



**Centro Universitario de la Defensa  
en la Escuela Naval Militar**

**TRABAJO FIN DE GRADO**

*Preparación de arcillas sintéticas para el tratamiento de  
aguas contaminadas*

**Grado en Ingeniería Mecánica**

**ALUMNO:** Marco Delgado Pérez

**DIRECTORES:** Rosa Devesa Rey

**CURSO ACADÉMICO:** 2020-2021

Universida<sub>de</sub>Vigo





# Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

*Preparación de arcillas sintéticas para el tratamiento de  
aguas contaminadas*

**Grado en Ingeniería Mecánica**  
Intensificación en Tecnología Naval  
Cuerpo General



## **RESUMEN**

El control y limitación de las diferentes concentraciones contaminantes sobre las aguas es de vital importancia para la supervivencia y buen mantenimiento del ecosistema marino. El desarrollo de la tecnología y de la industria, junto con el desarrollo socioeconómico, son los principales causantes de la contaminación: grandes cantidades contaminantes son vertidas cada día a las aguas, provocando así grandes daños a los ecosistemas acuáticos, como la eutrofización o desequilibrio en las especies.

Dados los graves efectos negativos que esto supone, durante los últimos años se han publicado diversas normativas y políticas al respecto, tanto a nivel internacional como nacional; la Directiva Marco del Agua es una normativa promulgada por el Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea para establecer un marco de actuación comunitario para el control de la contaminación.

Hay diversas técnicas de depuración de las aguas que llegan a las Estaciones Depuradoras de Agua, aparte del pre-tratamiento y tratamientos que le prosiguen en ellas, dirigidas a componentes específicos que pueden no haber sido retenidos en las etapas previas. Algunos de ellos son la cristalización, precipitación química, tratamiento biológico o mediante diferentes adsorbentes (resinas, carbón activo, zeolitas...etc.).

En este trabajo se ha realizado la síntesis de un adsorbente dirigido a la retención de dos grupos de compuestos de relevancia medioambiental: por un lado, los fosfatos, que son liberados en grandes cantidades y causan importantes problemas de degradación del medio, como la eutrofización; y, por otro lado, los compuestos farmacéuticos, cuya liberación progresiva al medio causa toxicidad, envenenamiento o adaptación a los antibióticos, entre otros efectos. En este trabajo se estudiará, como elemento representativo, el ibuprofeno. Con ello, se pretende mostrar la capacidad de las hidrotalcitas para reducir dichas concentraciones en aguas residuales y la capacidad de desorción del fosfato a partir del sólido descontaminante.

## **PALABRAS CLAVE**

Fosfato, ibuprofeno, eutrofización, hidrotalcita, absorbancia, adsorción, desorción.

## AGRADECIMIENTOS

Con el presente trabajo finaliza esta etapa tan importante en mi vida, que me ha hecho vivir una experiencia increíble, conocer a nuevos amigos, crecer como persona y que ha forjado una personalidad que encaminará mi futuro profesional en los años venideros. Por ello, me gustaría agradecer a todas las personas que han compartido momentos durante todo este tiempo, a los que han contribuido a mi formación y a aquellas personas que me han mostrado su apoyo y cariño:

En primer lugar, querría agradecer a mi directora, Dra. Rosa Devesa Rey, su gran apoyo, paciencia, dedicación y disponibilidad siempre que he necesitado orientación y ayuda durante la completa realización del presente trabajo.

En segundo lugar, querría agradecer a todos mis compañeros de promoción su apoyo y momentos compartidos conmigo durante estos maravillosos 5 años, en especial en este último tramo en el que todos estábamos más nerviosos.

A mi familia, en especial a mis padres y a mi hermano, por su apoyo incondicional en cualquier momento durante toda mi vida en todo aquello en lo que estuviera inmerso o trabajando.

También querría agradecer a mis amigos de toda la vida el calor y ánimo que siempre me han transmitido, tanto en los malos momentos como en los buenos.

Gracias a todos los que me han ayudado y compartido momentos juntos, sin ellos esto no sería lo mismo.



## CONTENIDO

Contenido.....	4
Índice de Figuras.....	6
Índice de Ecuaciones.....	8
Índice de Tablas.....	9
1 Introducción y objetivos.....	11
1.1 Contaminación del agua.....	11
1.2 Fuentes de la contaminación del agua.....	12
1.3 Principales contaminantes del agua.....	13
1.3.1 Fosfatos y nitratos.....	14
1.3.2 Ibuprofenos.....	17
1.3.3 Eutrofización.....	19
1.4 Causas de la contaminación del agua.....	20
1.5 Consecuencias de la contaminación del agua.....	21
1.6 Posibles soluciones.....	22
1.7 Límites de contaminación permitidos.....	23
2 Estado del arte.....	26
2.1 Tipos de tratamientos contra la contaminación.....	26
2.2 Tipos de tratamientos de las aguas residuales.....	26
2.2.1 Pretratamiento.....	27
2.2.2 Tratamiento primario.....	27
2.2.3 Tratamiento secundario.....	30
2.2.4 Tratamiento terciario.....	36
2.3 Otras técnicas de eliminación de agentes patógenos en el agua.....	41
2.3.1 Cristalización.....	41
2.3.2 Precipitación química.....	43
2.3.3 Tratamiento biológico.....	45
2.3.4 Adsorción.....	46
2.3.5 Tipos de adsorbentes.....	47
2.3.6 Arcillas sintéticas.....	51
2.3.7 Hidróxidos dobles laminares o Hidrotalcitas.....	53
2.3.8 Aplicaciones de las arcillas aniónicas.....	56
2.3.9 Experimento demostrativo de la Universidad de Salamanca.....	57
2.3.10 Experimento demostrativo de la Universidad de Vigo.....	58
3 Desarrollo del TFG.....	60

3.1 Metodología.....	60
3.1.1 Preparación de disoluciones.....	60
3.1.2 Preparación de la hidrotalcita.....	61
3.1.3 Preparación de la hidrotalcita calcinada.....	64
3.1.4 Disoluciones previas de ion fosfato.....	64
3.1.5 Disoluciones de ibuprofeno y de ion fosfato.....	66
3.1.6 Experimentos de adsorción del fosfato e ibuprofeno con la hidrotalcita.....	67
3.1.7 Estudio termogravimétrico.....	68
3.1.8 Análisis del proceso de adsorción y desorción.....	73
3.1.9 Esquema del desarrollo experimental.....	76
4 Resultados.....	77
4.1 Resultados para las disoluciones de ion fosfato.....	77
4.1.1 Recta de calibrado fosfato.....	77
4.1.2 Adsorción de fosfato en presencia de HDT seca.....	79
4.1.3 Adsorción de fosfato en presencia de HDT calcinada.....	82
4.2 Resultados para las disoluciones de ibuprofeno.....	86
4.2.1 Adsorción de ibuprofeno en presencia de HDT seca.....	86
4.2.2 Adsorción de ibuprofeno en presencia de HDT calcinada.....	87
4.3 Gráficas de estudio gravimétrico.....	88
4.4 Resultados de la recuperación de fosfato.....	91
5 Conclusiones y líneas futuras.....	95
5.1 Conclusiones.....	95
5.2 Líneas futuras.....	96
6 Bibliografía.....	97

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Barrera de derrame [4].	12
Figura 1-2 Ibuprofeno [16].	19
Figura 1-3 Efecto de la eutrofización del agua [18].	20
Figura 1-4 Aguas contaminadas [19].	22
Figura 1-5 Uso de pesticidas en los campos agrícolas [20].	23
Figura 2-1 Decantador primario [29].	28
Figura 2-2 Tanque flotador por aire disuelto [30].	29
Figura 2-3 Sistemas de dosificación para la descontaminación del agua [31].	30
Figura 2-4 Campo de filtros verdes [37].	34
Figura 2-5 Cámara de radiación ultravioleta [44].	37
Figura 2-6 Oxidación del ibuprofeno durante la ozonización y la oxidación avanzada [48].	39
Figura 2-7 Eficacia y estado de desarrollo de los POA [49].	39
Figura 2-8 Tipos de tratamientos de aguas residuales [50].	41
Figura 2-9 Bacterias AOB del género <i>Nitrosomona</i> [56].	46
Figura 2-10 Resinas de intercambio iónico [62].	49
Figura 2-11 Carbón activo [66].	50
Figura 2-12 Zeolita [68].	51
Figura 2-13 Estructura de los filosilicatos [70].	51
Figura 2-14 Esquema de la estructura de HDLs [69].	54
Figura 2-15 Esquema de estructuras de HDLs [69].	54
Figura 3-1 Montaje de las buretas y vaso para la preparación de la disolución.	62
Figura 3-2 pHmetro EdgePH (HANNA).	62
Figura 3-3 Embudo Büchner//Sistema kitasato.	63
Figura 3-4 Sólido obtenido.	63
Figura 3-5 Sólido calcinado en la mufla.	64
Figura 3-6 Disoluciones ion fosfato.	65
Figura 3-7 Celdas listas para ser introducidas en el espectrofotómetro.	65
Figura 3-8 Disoluciones concentradas de ibuprofeno.	66
Figura 3-9 Celdas de cuarzo para el ibuprofeno.	66
Figura 3-10 10 mL de cada disolución sometidas a 42 min de agitación.	67
Figura 3-11 Disoluciones de ion fosfato.	68
Figura 3-12 Máquina termogravimétrica LabSys Evo (SETARAM).	69
Figura 3-13 Configuración de parámetros del programa.	70
Figura 3-14 Datos para definir la rampa de 10°C/min.	70
Figura 3-15 Crisol utilizado para los análisis (blanco).	71

