

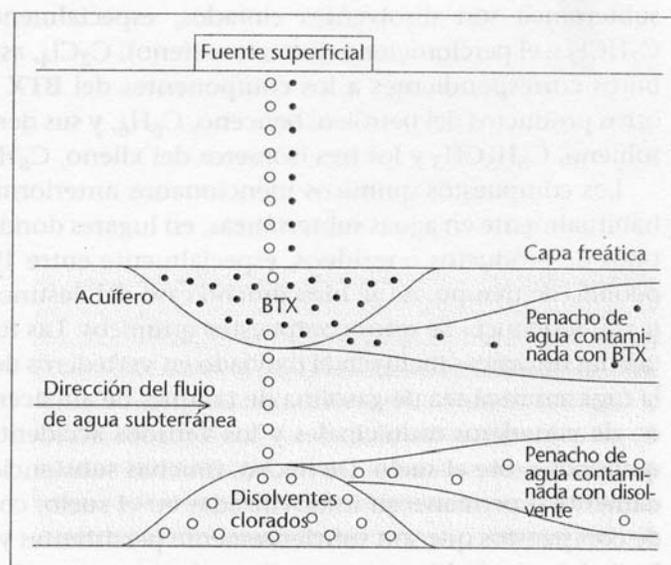
## Tema 7. Contaminación de las aguas naturales.

- 7.1 La contaminación del agua subterránea.
- 7.2 Purificación del agua de consumo.
- 7.3 Contaminación de aguas superficiales por fosfatos.
- 7.4 Tratamientos de aguas residuales
- 7.5 Tratamiento de cianuros y metales en aguas residuales
- 7.6 Técnicas modernas de purificación de aguas residuales.
- 7.7 Remediación In Situ de aguas subterráneas que contienen compuestos organoclorados

### 7.1 La contaminación del agua subterránea

- La contaminación del agua subterránea por compuestos químicos, no ha sido reconocida como un problema grave hasta los años 80, a pesar del hecho de que ha ido ocurriendo a lo largo de los últimos cincuenta años.
- La contaminación del agua subterránea (principal fuente de agua de consumo) fue subestimada debido a que no era visible.
- El agua superficial puede limpiarse de forma relativamente fácil y rápida, mientras que la contaminación del agua subterránea es un problema de largo alcance, mucho más difícil y caro de resolver.
- La contaminación del agua subterránea por compuestos químicos orgánicos ocurre en suministros públicos de agua subterránea en comunidades y los cercanos a vertederos de residuos peligrosos.
- Se han detectado pesticidas (herbicidas) a niveles de ppm en la mayoría de los acuíferos poco profundos (Estados Unidos).
- El líquido que contiene materia disuelta y suspendida que drena de una fuente terrestre, es un *lixiviado*.
- Los vertederos municipales, así como los depósitos de residuos industriales, son a menudo el origen de contaminantes que están presentes en el lixiviado. En áreas rurales, el problema que preocupa es la contaminación de los acuíferos superficiales por pesticidas orgánicos.
- Contaminantes orgánicos típicos: disolventes clorados, especialmente el *tricloroetano*,  $C_2HCl_3$  y el *percloroetano* (*tetracloroetano*),  $C_2Cl_4$ , y los hidrocarburos **BTX** de la gasolina y de otros productos del petróleo: *benceno*,  $C_6H_6$ , el *tolueno*,  $C_6H_5CH_3$  y los isómeros del *xileno*,  $C_6H_4(CH_3)_2$ .
- Los vertidos contaminantes mencionados se produjeron especialmente entre 1940 a 1980.
- Fuentes de contaminación
  - Lixiviado en vertederos de residuos químicos
  - Fuga subterránea de gasolina de tanques de almacenamiento
  - Lixiviado de vertederos municipales
  - Vertidos accidentales de compuestos químicos sobre el suelo.

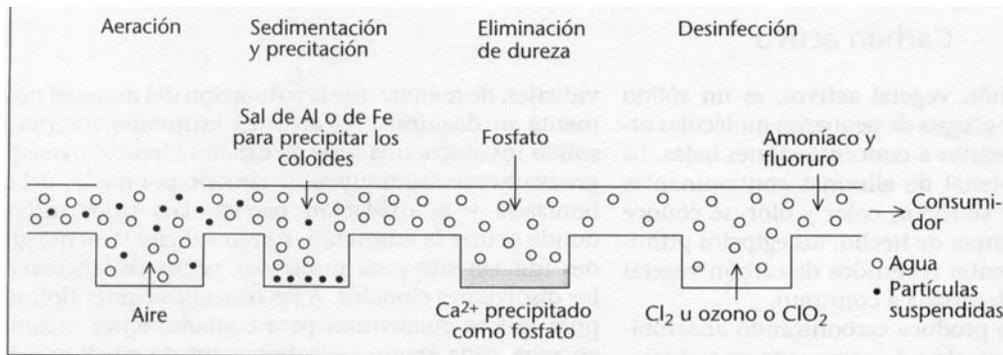
- El número de compuestos suficientemente persistentes y móviles para alcanzar la capa freática y contaminar el agua subterránea es pequeño.
- El comportamiento de los compuestos orgánicos en la capa freática depende significativamente de su densidad relativa a la del agua:
  - Los líquidos *menos* densos ( $< 1,0 \text{ g/mL}$ ) – tetracloroetano, etilbenceno, clorobenceno, fracción BTX – flotan en la parte superior del acuífero.
  - Los líquidos *más* densos, disolventes policlorados, tienden a hundirse hacia el fondo de los acuíferos (cloruro de metileno, cloroformo, el tetracloruro de carbono, el 1,1,1-tricloroetano, el tricloroetano y el percloroetano, alquitrán de carbón). Todos ellos son persistentes en el suelo y son poco solubles en agua.
- A pesar de su baja solubilidad, estos compuestos se disuelven muy lentamente en el agua que pasa sobre la gota de aceite → suministro continuo de contaminantes al agua subterránea.



**Figura 7.1:** Contaminación del agua subterránea por compuestos químicos.

- No se ha encontrado una "cura" fácil a este problema de contaminación.
- Diseño de sistemas de **bombeo y tratamiento** → un enorme volumen de agua debe ser bombeada → re-contaminación del agua devuelta si existen contaminantes orgánicos de baja solubilidad.
- Variante de este sistema → rociado en el aire una fina niebla de agua subterránea contaminada encima de un terreno agrícola.
- Hoy en día, las descargas colectivas de contaminantes provienen de pequeñas industrias y granjas.
- Las fosas sépticas son una fuente importante de nitratos, bacterias, virus, detergentes y productos de limpieza que van a parar al agua subterránea.
- La gasolina entra al suelo a través de los vertidos superficiales, fugas de tanques subterráneos de almacenamiento y roturas de cañerías.





