. Hill⁶⁷, así como por G. Gordon⁷⁴, es el que se detalla a continuación:



Resumiendo lo visto anteriormente podemos concluir que las principales ventajas que presenta la ozonización son las siguientes⁷⁵:

- El ozono reacciona fácilmente con los productos orgánicos no saturados presentes en las aguas residuales.

- La tendencia a la formación de espuma de las aguas residuales se reduce después del tratamiento con ozono.
- La ruptura de los anillos y la oxidación parcial de los productos aromáticos deja a las aguas residuales más susceptibles de tratamiento convencional biológico.
- El ozono presente en el efluente se convierte rápidamente a oxígeno una vez que ha servido a sus fines.

Obtención del ozono

El ozono ha de obtenerse a medida que se necesita (*in situ*), haciendo pasar aire totalmente desecado y filtrado (para evitar la formación de compuestos nitrogenados del oxígeno) por tubos o entre placas, donde se producen descargas eléctricas de alto voltaje que transforman una parte del oxígeno del aire en ozono.

El proceso de ozonización se puede esquematizar de la siguiente manera:

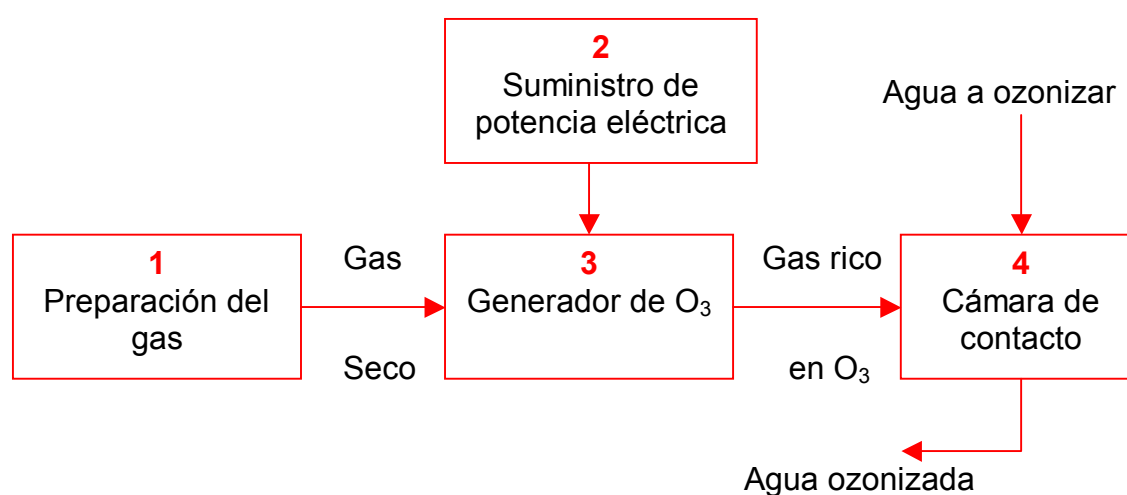


Figura 2.6: Etapas de la ozonización

2. Introducción

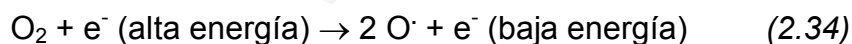
Entre los diferentes métodos de producción de ozono, dos son los de mayor interés:

- Irradiación UV de aire u oxígeno.
- Descarga eléctrica.

La irradiación de aire a 184,9 nm (40W) puede producir 0,5 g de ozono/h de ozono y una concentración máxima del 0,25% en peso. Se necesitan más de 44 kw-h para generar 1 kg de ozono, a partir de aire seco, mediante radiación ultravioleta.

La descarga eléctrica permite obtener mayores cantidades, necesitándose 3,02 MJ para producir 1kg de ozono, es decir, 16,5 kw-h en un generador del tipo de descarga eléctrica en corona⁷⁶.

En un sistema de generación de ozono por descarga se generan electrones de 6-7 eV de alta energía:



Este último proceso implica una limitación en la concentración de ozono alcanzable cuando las velocidades de producción y de destrucción del ozono se igualan.

El ozono es 12,5 veces más soluble en agua que el oxígeno pero, a las presiones parciales bajas a las que se produce el ozono, la transferencia al agua no es fácil. Para favorecer la transferencia del ozono al agua hay que aumentar el área de contacto, formar burbujas lo más pequeñas posibles y evitar que estas se unan, a la vez que prolongar el tiempo de contacto. Para añadir al agua la mezcla aire-ozono pueden emplearse tres métodos:

- Pulverización del agua en el espacio cerrado donde está la mezcla aire-ozono.
- Inducción de la mezcla aire-ozono en el fondo de unas cámaras de lavado donde entra el agua a contracorriente.
- Inducción de la mezcla a través de difusores colocados en el fondo de depósitos profundos.