Figura 3-16 Configuración para la muestra de HDT seca. ....	71
Figura 3-17 Rampa de temperaturas de HDT seca. ....	72
Figura 3-18 Configuración para la muestra de HDT calcinada. ....	72
Figura 3-19 Rampa de temperatura de HDT calcinada. ....	73
Figura 3-20 Muestras de 1, 5 y 10 minutos de agitación de fosfato. ....	74
Figura 3-21 Sólido de fosfato en adición de 5 mL de agua destilada. ....	75
Figura 4-1 Recta de calibrado de fosfatos. ....	78
Figura 4-2 Gráfico de concentraciones iniciales y finales con HDT seca. ....	80
Figura 4-3 Comparativa de porcentaje de absorbancia en fosfatos. ....	83
Figura 4-4 Gráfico de concentraciones iniciales y finales con HDT calcinada. ....	84
Figura 4-5 Comparativa de porcentaje de absorbancia en ibuprofeno. ....	88
Figura 4-6 Gráfica de muestra de HDT seca. ....	89
Figura 4-7 Gráfica de variación de masa HDT seca. ....	89
Figura 4-8 Gráfica de muestra de HDT calcinada. ....	90
Figura 4-9 Gráfica de variación de masa HDT calcinada. ....	91
Figura 4-10 Gráfica absorbancia - tiempo para el fosfato con HDT calcinada (42 min). ....	92
Figura 4-11 Gráfica absorbancia - tiempo para el fosfato con HDT calcinada (32 min). ....	94

## ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 2-1 Reacción de cristalización del fosfato [51].....	41
Ecuación 2-2 El calcio se añade en forma de $\text{Ca(OH)}_2$ [54].....	43
Ecuación 2-3 Reacción de los iones de calcio con el fosfato [54].....	43
Ecuación 2-4 Reacción de la alúmina [54]. .....	44
Ecuación 2-5 Reacción básica del sulfato de hierro [54].....	44
Ecuación 2-6 Reacción de oxidación del amonio [56] .....	46
Ecuación 2-7 Reacción de oxidación del nitrito [56].....	46
Ecuación 2-8 Fórmula de hidrotalcita por E. Manasse [11] .....	53
Ecuación 2-9 Reacción de intercambio iónico para obtener hidrotalcita [55].....	55
Ecuación 4-1 Expresión para el cálculo de la concentración de fosfato en disolución. ....	77

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1 Requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas mediante tratamiento más riguroso [24].	24
Tabla 2-1 Agentes químicos más utilizados para la eliminación del fosfato en aguas contaminadas [55].	45
Tabla 2-2 Variables en la precipitación química del fósforo [55].	45
Tabla 4-1 Datos de disoluciones de fosfato.	78
Tabla 4-2 Datos obtenidos en el espectrofotómetro para HDT por secado.	79
Tabla 4-3 Porcentajes de absorbancia de cada disolución ion fosfato con HDT seca.	79
Tabla 4-4 Concentraciones finales tras aplicar HDT seca.	80
Tabla 4-5 Porcentaje de adsorción de las disoluciones con HDT seca.	81
Tabla 4-6 Datos obtenidos en el espectrofotómetro para HDT calcinada.	82
Tabla 4-7 Porcentajes de absorbancia de cada disolución de ion fosfato con HDT calcinada.	82
Tabla 4-8 Porcentaje de mejora de absorbancia con el uso de HDT calcinada en fosfatos.	83
Tabla 4-9 Concentraciones finales tras aplicar HDT calcinada.	83
Tabla 4-10 Porcentaje de adsorción de cada disolución con HDT seca.	85
Tabla 4-11 Valores obtenidos en el espectrofotómetro para HDT por secado.	86
Tabla 4-12 Porcentajes de absorbancia de cada disolución ibuprofeno con HDT seca.	86
Tabla 4-13 Valores obtenidos en el espectrofotómetro para HDT calcinada.	87
Tabla 4-14 Porcentajes de absorbancia de cada disolución ibuprofeno con HDT calcinada.	87
Tabla 4-15 Porcentaje de mejora de absorbancia con el uso de HDT calcinada en ibuprofeno.	87
Tabla 4-16 Valores de absorbancia para el fosfato con HDT calcinada.	92
Tabla 4-17 Valor absorbancia para desorción de fosfato.	93



# 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

## 1.1 Contaminación del agua.

La contaminación del agua se define como todo aquel cambio biológico, físico o químico en la calidad del agua, pudiendo este ser un factor dañino para cualquier ser vivo que consuma dicha agua.

La contaminación hídrica es uno de los principales tipos de contaminación predominantes en el medio ambiente: el desarrollo de la industria junto con el crecimiento y potencialización de la industria generan una gran cantidad de residuos contaminantes que, lamentablemente, en muchas ocasiones derivan en el entorno marino. El agua no es solo un recurso imprescindible para la supervivencia de los seres vivos, sino que también lo es para la producción de energía o el desarrollo socioeconómico, por lo que el garantizar la buena calidad de ésta y su correcto mantenimiento resulta ser un objetivo de principal prioridad para el ser humano. Tal es su importancia, que se ha convertido en un bien muypreciado en las sociedades de hoy en día; es el sustento de la vida, escaso y fundamental para el desarrollo económico [1].

El agua contaminada es agua tóxica que no es apta para el consumo del ser humano ni para ser destinada a todas aquellas actividades que la necesiten, como por ejemplo lo son la agricultura o ganadería. La purificación es una de las grandes capacidades que posee el ciclo natural del agua. Pero esto no conlleva solo buenas consecuencias: dicha capacidad de regeneración y su aparente abundancia la convierten en un vertedero habitual de diversos tipos de residuos, como pueden serlo los metales pesados, pesticidas, residuos químicos...etc. También hemos de tener en cuenta que este problema se viene dando desde hace mucho tiempo, pero no ha sido hasta este siglo cuando se le ha concedido la verdadera importancia que tiene; el agua es el sustento imprescindible para cualquier ser vivo y debe preservarse adecuadamente para el buen desarrollo de la vida en nuestro planeta, y no como el vertedero común al que van a parar todos los residuos generados por el ser humano. Según estima la Organización de las Naciones Unidas (ONU), la contaminación del agua es un problema global que afecta a uno de cada tres habitantes del planeta.

Consumir agua contaminada por cualquier tipo de sustancia nociva puede causar grandes problemas: dificultades económicas (se ven afectadas las actividades industriales, ganaderas y agrícolas), problemas de salud e incluso la muerte [2]. Tanto es así, que se estima que actualmente mueren cerca de 500000 personas a causa de los efectos derivados de diarreas severas y muchas otras contraen enfermedades como el cólera, fiebre tifoidea, poliomeilitis y la disentería a raíz de consumir agua insalubre.

A esto también hay que sumarle el agravio de la falta de recursos para combatir dicha contaminación, sobre todo en los países no desarrollados y con situaciones de pobreza, marginamiento y exclusión social. Un ejemplo muy claro de estas situaciones es el río Ganges, que nace en las montañas del Himalaya. El ser el río más importante de los siete ríos sagrados del hinduismo y contener una gravísima cantidad de contaminación de sus aguas, le ha llevado a ser famoso en todo el mundo. Las bacterias fecales que habitan dichas aguas alcanzan proporciones de hasta 31 millones por cada 100 mililitros (datos provistos por la Fundación Sankat Mochan, [3]).

Si bien es cierto que el desarrollo de las nuevas tecnologías favorece la disminución de esta concentración residual con el uso de diversas técnicas, todavía no se ha conseguido alcanzar los niveles de contaminación hídrica óptimos o deseados en el medio ambiente. Con el paso del tiempo, los países están desarrollando nuevos métodos para la contención y reducción de la contaminación existente en sus aguas, como por ejemplo las barreras de contención (Figura 1-1) para derrames y aguas contaminadas.



**Figura 1-1 Barrera de derrame [4].**

Con objeto de conseguir un buen mantenimiento del agua, se han promulgado diversas políticas que pretenden abordar la investigación y regulación del uso de los recursos hídricos y sus servicios, conservar y proteger dichos recursos en un marco de desarrollo ambientalmente sustentable. Con dichos tratados también se pretende gestionar, promover y financiar (en la medida de lo posible) las obras de riego. Los países que adoptan dichas medidas tienen las siguientes responsabilidades:

1. Ingeniar, diseñar, desarrollar y financiar los proyectos determinados en dichas políticas.
2. Las empresas deberán distribuir los recursos hídricos de acuerdo con los límites establecidos de uso y mantenimiento.

## **1.2 Fuentes de la contaminación del agua.**

El agua puede contaminarse por fuentes naturales y artificiales [5]:

1. Fuentes artificiales: aquellas que contaminan el agua a través de los residuos y desechos de la actividad humana. El continuo desarrollo de la industria y su crecimiento han favorecido la aparición de diversos contaminantes artificiales, cada vez más nocivos y difíciles de eliminar. Dado que la gran mayoría de la contaminación la genera el ser humano, podremos distinguir entre fuentes puntuales y difusas:

- 1.1 Fuentes puntuales: son aquellas que descargan dichos contaminantes en localizaciones específicas, mediante el uso de tuberías o alcantarillas. Ejemplos de fuentes puntuales

son las fábricas, plantas de tratamiento de agua residuales, minas, pozos de petróleo...etc.’