**Figura 7.2:** Etapas comunes en la purificación del agua de consumo.

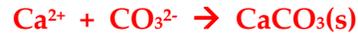
### Etapas de la purificación

- La aireación se utiliza habitualmente en la mejora de la calidad del agua → eliminar gases disueltos (H<sub>2</sub>S, compuestos organosulfurados), y COV'S
- La aireación del agua de consumo, también da lugar a reacciones que producen CO<sub>2</sub> (procede de compuestos orgánicos fácilmente oxidables)
- En caso necesario, la mayor parte de los compuestos orgánicos que aún permanecen, pueden eliminarse utilizando carbón activo.
- Otra ventaja de la aireación, es la oxidación de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>,
 
$$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$$
- Posteriormente, se deja sedimentar el agua, para que precipiten las partículas o puedan filtrarse.
- Buena parte de la materia insoluble no precipita espontáneamente → permanece suspendida en el agua en forma de partículas coloidales.
- La eliminación de las partículas coloidales es vital → transportan virus y bacterias peligrosas, que son resistentes a la desinfección posterior.
- Para capturar las partículas coloidales, se añade Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> o Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>
  - A pH > 7 se forman hidróxidos gelatinosos de Fe(OH)<sub>3</sub> y Al(OH)<sub>3</sub> que se incorporan físicamente a las partículas coloidales.
  - La incorporación es ayudada por la unión a la partícula coloidal, de cationes complejos poliméricos.
  - Ocurre la agregación de partículas neutras que sedimentan.
  - El agua se aclara una vez se elimina el precipitado.
  - La formación de estas dos sustancias consume ión OH<sup>-</sup> → disminución del pH del agua y ayuda a neutralizar las aguas alcalinas.
- Habitualmente, después de la eliminación de las partículas coloidales, el agua es filtrada a través de arena y/o algún otro material granuloso.

- Si el agua en zonas de rocas calizas contendrá niveles significativos de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

- El calcio puede eliminarse del agua añadiendo ión fosfato.

- Es más común eliminar el ión calcio por precipitación como  $\text{CaCO}_3$ :



- El ión  $\text{Mg}^{2+}$  precipita como hidróxido de magnesio,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

- Tras la eliminación de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , el pH del agua se reajusta a la neutralidad por medio del burbujeo de  $\text{CO}_2$  en el agua.

### Desinfección del agua por métodos distintos de la cloración.

- Las bacterias y virus nocivos del agua de consumo se eliminan utilizando un agente oxidante más poderoso que el oxígeno → **ozono**.

- El  $\text{O}_3$  debe generarse in situ por medio de un proceso relativamente caro.

- Su principal acción es debida a los radicales libres, tales como los radicales  $\text{OH}^\cdot$  y  $\text{OOH}^\cdot$ .

- La vida media de las moléculas de ozono es corta → no existe una protección residual en el agua purificada que la pueda proteger de futuros contaminantes.

- La reacción del ozono con el bromo en el agua, conduce a la formación de compuestos orgánicos tóxicos (el formaldehído y otros aldehídos).

- Además, el ozono reacciona con el ión  $\text{Br}^-$  en agua para producir  $\text{BrO}_3^-$ , que es un compuesto cancerígeno → organobromados tóxicos.

- De forma similar se utiliza el **dióxido de cloro** gas,  $\text{ClO}_2$ ,



- Los radicales orgánicos catiónicos creados en la semirreacción de oxidación que acompaña al proceso anterior, reaccionan después para oxidarse completamente.

- El dióxido de cloro origina menores cantidades de compuestos orgánicos tóxicos como subproductos, que en el caso de utilizar cloro molecular.

- El  $\text{ClO}_2$  también debe generarse in situ, a partir de clorito de sodio:



- Algo del  $\text{ClO}_2$  formado en estos procesos se convierte a  $\text{ClO}_2^-$  y  $\text{ClO}_3^-$ .

- La **luz ultravioleta** también puede utilizarse para desinfectar y purificar el agua.

- 10 segundos de irradiación de UV-C son suficientes para eliminar los microorganismos tóxicos.

- Esta tecnología puede emplearse en pequeñas unidades

- La acción germicida de la luz es debida a la rotura del ADN de los microorganismos, de forma que hace imposible su réplica posterior, lo cual desactiva la célula.

- La utilización de luz UV se dificulta ante la presencia de hierro disuelto y de las sustancias húmicas, que absorben luz y, de pequeñas partículas de sólido suspendidas.
- Recientemente, se ha desarrollado un sistema de membrana que purifica el agua sin utilizar compuestos químicos ni luz → "*nanofiltros*".

### Desinfección del agua por cloración

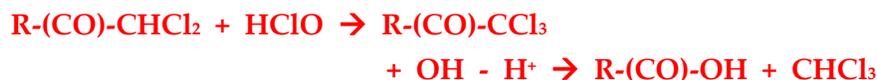
- El agente más común utilizado para la purificación del agua es el ácido hipocloroso, **HClO** → compuesto covalente y neutro, mata a los microorganismos, atravesando fácilmente las membranas de sus células.
- Método relativamente barato → un pequeño exceso de HClO suministra al agua de un potencial de desinfección residual, que permanece durante su almacenamiento y posterior distribución al consumidor.
- El HOCl no es estable en forma concentrada, con lo que no puede almacenarse. Se genera disolviendo cloro molecular gas:



- Si el pH del agua es alto, se produce la ionización del ácido débil HClO para dar ión hipoclorito, **ClO<sup>-</sup>**, el cual es menos capaz de penetrar en las membranas de las bacterias a causa de su carga eléctrica.
- Completada la cloración, el pH se ajusta hacia valores más altos.
- Desventaja de la cloración → producción de sustancias orgánicas cloradas, el HOCl es también un agente clorante (vgr. ácido acético halogenado).
  - Si el agua contiene fenol (también denominado hidroxibenceno) → el cloro puede sustituir fácilmente a átomos de hidrógeno del anillo para dar fenoles clorados (de olor y un sabor ofensivos, pero no tóxicos).