➤ Ozono + peróxido de hidrógeno

El sistema combinado de oxidación O_3/H_2O_2 produce mayores rendimientos de conversión que la ozonización simple, es decir, se observa un efecto sinérgico entre el ozono y el peróxido de hidrógeno³³.

Las moléculas de ozono participan directamente en la producción de radicales hidroxilo. En este sistema los radicales $\cdot OH$ se generan mediante un mecanismo en cadena radicalaria por interacción entre el O_3 y el H_2O_2 , el mecanismo consta de una serie de reacciones que involucran varios iones e intermedios como H^+ , OH_2^+ , O_3^+ , O_2^+ , HO_3^+ , etc³³. La reacción global que tiene lugar es la siguiente:



2.2.4.2. Reacciones fotoquímicas

En general, en un proceso químico los reactivos necesitan absorber energía para llevar a cabo su transformación. La absorción de calor modifica la energía interna de las moléculas en el sentido de aumentar la velocidad con la que se desplazan, giran o vibran. Por otra parte, la absorción de luz en el rango de la radiación visible y ultravioleta, también puede modificar la energía interna de las moléculas, propiciando transiciones electrónicas entre los niveles energéticos. A este último tipo de procesos se les refiere como procesos fotoquímicos⁷⁷.

La absorción de luz suficientemente energética por parte de una molécula puede dar lugar a la rotura de enlaces y a su transformación en otras sustancias estables, o bien puede dar lugar a la formación de compuestos transitorios de vida corta y muy reactivos, que inducen a la transformación química de otras especies presentes en el medio. En el primer caso se habla de *reacciones fotoquímicas directas* y en el segundo caso de *reacciones fotoquímicas indirectas*.

Radiaciones fotoquímicas directas

Dentro de las radiaciones fotoquímicas directas se incluye la irradiación con luz ultravioleta de forma directa, en este caso los radicales libres podrán o no ser radicales hidroxilo. En estas reacciones, además de los parámetros ambientales, los parámetros cinéticos dependen de la naturaleza química del compuesto, en concreto, la fotosensibilidad de una sustancia depende de que posea algún grupo funcional capaz de absorber radiación de longitud de onda determinada (cromóforo).

En general, los cromóforos más habituales poseen dobles enlaces, como por ejemplo núcleos aromáticos, grupos carbonilo, quinona, nitro, azo, etc.

➤ Radiación ultravioleta

La radiación ultravioleta es el componente del espectro electromagnético situado entre los rayos X y la luz visible (**figura 2.7**). Con una longitud de onda entre 100 y 400 nm, la banda UV se divide en vacío UV (máximo a 185 nm), UV-A (315-380 nm), UV-B (315-280 nm), UV-C (280-100 nm). La radiación ultravioleta tiene muchas aplicaciones. La UV-A se utiliza por resultar atrayente a los insectos voladores en fumigaciones. Los UV-A combinados con los UV-B se emplean para lámparas bronceadoras. Si se emplea en desinfección, se hace referencia a la banda UV-C (y a una parte de la UV-B) con longitudes de onda entre 200 y 315 nm, esta banda es la responsable de los efectos germicidas de la radiación ultravioleta⁷⁸.

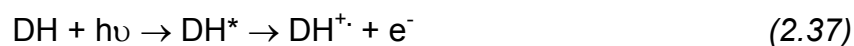
Rayos cósmicos	Rayos Gamma	Rayos X	Ultravioleta (UV)	Luz visible	Infrarrojo	Microondas	Ondas radio
		100	400				
							$\lambda(\text{nm})$

Figura 2.7: Espectro electromagnético

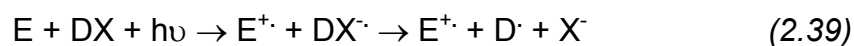
La resistencia de algunos compuestos a los tratamientos clásicos ha provocado la investigación de otros métodos más efectivos. Una alternativa es la fotooxidación, cuya base es la adición de energía radiante a un sistema, produciendo moléculas electrónicamente excitadas que pueden dar lugar a reacciones químicas³³.

Existe un gran número de procesos fotoquímicos que han sido estudiados⁷⁹ para el tratamiento de efluentes. Es un hecho conocido que la radiación ultravioleta es capaz de romper moléculas complejas, lo que puede utilizarse en el tratamiento de diferentes efluentes⁸⁰. La inducción de luz, en este caso para la decoloración de colorantes, en presencia de aire es llamado fotooxidación. Este es un proceso irreversible en el cual el colorante es degradado a productos incoloros. En la mayoría de los azo colorantes, la fotooxidación está asociada con la división oxidativa de la unión azo²⁴.