- 1.2 Fuentes difusas: se entiende como fuentes difusas a todas aquellas que no se pueden localizar en un solo sitio de descarga. El tráfico, deposición ácida del aire o los agentes contaminantes que se transportan en los ríos son ejemplos de dichas fuentes. El punto más negativo de dichas fuentes es que sus contaminantes son difíciles de controlar, dado que los causantes de éstos no pueden ser controlados específicamente.
2. Fuentes naturales: engloban a todas aquellas fuentes de contaminantes nocivos para la salud pero que pueden ser fácilmente detectados y eliminados. Por ejemplo, las sales minerales y metales como el magnesio o hierro son adheridos al agua cuando ésta atraviesa terrenos de diversa composición. También puede haber contaminantes provenientes de la atmósfera.

### 1.3 Principales contaminantes del agua.

Entre estos contaminantes se encuentran bacterias, virus, fertilizantes, pesticidas, desechos fecales, parásitos, nitratos, fármacos, fosfatos, sustancias radiactivas y plásticos, entre otros. Su diversa composición y características hacen que la mayoría de estos contaminantes sean incoloros y difíciles de detectar. Esto supone un problema; se podría cometer el error de usar o consumir agua contaminada, ya que las propiedades de los agentes contaminantes la pueden dotar de un buen aspecto [2].

Para simplificar su clasificación, se pueden agrupar los distintos agentes contaminantes en las siguientes categorías:

1. *Microorganismos patógenos*: son una de las principales causas de muerte prematura (sobre todo de niños) de los países en vías de desarrollo. Se trata de un conjunto formado por bacterias, virus y protozoos que llegan al agua a través de los desechos humanos y restos orgánicos de personas ya infectadas. Cuando están en el medio acuoso se convierten en potenciales transmisores de enfermedades tales como el cólera, tifus, gastroenteritis...etc. De entre los organismos más comunes en aguas de consumo, la OMS recomienda que para que el agua se pueda beber, no exista ninguna colonia de bacterias coliformes, enterococos o *Clostridium perfringens* por cada 100 ml de agua (es decir, que no esté formada por microorganismos patógenos) [3].

En el caso particular de España, existe el “Real decreto 60/2011, de 21 de enero sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de política de aguas” [6]. Dicha Ley de Aguas tiene por objeto:

- Establecer Normas de Calidad Ambiental (NCA) para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes recogidos en el anexo I de la misma publicación, con objeto de conseguir un buen estado químico de las aguas superficiales.
- Establecer NCA para las sustancias preferentes recogidas en el anexo II de la publicación y fijar el procedimiento para calcular las NCA no establecidas en los anexos I y II de los contaminantes del anexo III (de la misma publicación) con objeto de conseguir un buen estado ecológico de las aguas superficiales o un buen potencial ecológico de dichas aguas, cuando proceda.

Todas estas normas han de ser aplicadas en aguas continentales, costeras, de transición, superficiales, superficiales continentales y en aguas subterráneas. Este Real Decreto se constituye de 5 capítulos: normas generales, normas de calidad ambiental, zonas de mezcla, inventario de emisiones y vertidos y pérdidas y, por último, contaminación transfronteriza. En los 5 anexos que los siguen tratan normas de calidad, especificaciones y procedimientos para sustancias prioritarias y otros contaminantes.

2. *Sustancias químicas inorgánicas*: son el conjunto de ácidos, sales y metales tóxicos que en grandes concentraciones pueden ser motivo de graves problemas para la salud, deterioro de la maquinaria que trabaja en un entorno acuoso y, por ende, disminuir los rendimientos agrícolas [5].
3. *Desechos orgánicos*: conjunto de desechos producidos por los seres vivos. Si se encuentran en exceso, la proliferación de dichas bacterias agota el oxígeno que los peces y otros seres acuáticos necesitan para vivir. La cantidad de oxígeno disuelto (OD) y la demanda biológica de oxígeno (DBO) son buenos índices para medir la contaminación causada por los desechos orgánicos.
4. *Compuestos orgánicos*: son aquellos agentes contaminantes que permanecen en el agua porque al haber sido producidos por el hombre, sus estructuras moleculares son muy complejas y difíciles de degradar. Ejemplos de esto son el plástico, gasolina, detergentes...etc.
5. *Sedimentos y materiales suspendidos*: la mayor fuente de contaminación del agua está formada por las partículas del suelo y las arrastradas por el agua. El ambiente turbio que crean dificulta en gran medida la vida de muchos seres vivos y se van degradando la fuente de alimentación y desove de los peces [5].
6. *Sustancias radiactivas*: suponen una gran concentración, ya que los isótopos radiactivos presentes en el agua se pueden ir acumulando a lo largo de las cadenas tróficas, alcanzando incluso concentraciones mucho más altas que las iniciales.
7. *Contaminación térmica*: la vida de los organismos se ve comprometida al disminuir la capacidad de retener oxígeno por parte del agua. Esto se debe a que la energía térmica liberada por las fábricas y demás procesos industriales, hace que la temperatura de los ríos y embalses aumente disminuyendo así esta capacidad.
8. *Nutrientes vegetales inorgánicos*: los fosfatos y nitratos son unas sustancias que las plantas necesitan para su correcto desarrollo. Se encuentran disueltas en el agua, pero si se encuentran concentradas en exceso supone un problema: la eutrofización. Con la muerte de dichas algas y otros vegetales, los microorganismos los descomponen y agotan el oxígeno que el resto de seres necesita para vivir, dando lugar a un agua inutilizable y de mal olor [5].

Los fosfatos y los nitratos juegan un papel muy importante para la conservación de la vida de los seres acuáticos y su ecosistema. Los altos niveles de fósforo registrados en los ecosistemas acuáticos cercanos a las zonas densamente pobladas suponen un alto riesgo para éstos: la dificultad de conservación del entorno y la reducción de la calidad de agua son una de sus principales consecuencias negativas.

### 1.3.1 Fosfatos y nitratos.

En dichos ecosistemas acuáticos podemos discernir entre la proporción de nitrógeno (N) y la de fósforo (P) presentes en ellos. Por lo general, la proporción del primero es mayor que la del fósforo, pero no siempre es así. En aquellas situaciones en las que esta relación de proporciones se pueda ver alterada con el crecimiento de la concentración de fósforo, es normal encontrar reducida la capacidad de crecimiento y mantenimiento de las funciones vitales de los seres vivos que habitan en estos ecosistemas. Normalmente, esto ocurre en aquellas cuencas fluviales cercanas a zonas densamente pobladas y donde, por ende, la actividad industrial y humana tiene más fuerza [9].

El ser humano es el responsable, en mayor medida, de la alteración de esta proporción: el continuo vertido de pesticidas, fertilizantes, detergentes y aguas residuales añaden grandes cantidades de fósforo,

que se acumula a una velocidad superior que el nitrógeno. Es por ello que el fósforo pasa de ser un nutriente deseable a convertirse en un contaminante muy importante.

El aumento de la concentración de fosfatos en las aguas se debe en gran medida al uso de detergentes domésticos que utilizamos a diario [7]. Mientras que la contaminación que generaban los antiguos jabones de lavar a mano era casi inapreciable, ahora todo cambió: la necesidad de lavar las fibras sintéticas en determinadas condiciones ha determinado la composición de los nuevos detergentes.

Con los nuevos detergentes se comprobó que las sustancias activas utilizadas no se degradaban con la suficiente rapidez: se iban acumulando progresivamente en los ríos, formando espumas, emulsiones y suciedad que causaba diversos problemas que se comentarán a continuación. Todo ello debido a la acción de los fosfatos presentes en dichos detergentes [7]. Por ello, la industria tuvo que adaptarse a las nuevas exigencias; se prohibió el uso de sustancias detergentes activos (llamados tensoactivos) que, según un procedimiento de prueba prescrito, no se degraden en un 80% en 24 horas.

Con este cambio, comenzaron a producirse los detergentes biológicamente inocuos, sin alterar las capacidades de limpieza y el precio de éstos. Se modificaron las composiciones moleculares de éstos para que fueran más sensibles a la degradación por parte de las bacterias. Pero, aún así, se ha visto que siguen teniendo efectos negativos sobre lagos y ríos [8].

- Los fosfatos presentes en estos detergentes son causantes de la formación de espumas que se acumulan en las orillas de ríos, lagos y playas. Se necesitan únicamente pequeñas cantidades de detergente, en presencia de sales de calcio y proteínas para la formación de éstas. Estas espumas se convierten en hogar de bacterias patógenas y de virus, como la hepatitis o la polio.
- A su vez, los detergentes ralentizan la oxidación, incluso inhibiendo totalmente la actividad de las bacterias celulíticas (contenido de 30 mg/L).
- Los fosfatos son los responsables de la perturbación de la sedimentación primaria. Los detergentes actúan de distinta manera dependiendo del grosor de las partículas en suspensión (se aumenta la actividad cuando las velocidades son superiores a 25 micras).
- Los detergentes alteran la transferencia y la disolución del oxígeno presente. Lo que hacen al posicionarse sobre el agua, es crear una capa protectora que dificulta el intercambio de oxígeno, ralentizando la autodepuración de ésta.
- También disminuyen el rendimiento de los procesos de tratamiento biológico más en los lodos que en biofiltros.
- Alteran el olor y sabor de las aguas de uso público: con grandes cantidades de detergente (al menos 50 mg/L) se puede modificar el olor que desprenden éstas, y con unas concentraciones ligeramente inferiores (alrededor de 40 mg/L) se puede cambiar el sabor del agua contaminada por ellos.
- Los fosfatos, por ende, pueden provocar efectos tóxicos que dañan gravemente la salud de los microorganismos que se vean afectados directa o indirectamente por ellos [8].