- Un problema más general de la cloración → producción de **trihalometanos** (THMs), **CHX<sub>3</sub>** (X puede ser cloro), y que se producen cuando el ácido hipocloroso reacciona con la materia orgánica que está disuelta en el agua



- El cloroformo, **CHCl<sub>3</sub>**, pudiera originar cáncer de hígado en seres humanos, y que tiene también efectos negativos en los sistemas de reproducción y de desarrollo.
- La presencia de los THMs, incluso a muy bajos niveles → temor que el agua clorada de consumo presenta un peligro para la salud → aunque son más importantes los beneficios que confiere en la eliminación de enfermedades mortales que transporta el agua.
- Límite permitido de THMs es < 100 ppm.
- El contenido de THM del agua clorada podría disminuirse utilizando carbón activo → proceso caro, y los THMs no se adsorben con facilidad.

- Se han detectado en el agua otros compuestos orgánicos clorados mutágenos (es decir, que dañan al ADN).
  - Las personas que en el pasado bebieron agua superficial clorada, el riesgo de cáncer de vejiga aumentó en un 21 %, y que el cáncer de recto también lo hizo, pero en un 38%.
  - Un riesgo más elevado de incidencia de cáncer de vejiga ocurre en personas que bebieron agua con niveles de THM >50 ppmm durante más de 35 años, y cáncer de colon cuando la concentración > 75 ppmm.
- No está claro si el principal cancerígeno en el agua de consumo clorada es el mismo THM o algunos subproductos de elevado peso molecular.
- No ocurren los mismos riesgos en el caso de agua clorada de pozo → menor contenido de compuestos organoclorados (sólo 0,8 ppmm vs. 51 ppmm para el agua superficial).
- Determinadas marcas de agua carbonatada que utilizan agua de consumo municipal como fuente, también contienen cloroformo disuelto.
- La exposición al cloroformo por contacto dérmico, y por inhalación de los gases desorbidos del agua caliente durante la ducha o el baño, contribuye aproximadamente igual a la ingestión de THMs de la bebida directa.
- Algunas comunidades consideran la desinfección por ozono o por dióxido de cloro → no producen cloroformo (o muy poca cantidad).
- Es importante señalar que la desinfección del agua es extremadamente importante para la protección de la salud pública.
- Una ventaja de la cloración sobre la desinfección por ozono o por UV → algo de cloro permanece disuelto en el agua una vez ésta deja la planta de purificación → el agua queda protegida de una posterior contaminación por bacterias antes de que sea consumida.
  - Existe muy poco peligro de que se produzcan cantidades significativas de cloroformo en el agua purificada.
  - Si el nivel de cloro en el agua purificada por cloración es demasiado alto, puede disminuirse por adición de dióxido de azufre.
- El cloro residual en el agua existe, a menudo, en forma de las **cloraminas**  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$ , y  $\text{NCl}_3$ ,

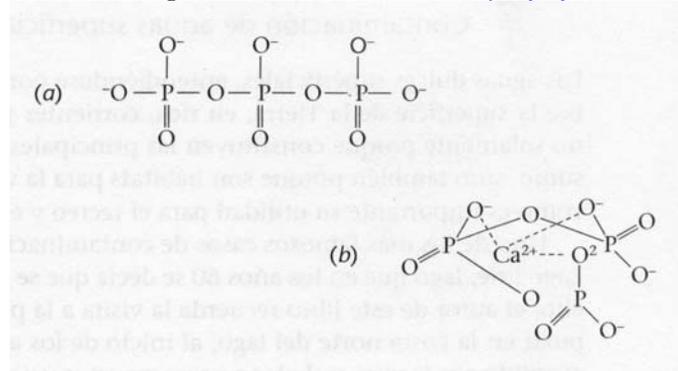


- Este **cloro combinado** posee un elevado tiempo de residencia → mayor protección residual al agua.
- Las cloraminas son utilizadas a veces como desinfectante principal.
- Producen pocas (aunque no nulas) cantidades de THMs y ácidos haloacéticos.

### *7.3 Contaminación de aguas superficiales por fosfatos*

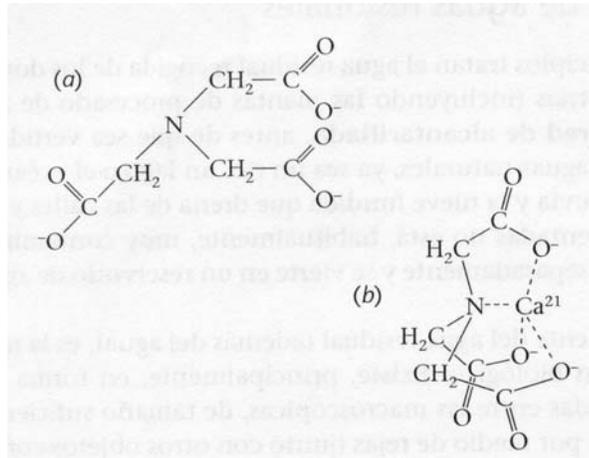
- Las aguas dulces superficiales son importantes porque son hábitat para la vida animal y vegetal.
- Uno de los más famosos casos de contaminación del agua involucra un exceso de entrada de ión fosfato,  $\text{PO}_4^{3-}$ .

- Las fuentes de fosfato → los polifosfatos de los detergentes, las aguas residuales, y la escorrentía de terrenos de cultivo que utilizan fosfatos como fertilizantes.
- El ión fosfato suele operar como nutriente limitante del crecimiento de algas → a mayor entrada de ión ocurre una *hiperfertilización*.
- La descomposición de una gran masa de algas agota el oxígeno disuelto en el agua, quedando afectada negativamente la vida de los peces → El agua del lago, también se torna fétida, de color verde y viscosa.
- El uso de polifosfatos en detergentes fue muy habitual:
  - La reacción entre detergentes sintéticos y los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  para formar iones complejos disminuye su potencial de lavado.
  - Los iones polifosfato se añaden a los detergentes como "formadores", los cuales forman complejos solubles → permitiendo a las moléculas y a los iones de detergente operar como agentes limpiadores.
  - Otro papel del formador es hacer algo alcalina el agua de lavado.
  - En un principio se añadían grandes cantidades de *tripolifosfato de sodio* (TPS),  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ .



**Figura 7.3:** Estructura del ión polifosfato: (a) no complejado, y (b) complejado con ión calcio.

- El TPS actúa como ligando quelato → los complejos resultantes son muy estables y, normalmente, no liberan sus iones metálicos.
- El ión tripolifosfato, es una base débil en disolución acuosa → procura el ambiente alcalino requerido para un lavado efectivo:
 
$$\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-} + \text{OH}^-$$
- Desgraciadamente el exceso de polifosfato en el agua se transforma en ión fosfato,  $\text{PO}_4^{3-}$  ("ortofosfato"):
 
$$\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{PO}_4^{3-} + 4 \text{H}^+$$
- Hoy en día se restringe el uso de fosfatos en detergentes.
- El TPS ha sido reemplazado por *nitrioloacetato de sodio* (NTA)



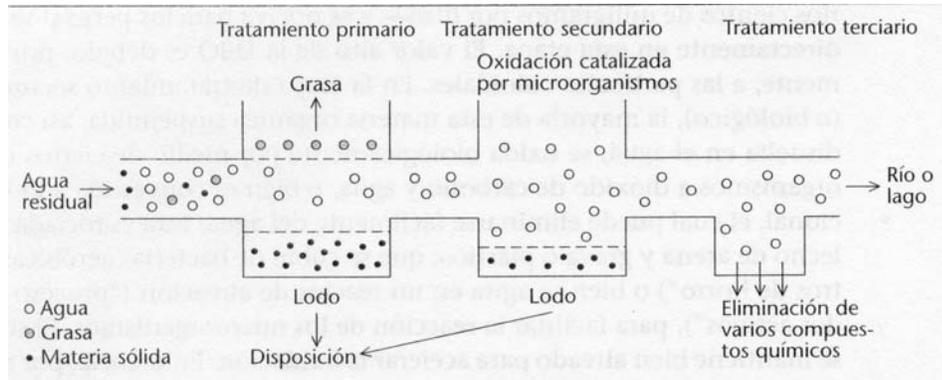
**Figura 7.4:** Estructura del ión nitrilotriacético: (a) no complejado, y (b) complejado con ión calcio.

- El NTA tiene una lenta velocidad de degradación y puede disolver metales pesados en los suministros de agua.
- Otros formadores incluyen el citrato de sodio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .
- También se utilizan **zeolitas** → al ser insolubles aumentan el lodo de las aguas residuales., el cual debe eliminarse en las plantas de tratamiento de aguas residuales.
- El ión fosfato se elimina de aguas residuales municipales e industriales, por adición de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  → sales insolubles  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  y  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ .
- La eliminación del fosfato no se practica en todas las ciudades → Algunos técnicos creen que la solución ambientalmente correcta es la utilización de fósforo, en lugar de usar en los detergentes otros formadores, y luego eliminarlos en las plantas de tratamiento.
- Geográficamente, el ión fosfato entra en los cursos de agua procedente:
  - Fuentes puntuales: ciudades y factorías
  - Las fuentes no puntuales: las granjas. Suministran cantidades mucho menores de contaminación, fosfatos de residuos de animales, fertilizantes y del agua de lavado de centrales lecheras.

#### 7.4 Tratamiento de aguas residuales

- La mayoría de los municipios tratan el agua residual recogida de los domicilios, edificios e industrias, a través de la red de alcantarillado, antes de que sea vertida a una fuente próxima de aguas naturales.
- El agua de lluvia y la nieve fundida que drena de las calles, a menudo se recoge separadamente y se vierte en un reservorio de agua natural.
- El principal componente del agua residual es la materia orgánica de origen biológico.
- En la etapa de tratamiento **primario** (o **mecánico**) las partículas mayores - incluyendo la arena y el limo - se eliminan haciendo que el agua fluya a través de pantallas y vaya lentamente a parar a un estanque.

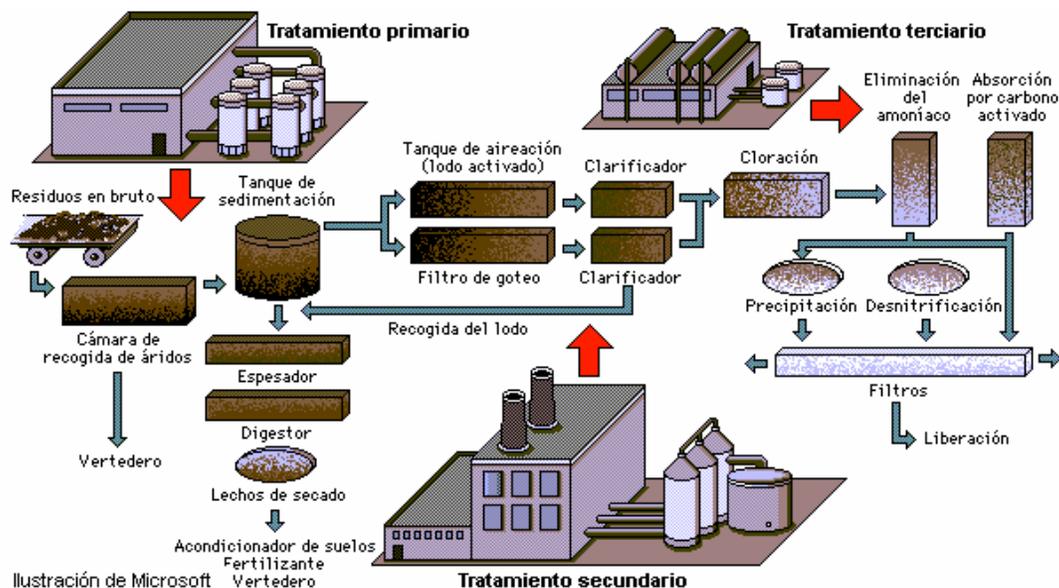
- Se forma un **lodo** de partículas insolubles en el fondo del estanque.
- Un "líquido de grasa" se forma en la parte superior, como capa menos densa que el agua, siendo extraída mecánicamente.
- Se elimina un 30% de la demanda biológica de oxígeno