La foto-reacción que se lleva a cabo incluye la foto-ionización hacia el estado excitado del colorante (D) y la foto-disociación para formar un radical del colorante y un átomo de hidrógeno como se ve en las siguientes reacciones²⁴:



Además, es posible que los colorantes comerciales contengan impurezas que actúen como dadores de electrones (E) o fuentes de hidrógeno, lo cual supone otro posible mecanismo:



2. Introducción

Los iones excitados (DH^+ ; DX^-) y/o radicales ($D\cdot$) reaccionarán con otras sustancias presentes en el agua, como el oxígeno disuelto, formas libres de H^+/OH^- u otras impurezas, para formar productos finales incoloros.

Como es de suponer, los colorantes en estados excitados son extremadamente inestables y tienen un periodo de vida muy corto. El que la molécula de colorante sea excitada o no dependerá de la fotosensibilidad y reactividad del mismo y, por lo tanto, de esta última propiedad dependerá el que una molécula de colorante pueda ser o no decolorada²⁴.

La radiación ultravioleta, como tratamiento para la eliminación del color, puede ser un proceso prometedor por las siguientes razones:

- No se producen lodos.
- Se consigue la eliminación del color y la reducción de la toxicidad en un solo paso.
- No hay problemas de generación de olores.

Sin embargo, la radiación ultravioleta presenta como inconvenientes la necesidad de tener un agua clara (libre de turbidez) y capas finas de agua a tratar.

Fuentes de radiación ultravioleta

La radiación UV es generada por lámparas que contienen una pequeña cantidad de mercurio. Las lámparas emiten radiación UV debido a una transición energética producida en los átomos de mercurio. El espectro resultante del paso de la corriente eléctrica depende de la presión en el interior de la lámpara.

Las lámparas convencionales (de baja y media presión) consisten en un tubo cilíndrico de cuarzo sellado, equipado con electrodos de tungsteno en los extremos, que contienen mercurio metal y vapor y un gas inerte (generalmente argón). En la **figura 2.8** se muestran las partes de una lámpara de mercurio de media presión⁸¹.

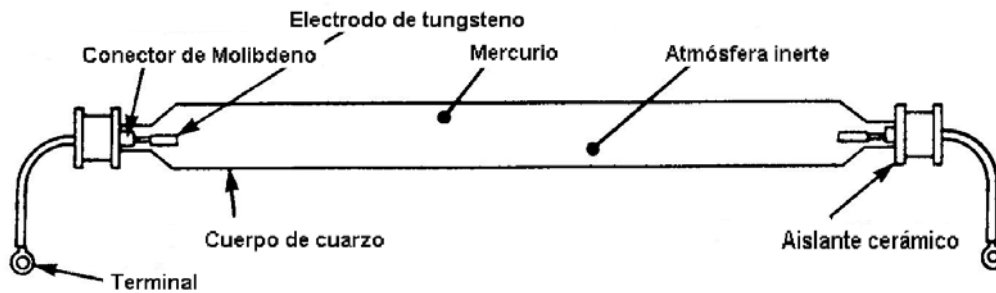


Figura 2.8: Lámpara de mercurio de media presión⁸¹

Cuando se aplica un voltaje elevado a través de los electrodos, el gas inerte se ioniza:



El átomo de argón electrónicamente excitado puede excitar y, posteriormente, ionizar al átomo de mercurio:



Finalmente, el átomo de mercurio electrónicamente excitado pierde su energía emitiendo radiación.

Las lámparas de radiación ultravioleta se pueden dividir así en *lámparas de baja presión* (de 0,001 a 0,01 bar de presión de gas), *lámparas de media presión* (de 1 a 2 bar de presión de gas) y *lámparas de alta presión* (10 bar de

2. Introducción

presión de gas). Existen importantes diferencias respecto a la energía y espectro UV entre ellas, lo que supone una diferencia en la eficiencia y aplicaciones para estos tipos de lámparas.

Las *lámparas UV de baja presión* se utilizan mucho, puesto que son de manejo fácil, similar al de los fluorescentes convencionales. La longitud de onda emitida es de 254 nm.

Las *lámparas UV de media presión* requieren conocimientos tecnológicos más avanzados. Las instalaciones UV de presión media suelen funcionar mediante un transformador y emiten luz policromática. Las longitudes de onda emitidas cubren totalmente la banda UV germicida (200-315 nm).