El fosfato es el agente principal en la contaminación de las aguas, pero no el único; aunque la mayoría de investigaciones están centradas sobre los fosfatos, existe un amplio repertorio de agentes contaminantes que también provocan la degradación de las aguas.

Los detergentes se basan en la molécula de  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , que no supone peligro ambiental ya que el ion  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  es de lenta reacción de hidrólisis para convertirse en ortofosfatos (inofensivos para el medio ambiente). Los ortofosfatos son moléculas con un átomo de fósforo rodeado por cuatro de oxígeno, con sus correspondientes cargas negativas. Ésta es la forma básica de medición de la cantidad de fósforo en el agua. Pero, cuando dos o más moléculas de ortofosfatos se unen con enlaces covalentes, dan lugar a los polifosfatos.

Los polifosfatos son foco de gran preocupación por los investigadores, ya que ellos y los productos derivados de la hidrólisis contienen fósforo, por lo que se potenciaría la eutrofización. A día de hoy los detergentes gozan de una buena tecnología de producción ecológica: no son tóxicos para el medio ni los

seres vivos, se descomponen con facilidad, no interfieren en otros procedimientos de purificación, sus composiciones han sido objeto de años de estudio y se conocen muy bien...etc.

Sin embargo, no todo es un baño de rosas; los fosfatos siguen favoreciendo que se desarrolle la eutrofización en las desembocaduras de los desagües en ríos y lagos. Aunque es un problema que tiene la misma gravedad tanto en ríos como en lagos, es más importante prevenir la eutrofización en los lagos porque el agua de éstos suele estar estancada.

Para mitigar esta concentración de fosfatos se crearon las canalizaciones de anillo, la primera en 1962, en el conocido como Lake Zell (Alpes austríacos, Salzburgo) [8]. Consiste en recolectar las desembocaduras de los desagües de los municipios colindantes para llevar estas aguas contaminadas fuera del lago en cuestión. Esta construcción es muy común en aquellas zonas montañosas que gocen de lagos en los que está permitido el baño, como es el caso del Lake Zell. En aquellas zonas en las que sea imposible la instalación de dichas canalizaciones, deberán añadirse precipitantes (como sales de hierro y aluminio) a los sistemas de purificación de las plantas de tratamiento de aguas residuales.

Para tratar de reducir las concentraciones de fosfatos en sus detergentes, los fabricantes optan por dos posibles opciones:

1. Sustituir los estructuradores con fosfatos por sustancias de propiedades similares.
2. Empleo de tensoactivos o surfactantes que funcionen sin estructuradores de tipo secuestrante (los que mantienen en solución a los metales en forma de iones grandes).

Entre los posibles sustitutos posibles destacaremos el ácido nitrilotriacético (NTA) y el ácido cítrico. Ambos tienen un inconveniente, y es que por su carácter químico orgánico actúan como contaminantes del agua.

El ácido nitrilotriacético tiene una biodegradabilidad irregular e insegura. También requiere de oxígeno, por lo que liberará productos de nitrógeno, favoreciendo así la eutrofización [8]. A su vez, también hay que resaltar la formación de compuestos con iones metálicos de considerable toxicidad. Cuando se comenzó a usar éste, se creía que no se podía combinar con otros metales cuando está degradado, pero no en condiciones anaerobias (se creía que el NTA sin degradar se podía combinar con los metales pesados del agua).

Sin embargo, las investigaciones desde que comenzó su uso revelan que el NTA presenta muy bajas probabilidades de causar daños a la salud humana y ambiental, incluso en los niveles máximos permitidos para la fabricación de los detergentes.

Por otro lado, en cuanto al empleo de los surfactantes que funcionan sin estructuradores secuestrantes no ha tenido tanto éxito. Los surfactantes se combinan con los estructuradores, aumentando así la alcalinidad y precipitando los iones del agua en vez de secuestrarlos. Dichos estructuradores son típicamente los carbonatos y silicatos.

El problema del uso de dichos estructuradores es, principalmente, la alteración del pH del agua. Mientras que los detergentes con estructuradores precipitantes aumentan la alcalinidad y provocan un pH entre 9-10,5, los detergentes sin fosfatos lo elevan hasta 10,5-11 [8]. Se estima que un pH de 11 o más provoca grandes irritaciones en los ojos, corrosión en la piel e incluso intoxicación por ingesta de dicha agua.

Haciendo un balance global a finales de 1971, el Council on Environmental Quality (creado en 1969 por la National Environmental Policy Act (NEPA)) [8] llegó a la conclusión de que los fosfatos eran los estructuradores más seguros para los detergentes desde un punto de vista sanitario.

Esta primera declaración de 1971 no pasó inadvertida entre los investigadores; los que están en contra de la eliminación de los fosfatos de los detergentes consideran que es irrelevante, ya que en el fondo sigue existiendo una fuente de fósforo considerable que favorece la eutrofización. Por el lado

contrario, los que están a favor de la eliminación de los fosfatos, defienden que esa reserva de fósforo en el fondo acabará por agotarse y con ello la eutrofización.

Ambos defensores del pensamiento coinciden en lo mismo: la necesidad de tratar las aguas en las estaciones depuradoras y eliminar los nutrientes vegetales en exceso.

Si también es cierto que, la ADTA (Asociación Española de Fabricantes de Detergentes, Tensioactivos y Productos Afines) defendió en 1990 que los fosfatos procedentes de los detergentes domésticos constituyen una mínima fracción del fósforo que llega a las aguas [9], en 2018 la Comisión Europea (mediante la Agencia Química Europea) consideró que hay que seguir estudiando todos los agentes sospechosos de ser especialmente peligrosos para la salud del entorno acuático [10].

Para la detección de fosfatos en el agua, en la actualidad se cuenta con una serie de métodos clásicos y métodos instrumentales [11]. Entre los métodos clásicos destacamos:

- *Métodos gravimétricos*: se precipita una sustancia conocida, se pesa y se calcula la cantidad de analito que muestra mediante estequiometría. En el caso del fósforo, se añade cloruro de magnesio y cloruro de amonio a una disolución de amoníaco, generando así fosfato amónico magnésico como precipitado. Son métodos precisos y lentos.
- *Métodos volumétricos*: se determina la concentración desconocida a partir del volumen consumido de un reactivo conocido. La estequiometría es de gran importancia en dichos procesos. En el caso del fósforo, se precipita en forma de fosfomolibdato de amonio y se valora con permanganato de potasio. Es más rápido, pero menos preciso que los gravimétricos.

Entre los distintos métodos instrumentales, encontramos:

- *Técnicas electroanalíticas*: estudian el analito mediante la potenciometría, voltametría o amperometría.
- *Técnicas ópticas*: basado en medir la interacción de la radiación electromagnéticas con la materia. Dentro de estas técnicas podemos englobar a los métodos del ácido ascórbico, ácido vanadomolibdofosfórico, espectrofotométrico con molibdato amónico y la espectrofotometría de absorción molecular y cromatografía iónica.

### 1.3.2 Ibuprofenos.

No solo los fosfatos y los nitratos son los responsables de la contaminación del agua; también lo son los medicamentos que utilizamos a diario. Todas aquellas pastillas e inflamatorios que ingerimos o utilizamos cuando tenemos algún tipo de molestia física no van a parar en última instancia a nuestro organismo, sino que lo hacen al mar. Uno de los medicamentos que se encuentra con más frecuencia en aguas es el ibuprofeno [12].

Es un medicamento conocido por todos (Figura 1-2): lo usamos para el dolor de cabeza, cansancio, dolores musculares, fatigas...etc. Su uso está muy normalizado por todo el mundo; muchas son las personas que hoy en día se llevan a todos los lados sus comprimidos por si surge alguna incidencia. También favorece su consumo el hecho de que no se necesita receta para ir a comprarlo a cualquier farmacia, por lo que también, en muchas ocasiones, su uso es innecesario. Pero, ¿cuál es el verdadero peligro que trae consigo el consumo de ibuprofenos?

Es un medicamento del que se venden millones de cajas anualmente, sin necesidad de receta y prácticamente a todos los públicos [13]. Pero el problema no está en consumirlos, sino que el usuario no es el único que experimenta los efectos de éste; el cuerpo humano no es capaz de metabolizar más que una pequeña parte de dicho medicamento, por lo que el resto va a parar a las aguas y especies que habitan en ella. Después de que una persona ingiera un comprimido, ésta expulsará a través de la orina entre el

40 y el 90 % de la pastilla. Todo ese porcentaje de fármaco va a parar a las aguas fecales que acabaran por llegar a las plantas depuradoras de aguas.

Al ser considerado como un analgésico emergente (debido a su gran uso diario), la reglamentación sanitaria y ambiental todavía no lo controla, debiendo de ser eliminado lo antes posible mediante las técnicas de purificación y tratamiento del agua. Es por ello, que los analgésicos emergentes deben estar incluidos en las regulaciones existentes de calidad del agua para no destruir a corto/largo plazo los ecosistemas acuáticos.

Retomando, vemos que “el ciclo de vida” del ibuprofeno no termina en el organismo humano. El usuario compra los comprimidos en la farmacia, los consume y es capaz de metabolizar solo una pequeña parte de esa dosis (al tener éste una estructura química que no es degradable fácilmente) El resto de fármaco es expulsado, se mezcla con las aguas grises y va a parar a las aguas depuradoras. Como ya hemos dicho, el ibuprofeno es poseedor de un alto poder refractario; la estación de depuración de aguas residuales (EDAR) no es capaz de eliminarlo por completo [13]. Por tanto, el ibuprofeno “quebranta” todos estos procesos de depuración y pasa a través de estas estaciones, llegando al mar.