**Figura 7.5:** Etapas del tratamiento de aguas residuales.

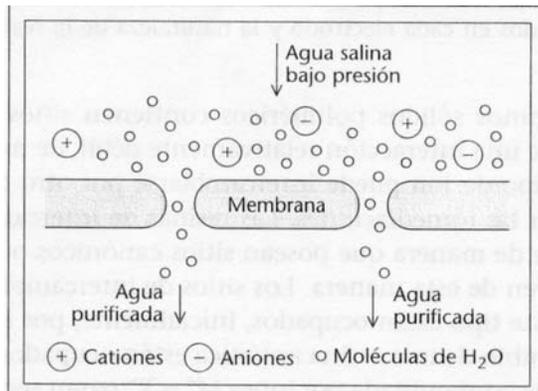
- El lodo que se forma en los tratamientos primario y secundario es, principalmente, agua y materia orgánica → se puede digerir se anaeróbicamente (varias semanas)
- El lodo que queda después de transcurrida esta descomposición orgánica es incinerado o depositado en vertederos o, simplemente, vertido en el océano, en ríos, en lagos, etc...
- Este lodo tiene un elevado contenido en nutrientes vegetales → fabricación de *compost* → !! suele contener metales pesados y otras sustancias tóxicas!!
- Tras el tratamiento primario convencional, el agua tiene una DBO alta (cientos mg/L), debido principalmente, a las partículas coloidales.
- En la etapa de tratamiento **secundario** (o *biológico*), la mayoría de esta materia orgánica disuelta y suspendida se oxida biológicamente.
  - Mediante microorganismos, la materia se descompone a CO<sub>2</sub> y agua
  - o bien es convertida a lodo adicional, el cual puede eliminarse fácilmente del agua.
  - El agua a tratar se rocía sobre un lecho de arena y grava o plástico, que se cubre de bacterias aeróbicas ("*filtros de horro*") o bien se agita en un reactor de aireación ("*proceso de lodos activos*"), para facilitar la reacción de los microorganismos.
  - El sistema se mantiene bien aireado para acelerar la oxidación.
- Las reacciones del tratamiento secundario, reducen el DBO del agua contaminada a menos de 100 mg/L (10% de la concentración original)
- También ocurre nitrificación en cierto grado.
- Después de la dilución del agua tratada, utilizando un gran volumen de agua natural, la vida acuática puede ya desarrollarse.
- Pocos municipios emplean el tratamiento **terciario** (o *químico*) para las aguas residuales. Se eliminan compuestos químicos específicos del agua parcialmente purificada antes de la desinfección final.

- Reducción del DBO por eliminación de la mayor parte del material coloidal, utilizando una sal de aluminio para formar  $Al(OH)_3$ .
- Eliminación de los compuestos orgánicos disueltos y algunos metales pesados por adsorción sobre carbón activo, sobre el que se hace pasar el efluente.
- Eliminación del fosfato, usualmente por precipitación de su sal de calcio,  $Ca_5(PO_4)_3OH$ . Una parte del fósforo se elimina en la etapa de tratamiento secundario, ya que los microbios lo incorporan como nutriente para su crecimiento.
- Eliminación de los metales pesados por adición de iones  $OH^-$  o  $S^{2-}$ .
- Eliminación del hierro por aireación a pH elevado y combinación con el uso de un agente oxidante fuerte.



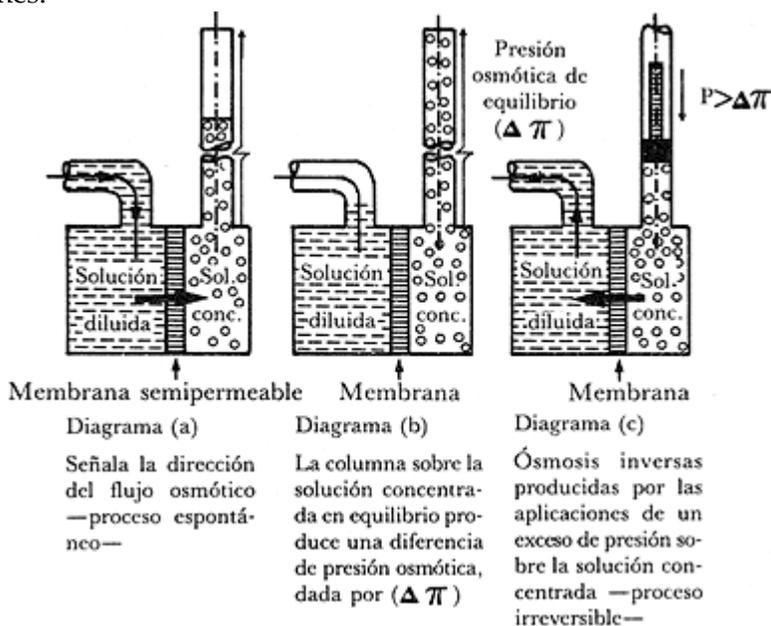
- La descomposición de las sustancias orgánicas y biológicas durante la etapa secundaria → producción de sales inorgánicas, muchas de las cuales permanecen en el agua tras el tratamiento terciario. Los iones inorgánicos pueden eliminarse del agua ("*desalinización*") mediante el uso de las técnicas que se describen a continuación.

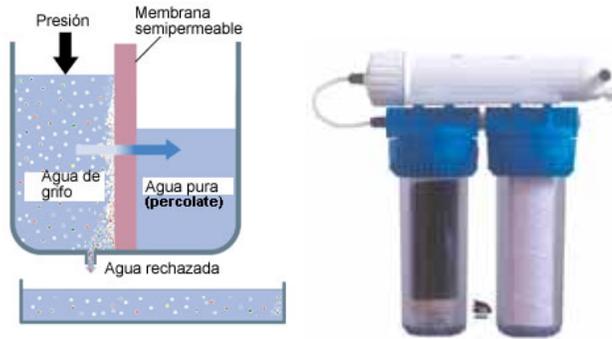
- **Ósmosis inversa** → El agua es forzada bajo presión a pasar a través de una membrana que los iones no pueden atravesar.



**Figura 7.6:** Desalinización del agua utilizando ósmosis inversa.

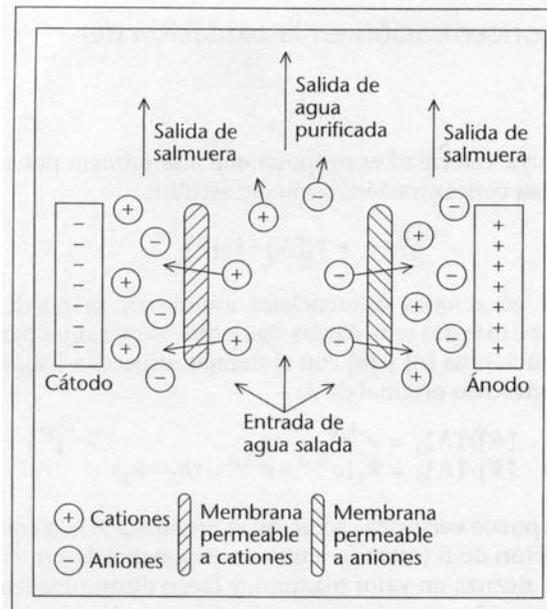
- La membrana *semipermeable*, está constituida de materia orgánica polimérica (acetato de celulosa o triacetato de celulosa).
- La capa superficial de la membrana es de 0,2  $\mu\text{m}$  de espesor y relativamente no porosa en comparación con el resto de la estructura.
- La disolución contaminada se va haciendo cada vez más concentrada en la sal, y finalmente se descarta.
- Esta técnica, también se utiliza en para producir agua de consumo a partir del agua de mar.
- Es útil en hospitales y en unidades renales para producir agua que es especialmente pura en iones.