Las *lámparas UV de alta presión* operan a alta presión (10 atmósferas) y se pueden encontrar dos tipos distintos: a) *lámpara de punto*, donde su forma facilita la focalización, pudiendo ser producido un punto de pequeño diámetro de radiación intensa y b) *lámpara capilar*. Las formas de estos dos tipos de lámparas se muestran en la **figura 2.9** y **figura 2.10**.

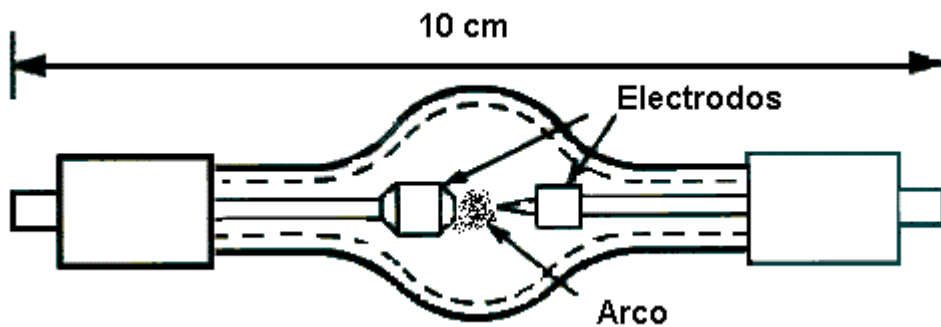


Figura 2.9: Arco de lámpara de punto de mercurio de alta presión⁸¹

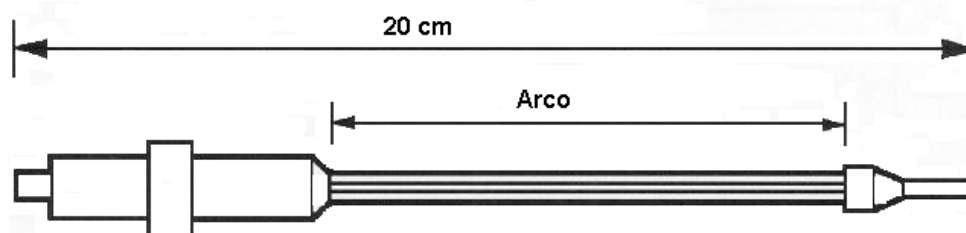


Figura 2.10: Lámpara capilar de mercurio de alta presión⁸¹

Actualmente, el principal método de generación de radiación ultravioleta es la lámpara de arco de mercurio a baja presión. Esta lámpara presenta la ventaja de que el 85% de la luz emitida es monocromática, con una longitud de onda de 253,7 nm, valor que se haya dentro del intervalo óptimo para la obtención de efectos germicidas (250 – 270 nm)⁸².

Para producir energía ultravioleta, la lámpara, que contiene vapor de mercurio, se carga por contacto con un arco eléctrico. La energía generada por la excitación del vapor de mercurio contenido en la lámpara produce la emisión de radiación ultravioleta. En la aplicación práctica de estos elementos, las lámparas pueden estar suspendidas fuera del líquido o sumergidas en él. Debido a que los vidrios ordinarios atenúan casi por completo la energía correspondiente a esta región, debe utilizarse un vidrio especial o de cuarzo para asegurar su transmisión^{40,60}.

Radiaciones fotoquímicas indirectas

La oxidación de contaminantes orgánicos en el agua se produce a mayor velocidad si se combina la radiación ultravioleta con un agente oxidante (peróxido de hidrógeno, ozono, etc.) o con un catalizador (Fe^{2+} , TiO_2). Esta velocidad de reacción resulta ser mayor de lo que se espera si nos basamos en los tratamientos por separado. El sistema ultravioleta/oxidante involucra una excitación directa del sustrato debida a la radiación, con la subsiguiente reacción oxidante. Pese a ello, se observa un efecto sinérgico que provoca que el resultado sea superior al efecto aditivo. La magnitud de la sinergia puede ser

muy variable, ya que el sistema puede tener interferencias importantes debidas a los intermedios de reacción y demás sustancias que puedan estar presentes en el agua.

La capacidad de los sistemas UV/oxidante de oxidar un mayor número de compuestos refractarios con una cinética más rápida, se debe a que se favorece la formación de radicales hidroxilo, el más importante en todos los tratamientos de oxidación avanzada.

En estos procesos, la luz es absorbida por especies precursoras, las cuales se transforman en especies muy reactivas que son las que dan lugar a los procesos degradativos. Estas especies suelen ser radicales inorgánicos y orgánicos, electrones solvatados, especies metálicas reducidas, etc., y salvo estas últimas, su vida media es muy corta.