Si lo miramos de forma individual, podemos llegar a pensar que las consecuencias que conlleva el consumo de un ibuprofeno son mínimas. Pero, analizando el consumo de todo un país entero y sabiendo que la distribución de este medicamento es muy común, extendida y en muchos casos innecesaria (no necesita receta) las tornas cambian: tiene un impacto ambiental brutal en la fauna acuática.

¿Cuáles son estos efectos negativos? Numerosas universidades y equipos científicos dedicados al análisis del impacto del ibuprofeno en los ecosistemas acuáticos coinciden: los principales afectados por dichos analgésicos son los peces. A nivel de genotoxicidad y comportamiento, destacaremos la influencia de dichos medicamentos en el cortejo de los peces [14]. La composición química del ibuprofeno reduce la capacidad psicomotriz de los peces, dificultando la tarea de nadar. Pero esto no queda aquí: al verse mermada la autonomía e independencia para desplazarse, también se ven afectadas las capacidades de relación y reproducción con otros peces.

Esto conlleva un problema muy serio, ya que se produce un desequilibrio importante en la relación de machos y hembras; muchos de estos peces también reciben los desechos de las pastillas anticonceptivas que, en conjunción con los ibuprofenos, hacen que muchos machos inviertan su sexo. De este modo, se crea un crecimiento irregular y elevado del número de hembras con respecto al de machos, poniendo en peligro la supervivencia de estas colonias de peces [15].

La ONU ya se ha pronunciado sobre este grave problema. Tras las recomendaciones sobre realizar los estudios para medir el impacto de estos residuos a largo plazo para la salud del ecosistema acuático y sus organismos, así como para la especie humana, se ha llegado a la siguiente solución; las Naciones Unidas proponen modernizar y actualizar estos métodos de depuración de agua, ya que actualmente solo se eliminan el 40% de dichos residuos.

Pero también llaman a la concienciación mediática; piden precaución a la hora de utilizar champús, pastillas, cremas y cualquier otro tipo de producto que tenga grandes cantidades residuales perjudiciales para el ecosistema acuático, sin escatimar al máximo en nuestra higiene o renunciar a nuestra propia salud. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), el 50% de los fármacos son empleados de forma inapropiada.



Figura 1-2 Ibuprofeno [16].

### 1.3.3 Eutrofización.

La eutrofización consiste en el enriquecimiento excesivo de nitrógeno y fósforo en el agua. Esto se traduce en un crecimiento excesivo y descontrolado de las plantas y otros organismos que viven en el ecosistema acuático [5]. Las algas que habitan el fondo de estos ecosistemas crecen a ritmos muy acelerados, llegando al punto de que ya no dejan atravesar la luz del sol. De este modo, el resto de algas y organismos que viven en las profundidades son privados de la luz para hacer la fotosíntesis y de las cantidades de oxígeno mínimas para mantener la vida. Estas plantas y algas mueren y se descomponen, consumiéndose durante este último proceso una gran cantidad de oxígeno disuelto y contaminando las aguas. Tras la putrefacción, estos organismos provocan malos olores y la reducción drástica de la calidad del agua, dotándola de un aspecto nada deseable.

Los seres humanos somos los que más contribuimos a la aparición de este fenómeno: los vertidos que generamos aceleran dicho proceso hasta convertirlo en un grave problema de la contaminación [17]. Las diversas causas que favorecen la eutrofización son:

1. Agricultura: es aquí donde se engloban los fertilizantes nitrogenados para abonar los cultivos. Éstos pasan de la tierra a las aguas subterráneas y los ríos.
2. Ganadería: los excrementos animales son ricos en nitrógeno, de modo que si no se gestionan bien pueden causar la contaminación de las aguas cercanas.
3. Residuos urbanos: como los detergentes de fosfatos.
4. Actividad forestal: todo residuo forestal que cae al agua termina por degradarse, liberando todo el nitrógeno que albergaba.
5. Actividad industrial: se vierten nitratos, fosfatos y otras sustancias tóxicas.
6. Contaminación atmosférica: las emisiones de nitrógeno y azufre reaccionan en la atmósfera, dando como resultado la lluvia ácida que aporta dichos nutrientes al agua.

Todas estas causas son las culpables de la aparición de la eutrofización y sus consecuencias. El principal efecto producido por este fenómeno es el crecimiento desmedido y su consiguiente putrefacción, consumiendo gran cantidad del oxígeno disuelto. También, al reducir radicalmente la calidad del agua con la aparición de los malos olores, se producen las pérdidas económicas (como, por ejemplo, el turismo), problemas de salud (en sistemas respiratorios) e incluso la muerte para aquellos organismos que consuman dicha agua.

A su vez, la producción piscícola de una zona determinada también se puede ver afectada. La acuicultura suele producir un mayor aporte de estos nutrientes, por lo que es necesaria una revisión y buena gestión.

También se pueden perder rutas acuáticas: un canal que antes podría ser navegable puede dejar de serlo con la aparición incontrolada de las algas. Pero los brotes de dichas algas también pueden ser tóxicos, lo que provoca la muerte de los seres vivos que las consuman o conseguir otro vector (seres que la consuman) para la expansión de dicha toxicidad [17].

Las condiciones anóxicas que se dan en el fondo del mar favorecen la generación de bacterias letales para pájaros y mamíferos que no son afectados por la falta de oxígeno en las algas (Figura 1-3). Y es por ello también, que estas nuevas especies invasoras consiguen desplazar a los organismos locales, ya que éstos últimos no saben adaptarse a las nuevas condiciones de vida.

Para intentar paliar este grave y cada vez más frecuente problema, se han estudiado diversas soluciones que podrían ser de gran efectividad para eliminar o reducir al máximo los efectos de la eutrofización del agua [5]. La mayoría de estas propuestas se basan en reducir esta “alimentación descontrolada” de fosfatos y nitrógenos vertidos al agua. Para ello, una muy buena alternativa es el uso disminuido de los detergentes y, a ser posible, que éstos tengan la menor cantidad de proporción de fosfatos posibles. Algunas de estas soluciones son:

1. Gestionar y administrar correctamente el abono usado en las actividades agrícolas.
2. Los fertilizantes que se usen en las diversas actividades socioeconómicas deberán pasar los controles de calidad óptimos y deberán ser aplicados con un control eficiente.
3. Las aguas residuales deberán ser tratadas en estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR)
4. Adecuar las actividades agrícolas para reducir la contaminación: se pretende retrasar el arado y actividades relacionadas hasta la primavera para plantar los cultivos de cereal en otoño. De esta manera se consigue que en invierno las tierras estén plantadas, reduciendo así la erosión y emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx) y amoníaco (NH<sub>3</sub>).



Figura 1-3 Efecto de la eutrofización del agua [18].

## 1.4 Causas de la contaminación del agua.

Como ya se ha expuesto anteriormente, las fuentes de contaminación del agua pueden tener origen en la naturaleza o ser producto de la actividad humana. Como ejemplo de contaminación de origen natural se puede citar la filtración de mercurio que se encuentra en la corteza terrestre y que origina la contaminación del agua. Sin embargo, son los residuos generados por las actividades humanas los que causan en mayor medida la contaminación de los acuíferos. El aumento de las actividades industriales, potenciación del transporte para el comercio, las actividades relacionadas con el sector servicio y

alimenticio, así como los accidentes producidos durante el desarrollo de estas son claros ejemplos de actividades contaminantes del agua.

El aumento de la temperatura del planeta, ocasionada por el cambio climático, calienta el agua reduciéndose el nivel de oxígeno presente en ésta. Esta temperatura no solo se ve incrementada por el cambio climático; las industrias, empresas y otras actividades comerciales son las responsables de grandes emisiones de CO<sub>2</sub> liberado a la atmósfera. De este modo, el oxígeno contenido en las moléculas se calienta y se evapora.

La tala de bosques, por su parte, aumenta las cantidades de fosfatos y nitratos presentes en el agua debido a los desechos vegetales que muchas veces van a parar al agua. Estos desechos favorecen el desarrollo de la eutrofización, impidiendo la fotosíntesis de las algas más profundas y eliminando las reservas de oxígeno presentes en los fondos del agua. Favoreciendo la eutrofización también encontramos a los productos químicos usados en todas las actividades industriales, ganaderas y agrícolas [3].

En cuanto a las aguas y vertidos fecales, la ONU asegura que el 80% del total de éstas van a parar al mar. Dichas aguas residuales podrían ser canalizadas de una manera distinta, como con canalizaciones en anillo, para aprovecharlas y gestionarlas de una manera eficiente que favorezca al medio ambiente.

El aumento del tráfico mercantil de hoy en día también es un contaminante potencial de las aguas; muchos de los plásticos presentes en el agua provienen de barcos petroleros, pesqueros y de transporte de mercantes. Relacionado también con el mundo del transporte marítimo, destacamos la peligrosidad que conllevan los derrames y filtraciones de petróleo que tienen lugar cuando los barcos sufren algún tipo de accidente o incidencia en la mar. En los últimos años se han producido algunos accidentes y derrames de importantes cantidades de combustibles de barco al mar, como es el caso del “Desastre del Prestige” en 2002 (se llegaron a verter entre 10500 a 21000 toneladas de combustible al mar).