● **Electrodialisis.** En esta técnica, se disponen vertical y alternativamente en una célula eléctrica, una serie de membranas permeables sólo a pequeños cationes inorgánicos ó a pequeños aniones inorgánicos.

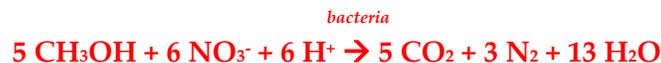
- Se aplica una corriente continua a través del agua → los cationes migran hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo.
- El líquido, en zonas alternas, se hace más concentrado (*se enriquece*) o menos concentrado (*se purifica*) en iones.
- El agua concentrada puede disponerse como salmuera y el agua purificada se vierte al medio ambiente.
- Esta tecnología, también se utiliza para desalinizar el agua de mar.



**Figura 7.7:** Esquema de unidad de electrodialisis para desalinización de agua.

- En una extensión interesante de la electrodialisis, el hidróxido de sodio se produce electrolíticamente de un residuo de sulfato de sodio.

- **Intercambio iónico.** Algunos sólidos poliméricos acomodan iones mediante una interacción débil, de manera que un determinado tipo de ión puede intercambiarse por otro de la misma carga.
  - Las resinas de intercambio iónico se formulan de modo que posean sitios catiónicos (ocupados por H<sup>+</sup>) o sitios aniónicos (ocupados por OH<sup>-</sup>).
  - Cuando el agua contaminada por iones M<sup>+</sup> y X<sup>-</sup> pasan secuencialmente a través de dos resinas, los iones H<sup>+</sup> en primer lugar son reemplazados por M<sup>+</sup>, y luego los iones OH<sup>-</sup> en la segunda resina son substituidos por X<sup>-</sup>.
  - El intercambio iónico eliminar las sales, incluyendo las de metales pesados de las aguas residuales.
  
- En algunas aguas residuales, se estima que es necesario la posterior eliminación de compuestos de nitrógeno.
  - La eliminación de amoníaco se realiza aumentando el pH a alrededor de 11 (con cal), para convertir la mayor parte del ión NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a su forma molecular, NH<sub>3</sub>, seguido por un burbujeo de aire → costoso.
  - El ión NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, puede también eliminarse por intercambio iónico, con resinas cuyos sitios de intercambio están inicialmente poblados por iones sodio o calcio.
  - El nitrógeno orgánico como el amoníaco pueden eliminarse, utilizando primero bacterias nitrificantes → el nitrato se somete a desnitrificación por medio de bacterias que lo convierten a N<sub>2</sub>(g).



- El agua producida por el tratamiento terciario es de suficiente calidad para usar como agua de consumo.
- El agua de río en el que se vierte el efluente procedente de la planta de tratamiento de aguas residuales, es utilizada como agua de bebida.
- Una alternativa es el tratamiento biológico en zonas pantanosas artificiales.
  - La descontaminación del agua se consigue por medio de bacterias y otros microbios que viven entre las raíces de las plantas y rizomas.
  - Las mismas plantas absorben los metales a través de su sistema de raíces y concentran los contaminantes en sus células.
  - Requiere de un tratamiento primario para filtrar los sólidos y otros contaminantes presentes en una laguna.
  - Para su crecimiento, la planta utiliza los contaminantes y aumenta el pH, el cual sirve para destruir algunos microorganismos nocivos.
  - Ventajas del tratamiento biológico → no se generan grandes cantidades de lodos, no precisa la adición de compuestos químicos sintéticos, ni entrada de energía comercial.
  - Ventajas del tratamiento biológico → retirar la vegetación en descomposición, requieren de una gran cantidad de terreno.

- En muchas comunidades rurales y pequeñas, se utilizan fosas sépticas para descomponer el agua residual.
  - Tanques de cemento subterráneos reciben el agua residual, a menudo de una sola casa.
  - Los sólidos sedimentan en el tanque, la grasa y el aceite flotan y se extraen periódicamente.
  - Las bacterias del agua residual se alimentan en el lodo que hay en el fondo, licuando el residuo.
  - Una parte del agua purificada fluye fuera de la fosa, hacia la zona exterior subterránea donde ocurre una posterior descontaminación.
  - El sistema es bastante pasivo → factible para tiempos largos
  - Los compuestos de nitrógeno se convierten a nitrato → contaminación del agua subterránea.

### 7.5 Tratamiento de cianuros y metales en aguas residuales

- El ión cianuro,  $\text{CN}^-$ , se enlaza fuertemente con muchos metales, especialmente con los de la serie de transición → muy utilizado en la minería y para la obtención de recubrimientos metálicos, como oro, cadmio y níquel.
- Desgraciadamente, el ión cianuro es muy venenoso → se enlaza fuertemente con iones metálicos de la materia viva (Fe en proteínas).
- El  $\text{CN}^-$  es una especie muy estable y no se descompone rápidamente por sí solo ni en el medio ambiente → importante contaminante del agua.
- El ión cianuro es la base conjugada del ácido débil  $\text{HCN}$ , que tiene baja solubilidad en agua → la acidificación de disoluciones de cianuro origina la liberación del gas venenoso  $\text{HCN}$ .
- Una forma de destruir el ión cianuro es oxidar el carbono en forma de  $\text{CO}_2$  o  $\text{HCO}_3^-$ .
 
$$2 \text{CN}^- + \text{O}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HCO}_3^- + 2 \text{NH}_3 \quad \text{presiones y temperaturas altas}$$
- El uso de agentes oxidantes fuertes,  $\text{Cl}_2$  o el  $\text{ClO}^-$ , oxida también el nitrógeno:
 
$$2 \text{CN}^- + 5 \text{Cl}_2 + 8 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{N}_2 + 10 \text{Cl}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$$
- El proceso puede llevarse a cabo electroquímicamente ( $\text{H}_2\text{O}_2$  y/o  $\text{O}_2$  y catalizador de cobre) para elevadas concentraciones de cianuro.
- Los metales de transición contaminantes pueden eliminarse del agua utilizando técnicas de precipitación y/o reducción.
  - La precipitación de hidróxidos produce un lodo voluminoso, que debe ser dispuesto de forma apropiada.
  - La reducción electrolítica de los metales conduce a su depósito sobre el cátodo.
  - Si se desea una disolución concentrada del metal depositado, puede ser re-oxidado químicamente ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) o electroquímicamente.