Como se ha dicho anteriormente, los radicales hidroxilo se pueden generar en medio acuoso a partir de procesos fotoquímicos indirectos. En la **tabla 2.9** se indican algunos de estos procesos, junto con la longitud de onda a la que tienen lugar.

Tabla 2.9: Procesos fotoquímicos que dan lugar a radicales hidroxilo en medio acuoso⁷⁷

Reacción fotoquímica	λ (nm)
$\text{NO}_2^- + \text{H}^+ + h\nu \rightarrow \text{NO} + \cdot\text{OH}$	400
$\text{NO}_3^- + \text{H}^+ + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \cdot\text{OH}$	350
$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$	350
$\text{Fe}(\text{OH})^2 + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH}$	400
$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}\cdot + \text{O}_2$	
$\text{O}\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$	308

➤ Radiación ultravioleta + peróxido de hidrógeno

La combinación de radiación ultravioleta con peróxido de hidrógeno es especialmente interesante cuando se desea obtener un agua con un alto grado de pureza. Este proceso es capaz de destruir muchos de los contaminantes orgánicos más difíciles de degradar, como por ejemplo la atrazina⁸³ y el tricloroetileno⁸⁴.

El mecanismo más comúnmente aceptado para la fotólisis del peróxido de hidrógeno es la ruptura del enlace entre oxígenos por la acción de la radiación ultravioleta para formar dos radicales hidroxilo:



Al utilizar la radiación ultravioleta combinada con el peróxido de hidrógeno se observa un efecto sinérgico entre ambos, es decir, el rendimiento que se obtiene es mayor que si se irradiara primero el agua a tratar y posteriormente se tratara con peróxido de hidrógeno⁸⁵.

Debido al elevado rendimiento que se suele obtener con la combinación de la radiación ultravioleta y el peróxido de hidrógeno, este tratamiento ha sido aplicado en muchos estudios para la eliminación de contaminantes alifáticos^{86,87} y orgánicos^{83,85}. Entre otros muchos, N. H. Ince⁸⁸ ha estudiado la decoloración de azo colorantes mediante su tratamiento con la combinación UV/H₂O₂, obteniendo que la decoloración aumenta conforme aumenta la concentración de peróxido de hidrógeno, hasta una concentración máxima a partir de la cual será inhibido⁸⁹.

Hay que tener en cuenta que la fotólisis del peróxido de hidrógeno puede verse afectada por la presencia de partículas en suspensión u otras especies absorbentes. La presencia de otras especies reactivas en el agua, como carbonatos, bicarbonatos, sustancias húmicas o iones fosfato, puede afectar al grado de degradación de los contaminantes orgánicos por el consumo de radicales hidroxilo^{90,91}.

➤ Radiación ultravioleta + ozono

La principal ventaja de la combinación de la radiación ultravioleta con ozono es que la reacción de fotólisis del ozono representa una fuente suplementaria de radicales hidroxilo, permitiendo que el ataque de los productos de oxidación pueda seguir hasta su completa mineralización⁹².

La oxidación de contaminantes orgánicos, al igual que ocurre en el proceso UV/H₂O₂, es mucho más rápida con ozono en combinación con la radiación ultravioleta de lo que se puede predecir basándose en los dos procesos por separado.

Debido a esto, actualmente, combinaciones basadas en la radiación ultravioleta y oxidantes (O₃, H₂O₂) están siendo probadas a escala industrial^{93,94}. Un ejemplo de esto es su utilización en la desinfección de efluentes y en la degradación de surfactantes, aceites y compuestos refractarios como el tetracloroetileno^{95,96,97}.

Hay diversos mecanismos globales para la ozonización fotolítica, pero el más general y que se asemeja mejor a la realidad es el propuesto por G. R. Peyton y W. H. Glaze en 1988⁹⁸.

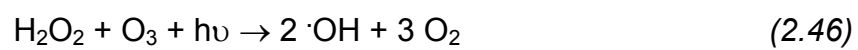
Si se expone un efluente en el que se haya disuelto ozono a radiación ultravioleta, se produce la fotólisis de éste formándose peróxido de hidrógeno:



Posteriormente, el peróxido de hidrógeno formado produce mediante una nueva reacción fotoquímica los radicales hidroxilo⁹⁹:



O también, el peróxido de hidrógeno, mediante reacción con el ozono, puede producir los radicales hidroxilo:



Esto va en resultados¹⁰⁰

Este tb¹⁰¹

Y Esto¹⁰²

Y esto¹⁰³

Y eso¹⁰⁴