## **1.5 Consecuencias de la contaminación del agua.**

La consecuencia inmediata que tiene el consumo de agua contaminada es el agravio de la salud, medio ambiente y de la economía global. Esto es un grave problema que amenaza a la salud pública, destacando dos métodos principales de transmisión de las enfermedades; métodos directos e indirectos [3].

Entre los mecanismos directos destacamos la ingesta de agua contaminada (Figura 1-4), por contacto cutáneo o mucoso. Todo ello produce infecciones locales en la piel afectada o infecciones sistémicas en aquellas personas que padecen problemas de inmunodepresión.

En los indirectos, el agua actúa como vector de transmisión; pudiendo transmitirse a través de los alimentos que han sido regados con el agua contaminada. También se debe prestar especial atención a los insectos que se reproducen en estas aguas o incluso al marisco, pudiendo ser ingeridos por los seres humanos sin saber que éstos no son aptos para el consumo. Hay que destacar también, que los efectos producidos por estos dos últimos dependen de diversos factores: edad del individuo, higiene personal, inmunidad...etc.

Otras de las consecuencias más visibles del deterioro del agua son:

1. Enfermedades: la OMS calcula que cerca de dos millones de personas beben agua que no es aconsejable para el consumo, pudiendo contraer fácilmente enfermedades como el cólera, hepatitis A y disentería [3].
2. Escasez del agua potable: en las zonas de pobreza y sin recursos se concentran millones de personas que viven en condiciones extremas y que no tienen acceso a agua potable.
3. Contaminación de la cadena alimentaria: los alimentos que consumimos (ya sean provenientes de la pesca, ganadería o agricultura), pueden transmitirnos las toxinas de las aguas contaminadas

en las que viven o que han consumido, provocando graves problemas de salud para el ser humano o para el ser vivo que los consuma.

4. Mortalidad infantil: se estima que mueren mil niños al año debido a las enfermedades derivadas de la contaminación de las aguas, como la diarrea [3]. Esto sobre todo tiene lugar en aquellos lugares que no gozan de los recursos para garantizar unas condiciones de vida dignas.
5. Destrucción de la biodiversidad: debido a la eutrofización se empobrecen los ecosistemas acuáticos, favoreciendo las plagas de algas fitoplanctónicas [3].



**Figura 1-4 Aguas contaminadas [19].**

## **1.6 Posibles soluciones.**

La toma de medidas para reducir los niveles de agua contaminada en el planeta es de vital importancia; se estima que en 2025 la mitad de habitantes del planeta podría vivir en zonas con escasez de agua apta para el consumo [3]. Es por ello que, cada gota que se malgaste en el día de hoy, puede suponer una pérdida más que irreparable el día de mañana. Por ello, hay una serie de medidas que, correctamente aplicadas, podría conseguir erradicar o al menos reducir en unos niveles aceptados la contaminación hídrica presente actualmente. Algunas de estas medidas son:

1. Reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> para evitar el calentamiento terrestre.
2. Fomentar la pesca sostenible, para así poder garantizar la supervivencia de las especies.
3. Limitar el uso de los plásticos no reutilizables que, en muchas ocasiones, acaban en el mar.
4. Disminuir en todo lo posible el uso de los plaguicidas y pesticidas químicos (Figura 1-5).
5. Gestionar de manera correcta y segura las aguas residuales, para que puedan utilizarse para regadío e incluso producción de energía.



Figura 1-5 Uso de pesticidas en los campos agrícolas [20].

## 1.7 Límites de contaminación permitidos.

La reducción de la concentración de todos aquellos contaminantes responsables de aquellos cambios químicos, biológicos o físicos que se puedan producir en el agua dará un respiro a la vida acuática y mejorará la calidad de ésta. A nivel global no se dispone de ninguna instrucción permanente, sino que se reservan éstas para las políticas a nivel europeo y nacional.

La Unión Europea lleva más de una década inmersa en la promulgación de una legislación sobre la contaminación de las aguas lo más eficiente posible. Con las directivas 91/271/CEE [21] y la 2000/60/CE [22], Europa pretende dirigir, gestionar y controlar todos aquellos tratamientos de residuos para reducirlos al mínimo e impedir, en la medida de lo posible, que éstos sean vertidos al medio ambiente.

Con la directiva de 2000/60/CEE del Parlamento Europeo [22], el objetivo es establecer un marco de protección de las aguas de diversos tipos, pudiendo éstas ser superficies continentales, costeras, subterráneas y de transición. Trata de establecer los límites considerados como zonas sensibles y los diferentes tratamientos a efectuar, dependiendo de las características del agua y del emplazamiento en el que se encuentren. El objetivo debe cumplirse de modo que prevenga el deterioro adicional y proteja las condiciones en los que se encuentran los ecosistemas acuáticos, sus habitantes y sus condiciones. La concienciación sobre el uso responsable del agua como protección a largo plazo de dichos recursos hídricos también es tratada en esta publicación.

Mediante la reducción de emisiones y vertidos de los residuos, o incluso con su interrupción cuando fuera necesario, se pretende mejorar y proteger el entorno acuático y todo lo que ello conlleva.

En cuanto a los distintos tipos de agua sobre las que tiene objeto esta publicación (directiva de 2000/60/CEE [22]), se pretende garantizar la reducción de su contaminación y mejorar sus características y calidad.

Con la “Directiva 91/271/CEE [21]: tratamiento de las aguas residuales urbanas”, el Parlamento Europeo pretende proteger al medio acuático de su territorio de los efectos negativos que produce la eutrofización de las aguas residuales. Asimismo, se recogen una serie de directrices y normas sobre el sistema de recogida, tratamiento y posterior vertido de las aguas contaminadas. Estas normas son de aplicación equitativa para las aguas de origen agroalimentario e industrial.

Los países de la UE deberán respetar esta directiva mediante la aplicación de las siguientes medidas:

1. Recoger y tratar las aguas residuales de cualquier población que supere el número de 2000 personas y aplicar un tratamiento secundario, normalmente biológico, a las aguas recogidas.

2. Las poblaciones que superen los 10000 individuos o estén situadas en las zonas sensibles (definidas en el Anexo II de la mencionada directiva) deberán aplicar un tratamiento de las aguas más avanzado.
3. Deberán garantizar el cumplimiento y mantenimiento de estas medidas en todo momento.
4. Tienen que adoptar las medidas para evitar las situaciones de exceso de aguas contaminadas por desbordamientos de aguas de tormentas (paliar los efectos de la lluvia intensa).
5. Controlar y mantener el rendimiento de las estaciones depuradoras de aguas residuales en su territorio.
6. Gestionar y administrar los lodos residuales.

Aplicando esta directiva al caso de los fosfatos, se limita su vertido al medio ambiente con un porcentaje de reducción de carga de al menos el 75% del total de fósforo y nitrógeno presentes en el agua residual [23].

A nivel nacional, nuestra legislación cambia en comparación con otros países, dadas nuestras circunstancias y necesidades. Por ejemplo, en regiones como las del mar Báltico o el río Danubio, los Estados dejan en manos de los propios fabricantes la opción de limitar la calidad de los fosfatos vertidos. Esto, como era de esperar, ha derivado en un descenso de la calidad de sus aguas.

En España no es así, y está regulado por el Real Decreto 509/1996 [24]. Está dividido en 9 artículos diferentes y 3 disposiciones sobre la adaptación, normativa básica y la entrada en vigor. Dicha publicación sufre una modificación dos años más tarde, con el Real Decreto 2116/1998 [25]. En este último se establecen los tipos de tratamientos a ejecutar, dependiendo de la sensibilidad de la zona, que se encuentra en el Plan Nacional de Saneamiento de las Aguas Residuales. En cuanto a la sensibilidad de una zona, distinguimos entre dos grupos posibles.

1. *Grupo 1 (zonas sensibles)*: lagos, embalses, lagunas, ríos, estuarios y aguas marinas eutróficas o que tengan posibilidad de sufrir sus efectos dañinos.
2. *Grupo 2 (zonas menos sensibles)*: zonas en las que el vertido de aguas no constituye peligro o efecto negativo alguno. Todo ello es debido a la morfología, hidrología y condiciones hidráulicas de la zona en la que encontramos la masa de agua.

En la Tabla 1-1 se pueden ver las condiciones que han de tener los vertidos en las EDAR:

Parámetros	Concentración	Porcentaje mínimo de reducción	Método de medida de referencia
Fósforo total	2mg/L (de 1000 a 10000 h-e)	80	Espectrofotometría de absorción molecular.
	1mg/L (más de 10000 h-e)		
Nitrógeno total	15mg/L (de 1000 a 10000 h-e)	70-80	Espectrofotometría de absorción molecular.
	10mg/L (más de 10000 h-e)		

**Tabla 1-1 Requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas mediante tratamiento más riguroso [24].**



## 2 ESTADO DEL ARTE

En la actualidad, existen varias técnicas y métodos que se utilizan para la eliminación de la contaminación en el agua, entendiendo agua contaminada por toda aquella que haya podido sufrir cambios químicos, físicos o biológicos. El buen mantenimiento y administración de los recursos hídricos resulta ser un objetivo de vital importancia para mantener el correcto desarrollo de la vida, desarrollo socioeconómico y la actividad industrial [26]. Es el recurso indispensable para la vida y ha de ser gestionado con un gran control, para evitar la degradación de su calidad y aprovechar al máximo los servicios que nos ofrece.