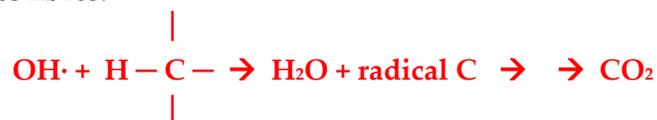
## 7.6 Técnicas modernas de purificación de aguas residuales.

### Destrucción de compuestos orgánicos volátiles

- Uno de los más importantes grupos de contaminantes del aire y del agua son los compuestos orgánicos volátiles, **COVs**.
- El efluente del agua residual contaminado con COVs se trata del modo:
  - Eliminación del agua residual por medio de un arrastre por aire (*air stripping*) → se pasa aire a contracorriente y los materiales volátiles son transferidos del líquido a la fase gas. Esta técnica no funciona bien para compuestos muy solubles en agua (fenoles).
  - Los COVs resultantes, están presentes en concentraciones bajas y se destruyen por un proceso de oxidación catalítica → paso de aire a 300-500°C por poco tiempo sobre Pt → **altos** costes energéticos.
- La adsorción de compuestos sobre carbón activo se utiliza para eliminar COVs a bajas concentraciones de flujos líquidos y de vapor, así como también se utiliza para compuestos orgánicos no volátiles.

### Procesos avanzados de oxidación de purificación de agua

- Los métodos convencionales de purificación de agua a menudo no son efectivos → Eliminación de compuestos orgánicos (organoclorados) disueltos a bajas concentraciones.
- Ejemplos de ello en el agua subterránea: tricloroeteno (TCE) y el percloroeteno (PCE) → **residuos industriales, vgr. papeleras**
- El método convencional es la adsorción de estos compuestos sobre carbón activo → los eliminan, pero no los destruye.
- **Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)** → El objetivo es mineralizar a los contaminantes, es decir, convertirlos completamente en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y ácidos minerales como HCl.
  - La mayoría se realizan a temperatura ambiente y utilizan energía para generar intermedios muy reactivos de alto potencial redox.
  - Suelen involucrar la generación de cantidades significativas de radicales libres hidroxilo, OH·, como efectivos agentes oxidantes.
- El radical hidroxilo puede iniciar la oxidación de una molécula por abstracción de un átomo de hidrógeno o por adición a un átomo de un enlace múltiple, o puede también extraer un electrón de un anión.
- La generación de OH· en disolución es un proceso relativamente caro → resulta económico combinar PAOs con otros pretratamientos.
- Otro problema que hace caro al proceso, es el consumo de radicales OH· a través de su reacción con iones carbonato disueltos.
- La materia orgánica disuelta se oxida por medio de una secuencia de reacciones, que involucran radicales libres.



- La **luz ultravioleta (UV)** se utiliza, a menudo, para iniciar la producción de radicales hidroxilo.
- Se añade H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al agua contaminada (disolución > 100 ppm), y se ilumina la disolución con luz UV intensa (200 y 300 nm):
 
$$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV} \rightarrow 2 \text{OH}\cdot$$
- El ozono se produce y se descompone fotoquímicamente por luz UV:
 
$$\text{O}_3 + \text{UV} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$$

$$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV} \rightarrow 2 \text{OH}\cdot$$
- Una fracción de los átomos de oxígeno producidos son excitados electrónicamente, reaccionando con el agua para producir radicales OH·.
- Los radicales hidroxilo pueden producirse de forma eficiente *sin necesidad* de usar luz UV.
 
$$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2 + 2 \text{OH}\cdot$$
- Este método "ozono/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>" es más barato y fácil de adaptar que cualquier otro sistema PAO.
- También es posible generar radicales hidroxilo electrolíticamente → Se oxida un ión metálico (Ag<sup>+</sup> o Ce<sup>3+</sup>) para dar un ión cargado que oxida después el agua a H<sup>+</sup> y OH· .
- El mayor riesgo asociado con los PAOs → su acción produce subproductos tóxicos. Por ejemplo, formación de los ácidos intermedios tricloroacético y dicloroacético, con un rendimiento de un 1 %.

### Procesos fotocatalíticos

- Otra tecnología novedosa involucra la irradiación de luz UV de un sólido semiconductor<sup>1</sup>.
- El TiO<sub>2</sub> que actúa de fotocatalizador en forma de pequeñas partículas que permanecen suspendidas en una disolución.
- Se escoge el TiO<sub>2</sub> ya que no es tóxico, es muy resistente a la fotocorrosión, es barato y abundante, tiene una banda prohibida en la región UV-A, y puede utilizarse a temperatura ambiente.
- Teoría de bandas de los sólidos → La banda llena de baja energía se denomina *banda de valencia*, y la banda vacía superior, *banda de conducción*

---

<sup>1</sup> No siempre es necesario que la luz sea UV. La condición necesaria es que la luz tenga una energía superior a la banda prohibida del semiconductor. Para el TiO<sub>2</sub> se requiere luz UV, mientras que para los óxidos de hierro (III), por ejemplo, es suficiente luz visible.

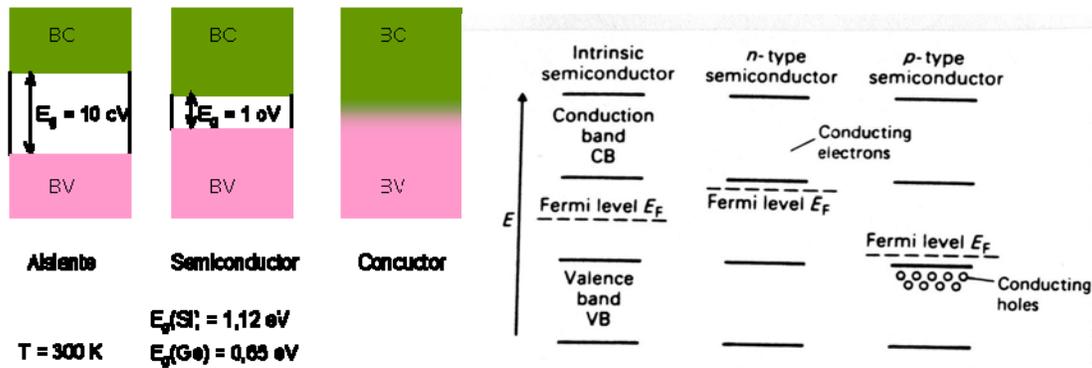


Figura 7.8. Relaciones de bandas de energía para semiconductores sólidos.