### 2.1 Tipos de tratamientos contra la contaminación.

Dichos tratamientos se pueden diferenciar entre dos grupos principales, desde una visión general o, por el contrario, desde una visión específica [21]. Con el paso del tiempo, se han llevado a cabo una serie de estudios e investigaciones para definir las diversas técnicas que hoy en día se utilizan para eliminar la contaminación de nuestras aguas. Estos dos grupos en los que vamos a diferenciar los tipos de tratamientos son: los diversos tipos de tratamiento de aguas residuales y otras técnicas de eliminación de agentes patógenos en el agua.

### 2.2 Tipos de tratamientos de las aguas residuales.

Cuando tiramos de la cisterna, todas las aguas grises y residuales procedentes de nuestros hogares, laboratorios, industrias...etc. van a parar al desagüe. Estos conductos son los encargados de llevar dichas aguas desde los núcleos de población hasta las estaciones de tratamiento de las aguas [27]. Son en ellas donde se producirán los tratamientos que tienen como objetivo la eliminación de la mayor cantidad de agentes contaminantes en el agua, convirtiéndolas en inofensivas para el ser humano y el medio ambiente. Estos tratamientos retienen durante un período de un día o dos toda el agua residual que reciben, antes de devolverla al medio (ya sea a un río, lago, embalse, estuario o mar).

Los tratamientos que reciben dichas aguas residuales nada más llegar a las EDAR (Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales), por orden, son el pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario [28].

### 2.2.1 Pretratamiento.

Básicamente, consiste en la eliminación de todos los sólidos grandes presentes en dichas aguas. Es una limpieza muy general y eficaz contra sólidos grandes, tales como aceites o arenas [28]. Dentro del pretratamiento destacamos: control del afluente (control del agua que llega a la EDAR), desbaste (separación inicial de sólidos gruesos usando rejillas y tamices), desarenado (consiste en extraer grava, arena y partículas minerales finas para evitar que se produzcan sedimentos en canales y puedan causar daños a los dispositivos) y desengrase (para eliminar los aceites y restos pequeños flotantes con el uso de compresores de aire).

### 2.2.2 Tratamiento primario.

Se considera el primer tipo de tratamiento al que se someten las aguas contaminadas [28]. Consiste en reducir el contenido de partículas en suspensión del agua, utilizando para ello los procesos físico-químicos estipulados. Dichos residuos a eliminar por este tratamiento primario (partículas en suspensión) pueden ser:

1. Sedimentables: capaces de llegar al fondo en un corto período de tiempo.
2. Flotantes: formadas por partículas de tamaño pequeño que no les permiten flotar ni sedimentar. Para eliminarlas han de utilizarse otras técnicas.

Dentro del tratamiento primario, podemos destacar los siguientes métodos:

*Sedimentación*: es el proceso por el cual se depositan o precipitan los materiales transportados por los distintos agentes (normalmente gravedad) y procedentes de la erosión y meteorización de las rocas, pasando a ser sedimentos. Es decir, es el proceso a través del cual las partículas “caen” al fondo gracias a la acción de la gravedad. Tiene mucha aplicación a la depuración de las aguas residuales: dicho proceso está fundamentado en la ley de Stokes. Esto indica que las partículas sedimentarán más fácilmente cuanto mayor sea su diámetro y su peso específico (comparado con el del líquido) y cuanto menor sea la viscosidad del mismo. En el caso de la depuración de aguas, se pretende favorecer la sedimentación para favorecer la reducción de las partículas en suspensión; por ello, se pretende aumentar el diámetro de las partículas pegándolas entre sí, con los procesos de coagulación y floculación.

Dicho proceso se lleva a cabo en una serie de dispositivos específicos para ello, llamados desarenadores, decantadores y presas filtrantes. El primero de ellos se utilizan para retener partículas mayores de un cierto diámetro nominal y alto peso específico, como la arena. Las presas filtrantes tienen como objetivo retener los materiales sólidos en las zonas altas de las cuencas hidrográficas.

Aquí destacaremos los decantadores (también llamados sedimentadores, Figura 2-1), que son utilizadas en las EDAR y en las plantas de tratamiento de aguas potable. Tiene forma de botella con un amplio cuerpo y un estrecho cuello. Se utiliza también para la correcta aireación y apreciación de los distintos aromas del vino.

Con la sedimentación se consigue reducir de un 20 hasta un 40% la DBO5 y de un 40 hasta un 60% los sólidos en suspensión del agua contaminada. La DBO5 es el término utilizado para referirnos a la demanda biológica de oxígeno, que es un parámetro para medir el dióxígeno total consumido al degradar la materia orgánica de una muestra líquida.



**Figura 2-1 Decantador primario [29].**

**Flotación:** es un proceso fisicoquímico que consta de tres fases (sólido, líquido y gaseoso) cuyo objetivo es la separación de especies minerales a través de la adhesión selectiva de partículas minerales a las burbujas de aire. Toda disolución se encuentra formada, como mínimo, por el soluto y el disolvente (puede haber varios solutos o varios disolventes). El disolvente es el medio dispersante que está presente en el mismo estado que la disolución y está en mayor cantidad que el soluto. En el caso de que ambos tengan la misma cantidad, la sustancia que es usada como disolvente es la que se use para tal fin. Por lo que una disolución es la mezcla en la misma proporción en cualquier cantidad que tomemos de ambos, y no pueden ser separados ni por filtración ni por centrifugación.

La filtración, dentro del ámbito de la reducción de la contaminación de las aguas, pretende eliminar las espumas, grasas y aceites que se sitúan en la capa superficial del agua debido a su baja densidad. Para eliminar partículas de baja densidad se inyectan burbujas de aire, para que se favorezca así su ascensión. Se estima que la flotación consigue eliminar hasta el 75% de las partículas suspendidas. Para ello, se hace uso de los tanques flotadores por aire disuelto (Figura 2-2).

Estos sistemas, llamados DAF (equipos de flotación de aire disuelto), se encargan de separar las partículas en suspensión mediante microburbujas de aire en una solución sobresaturada [30]. De esta manera, se consigue que los sólidos se adhieran a microburbujas en su recorrido ascendente hasta flotar en la superficie. Estos equipos se pueden clasificar según su forma o según los procesos que lleven.

En cuanto a la clasificación según su forma: pueden ser circulares y rectangulares.

En función a su proceso: FAD T (se sobresatura el caudal total y el saturador está ubicado a la entrada del flotador), FAD P (se sobresatura parte del caudal, muy utilizado en las depuradoras) y el FAD R (el agua del efluente se sobresatura).



**Figura 2-2 Tanque flotador por aire disuelto [30].**

**Neutralización:** pretende ajustar el valor del pH de las aguas residuales. Este proceso es muy importante en la depuración de las aguas contaminadas, ya que solo con él se podrán cumplir los requisitos de las unidades de proceso que conforman el sistema de tratamiento de estas aguas. La neutralización se utiliza sobre todo para el tratamiento de las aguas residuales ácidas que poseen metales pesados. Como lo que se busca con este proceso es la normalización del pH hasta establecerlo en un 6-8.5, se añadirán sustancias alcalinas o  $\text{CO}_2$ ; si tenemos aguas residuales ácidas (pH bajo), añadiremos sustancias alcalinas para aumentar el valor del pH, mientras que si tenemos aguas residuales alcalinas (alto pH), añadiremos  $\text{CO}_2$  para que éste disminuya hasta llegar a los niveles deseados.

El proceso de neutralización forma un precipitado que recoge todos aquellos metales no deseados. Al final, el resultado es una solución inicial cuyo pH se ha ajustado dentro del rango óptimo para precipitar metales (como hidróxidos).

Para llevar a cabo la neutralización se precisa de los llamados sistemas de dosificación o neutralización para el tratamiento de aguas residuales (Figura 2-3). Estos dispositivos son capaces de trabajar con diferentes tecnologías [31]:

1. Dosificación de ácido clorhídrico  $\text{HCl}$ .
2. Dosificación de ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
3. Dosificación de sosa  $\text{NaOH}$ .
4. Dosificación de  $\text{CO}_2$  (en estado gas).

Disponen de un pHmetro que mide el valor del pH del agua para decidir qué tecnología usar: si queremos disminuir el pH de un agua alcalina, utilizaremos la dosificación por ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. Por el contrario, si tenemos agua ácida y queremos aumentar su pH, utilizaremos la dosificación por sosa.

En cambio, la dosificación de  $\text{CO}_2$  es un método alternativo para el tratamiento de aguas alcalinas, en lugar de la dosificación inorgánica (clorhídrico y sulfúrico). El  $\text{CO}_2$  es un gas inerte, incoloro y no tóxico, que en presencia de agua forma ácido carbónico permitiendo la neutralización de aguas alcalinas. Resulta un método más seguro para la manipulación, ya que no es tan agresivo como los ácidos minerales: ni genera vapores tóxicos ni provoca quemaduras, lo que reduce el riesgo de accidente.

También podemos destacar que la dosificación por  $\text{CO}_2$  es un proceso continuo, al estar automatizado [31], por lo que se elimina la dosificación excesiva. Mantiene el pH por encima del valor 5 debido a la imposibilidad de sobre acidificación; esto supone una reducción en los costes relacionados

a la corrección de pH existentes en el resto de tecnologías de dosificación. En definitiva, la dosificación con  $\text{CO}_2$  es sencilla, segura, barata y más respetuosa con el medio ambiente, si la comparamos con el resto de tecnologías.



Figura 2-3 Sistemas de dosificación para la descontaminación del agua [31].