- La excitación térmica → unos pocos electrones pasan de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando huecos en la primera.
- Cuantos más  $e^-$  ocupen la banda de valencia (dopantes ricos en  $e^-$ ) → el nivel de Fermi se situará próximo a la banda de conducción, y habrá un aumento de transportadores de carga negativa, *semiconductor tipo n*.
- Si son pocos los electrones que pueblan la banda de valencia, el nivel de Fermi cae cercano a esta banda, y existe un aumento de transportadores de huecos o carga positiva.
- La separación del par hueco-electrón es fácil debido al campo eléctrico que se forma espontáneamente en la interfase semiconductor-electrolito (celda fotoelectroquímica).
- La irradiación con luz de longitudes de onda inferiores a 385 nm, produce electrones,  $e^-$ , en la banda de conducción y "huecos positivos",  $h^+$ , en la banda de valencia del óxido metálico.



- Los huecos pueden reaccionar, también directamente, con las moléculas de contaminante adsorbidas, produciendo cationes radicales con los que inician reacciones subsiguientes de degradación.
- Las moléculas de  $O_2$  disueltas en el agua reaccionan con los electrones producidos en la superficie del semiconductor → se produce más radicales libres reactivos, pero que son lentos en reaccionar.
- Si se añade  $H_2O_2$ , éste reacciona con el electrón para formar el anión radical → genera después un radical reactivo más rápido. Puesto que el



- Para los fenoles y otros compuestos fenólicos, la etapa determinante de velocidad en su degradación por parte de suspensiones de  $TiO_2$  en agua, resulta ser la etapa de reacción entre el electrón con las moléculas de  $O_2$ .
  - La velocidad de reacción aumenta de forma significativa si se añade algo de  $H_2O_2$ , siendo ésta la especie que se reduce.
  - La velocidad de oxidación de compuestos organoclorados comunes, también aumenta mucho al añadir agentes oxidantes fuertes.

- El coste de la energía eléctrica necesaria para generar la luz UV requerida es, habitualmente, el dispendio mayor asociado con los sistemas PAO.
- Los sistemas a base de TiO<sub>2</sub> son caros → necesita considerablemente más electricidad por molécula de contaminante destruida.
- Se puede utilizar luz solar para suministrar luz UV, pero sólo alrededor de un 3% de ésta es absorbida por el sólido.
- Otro problema de los procesos con TiO<sub>2</sub> (polvos finos) es la dificultad de separar los diferentes reactivos y productos de las partículas de semiconductor → no pueden utilizarse para tratar grandes cantidades de agua residual.
- Se ha experimentado con TiO<sub>2</sub> inmovilizado en forma de una película delgada (1 µm de espesor), sobre la superficie de un sólido como vidrio, sílice o alúmina → La luz UV de los tubos fluorescentes es suficiente para permitir la destrucción de contaminantes gaseosos y en fase líquida que contactan con el óxido de las baldosas.
- Otra estrategia utilizada para reducir los costes eléctricos → diseñar un proceso que opere con luz visible y/o con luz UV-A (320-400 nm).

■ Un proceso prometedor utiliza sales de hierro en agua, las cuales absorben luz solar:



■ Los iones Fe<sup>2+</sup> complejados se forman a partir de complejos de Fe<sup>3+</sup>,



#### Degradación reductiva de compuestos con cloro

- Algunos compuestos completamente halogenados reaccionan lentamente con OH<sup>·</sup>.
- Para estas especies, la reacción es mucho más rápida cuando las etapas iniciales del proceso son de *reducción* en lugar de oxidación.
  - Se crea en primer lugar un anión electrón-donador → transfiere su exceso de carga al contaminante perhalogenado
  - Este último reacciona deshaciéndose del anión haluro → queda un radical libre reactivo que, rápidamente, se degrada por oxidación.



- Alternativamente, se puede utilizar la deshalogenación electroquímica:



#### Otros procesos avanzados de oxidación

- **Oxidación Química Directa** → la destrucción de residuos orgánicos líquidos y sólidos en fase acuosa, en particular en ambientes contaminados (el suelo debajo de los edificios)
  - Utiliza cualquiera de los oxidantes más fuertes conocidos para oxidar los residuos [ S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (E° = 2,07 V), en medio ácido, a presión ambiental y a temperaturas moderadas (80-110 °C)].
  - Estos procesos no necesitan catalizador y no producen residuos secundarios problemáticos.



- Uno de los subproductos de la reacción es el ión hidróxido, OH<sup>-</sup>.
  - En zonas calcáreas, el agua subterránea contiene Ca<sup>2+</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.
  - Los iones OH<sup>-</sup> producidos reaccionan con el bicarbonato para producir ión carbonato, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> → éste se combina con los iones Ca<sup>2+</sup> disueltos para producir carbonato de calcio insoluble.
- Ensayos realizados sobre el terreno, indican que esta nueva tecnología puede funcionar con éxito durante al menos varios años → en el futuro podrá reemplazar los métodos de "bombeo y tratamiento".
- Muy recientemente, se ha encontrado que el recubrimiento de los trozos de hierro con níquel incrementa la velocidad de la degradación de los compuestos orgánicos en un factor de diez.
- De forma similar, se ha descubierto que el Fe elemental en las barreras reduce los iones solubles Cr<sup>6+</sup> a óxido de Cr<sup>3+</sup> insoluble.
- La **biorremediación** → descontaminación del agua o del suelo utilizando procesos bioquímicos en vez de procesos químicos o físicos.
  - Interesantes progresos → uso de la biorremediación para limpiar el agua contaminada por disolventes del tipo de los etenos clorados.
  - En condiciones anaeróbicas, la biodegradación reductiva del PCE y del TCE, procede más rápidamente, en particular, si se añade una sustancia fácilmente oxidable como el metano.
  - La deshalogenación gradual de estos compuestos procede a través del cloruro de vinilo, CH<sub>2</sub>=CHCl.