Otros procesos también son usados durante el tratamiento primario, para una mayor depuración de las aguas residuales. Pueden usarse fosas sépticas, lagunaje, filtros verdes e incluso otros procesos químicos (intercambio iónico, oxidación, reducción...etc.), ya que los fosfatos pueden aparecer absorbidos sobre las partículas gruesas del agua y eliminados posteriormente en los tamices de las entradas de las EDAR.

### 2.2.3 Tratamiento secundario.

En esta fase de tratamiento tienen lugar una serie de procesos biológicos destinados a eliminar la materia orgánica de las aguas residuales [28]. Son desarrollados por los trabajos de las bacterias y microorganismos, que consisten en la transformación de la materia orgánica en biomasa celular, energía, gases y agua. Los procesos biológicos siguen siendo el tratamiento más utilizado por su sencillez y fiabilidad, alcanzando un 90% de ésta última. La denominación de “biológico” viene dada por el proceso que tiene lugar: la eliminación de materia orgánica en el agua residual mediante el uso de los microorganismos (bacterias, protozoos...etc.). El más extendido es el reactor biológico de fangos activos con eliminación de nutrientes, principalmente de nitrógeno y fósforo.

Dichos procesos biológicos se clasifican en aerobios y anaerobios.

Procesos aerobios: el oxígeno es fundamental en dichos procesos, por lo que ha de ser introducido en el interior de los tanques que albergan las aguas residuales. En dicha etapa, tras la degradación de la materia orgánica y la eliminación de los productos nitrogenados, se desprende agua y  $\text{CO}_2$ . Un derivado del nitrógeno muy tóxico es el amonio, que posteriormente se transforma en nitrato gracias a la reacción de nitrificación. Con el nitrato, que ya no es tóxico, tenemos una forma asimilable de nitrógeno; el problema de esto es que se podría favorecer la eutrofización, produciendo el crecimiento descontrolado de algas y la eliminación del oxígeno depositado en el agua. La solución a esto es llevar a cabo la desnitrificación, en la que el nitrato pasa a convertirse en nitrógeno y es liberado a la atmósfera.

Procesos anaerobios: aquellos procesos biológicos que no necesitan la presencia de oxígeno. Se llevan a cabo reacciones fermentativas en las que se obtiene energía, metano y dióxido de carbono, a partir de la degradación de la materia orgánica. Algunos de los métodos de depuración que tienen lugar durante el tratamiento secundario son:

1. **Lodos activos:** proceso aerobio en el que se añaden flóculos de materia orgánica con microorganismos del agua residual y se infiltra oxígeno para provocar las reacciones. Esto quiere decir que se mezcla un cultivo de microorganismos con la materia orgánica del agua contaminada, que será su fuente de alimentación [32]. Después de la aireación y agitación, al ser un procedimiento mecánico, se produce el oxígeno que estos microorganismos necesitan para realizar su función. Para ello, se ha de contar con equipos de aireación prolongada, que resultan ser la mejor opción para tratar el agua residual de pequeñas o medianas densidades de población.

De este modo, los microorganismos se encargan de transformar los agentes contaminantes en biomasa, dióxido de carbono y agua; éstos oxidan la materia disuelta y las partículas en suspensión y los coloides (fase líquida y partículas) se coagulan y forman sedimentos.

Es por ello que los sistemas basados en la oxidación avanzada son un instrumento adecuado (gracias a los productos orgánicos tóxicos o difícilmente degradables), ya que implican determinados compuestos altamente oxidantes que inician el proceso [32].

El conjunto de equipos que se necesita para los lodos activos está compuesto por 2 unidades básicas:

- Tanque de aireación: estructura donde se produce la mezcla del agua residual y los microorganismos, gracias a la agitación. Es aquí donde comienza a producirse la reacción biológica y oxidación de la materia orgánica [32]. Para ello, es necesario la acción del equipo de aireación, que inyectará el oxígeno necesario para activar aquellas bacterias que descompondrán la materia orgánica del agua.
- Tanque de sedimentación: una vez terminado en el tanque aireador, el desagüe mezclado llega al tanque sedimentador para la separación de los sólidos suspendidos (los conocidos como lodos activos o activados) y conseguir así el clarificado. Una vez conseguido, se devuelve al tanque de aireación una parte de los sedimentos para mantener la concentración de los microorganismos alta. Este sistema se llama “retorno de lodos” [32]. El resto de residuos que no son retornados se distribuyen para su tratamiento.

Dentro del proceso de lodos activos, se hace necesario implementar una etapa de eliminación de fósforo. Entre los métodos más destacados encontramos: eliminación por procesos inorgánicos, eliminación a través de humedales y eliminación biológica [33].

1.1 Procesos inorgánicos: la eliminación inorgánica se basa en la precipitación química con hierro, aluminio o cal, generalmente en forma de cloruros y sulfatos. La precipitación (en forma de estruvita) ocurre como resultado de unas condiciones y composiciones de las aguas residuales determinadas. Dicha precipitación es una práctica comercial común que, gracias al desarrollo de las nuevas tecnologías y a la conciencia medioambiental, está experimentando procesos de optimización y mejora constantemente.

La eliminación química del fósforo se basa en la adición de una sal metálica en el agua residual, dando lugar a la precipitación de una sal insoluble de fósforo [33]. Dicho precipitado se elimina del agua mediante procesos de separación de sólidos en suspensión (sedimentación, flotación...etc.), pasando a formar parte de los fangos producidos durante el proceso. Como ya sabemos, no todo el fósforo del agua residual está en forma de ortofosfato; pero el fósforo orgánico se puede adsorber en el precipitado.

Este proceso se divide en tres precipitaciones principales. En la primera se produce la adición de las grandes concentraciones de sal precipitante al decantador primario: de esta forma, el fósforo es eliminado en forma precipitada junto con el fango primario (se produce una reducción de la DBO y de sólidos suspendidos). En la precipitación secundaria se añade el precipitante al agua residual, en el tanque de aireación, para conseguir una mezcla más efectiva que en la precipitación primaria [33]. El fósforo es eliminado en fase líquida por combinación de métodos de precipitación, adsorción, intercambio y aglomeración y se elimina con el fango secundario.

Por último, en la precipitación terciaria se añade de nuevo el precipitante al efluente de la precipitación anterior. Los precipitados químicos del fósforo son eliminados por filtración de dicho efluente o por sedimentación. Ésta última precipitación es “opcional”, ya que el fósforo también puede ser eliminado por precipitación natural sin necesidad de esta última precipitación (precipitación inducida biológicamente, estudiado por Arvin en 1983) [33].

1.2 Eliminación a través de humedales: es un proceso barato y sencillo para el control de la contaminación ambiental. Consiste en un pequeño contenedor en el que hay plantadas varias familias vegetales, en su mayoría acuáticas, por el que entra el agua por un extremo (de flujo lento) y sale más limpia por el otro extremo. Las raíces de dichas plantas, sumergidas o no, actúan como filtros biológicos que eliminan la materia orgánica de todo tipo [33]. Al mismo tiempo, los microorganismos que viven en las raíces sumergidas degradan otros contaminantes (posteriormente adsorbidos por las raíces). Una vez terminado este proceso, el agua es vertida al cauce público o destinada a aplicaciones de regadío. Los humedales artificiales necesitan que se repongan sus plantas cuando éstas ya no filtran como deberían. No es un proceso que elimine directamente el fósforo, sino que lo hace indirectamente, ya que los iones son nutrientes para las plantas [33].

Los humedales suponen una práctica muy popular para la depuración de las aguas durante varias décadas y tiene una gran eficacia para la eliminación del fósforo. Por ejemplo, la lenteja de agua “*Lemna gibba*” es capaz de eliminar el 75% de nutrientes del agua residual; la planta en sí contribuye en más de un 52%, y el resto es eliminado por los microorganismos que tiene asociados.

Además, también destacan por su capacidad paisajística: en África se propuso la construcción de humedales artificiales convencionales para la depuración de sus aguas y para crear bonitos paisajes con estanques y plantas ornamentales [33]. Zanjales y lechos de plantas filtradores de papiros y flores fueron usados para la eliminación de fósforo y nitrógeno en estanques eutrofizados.

1.3 Eliminación biológica del fósforo: es un proceso que se ha estado implementando y mejorando desde finales de los años 50, en Suiza [34]. Se basa en el desarrollo de microorganismos capaces de acumular polifosfatos en ciertas condiciones, acumulando el fósforo en su interior celular y consiguiendo su reducción en el agua. Es una tecnología basada en la modificación de fangos activos; actualmente está ampliamente implantada, aunque requiere configuraciones de planta y procesos de operación más complejos.

A nivel general, podemos decir que la configuración de este sistema es la misma que para un sistema normal de fangos activos, pero teniendo en cuenta un volumen anaerobio previo a la zona de aireación. El selector anaerobio recibe toda la carga de agua y fósforo, que pasa posteriormente a la zona aerobia.

Hablando más específicamente, podemos definir el proceso de la siguiente manera; el reactor anaeróbico tiene como función estimular la conversión de la baja demanda de oxígeno y permitir el desarrollo de las bacterias desfosfatantes, que son las encargadas de eliminar el fosfato [33].

En la fase aerobia se produce la recuperación de fósforo en las células de la materia orgánica que se ha expuesto al proceso de la mineralización. De este modo, obtenemos una cantidad de fósforo mayor que en la liberación de éstos en la zona anaerobia (aumentando de 1.5 a 2% el contenido de fósforos en los fangos de materia seca). Se estima que la efectividad de este proceso, en cuanto a eliminación del fósforo se refiere, es del 70 hasta 90%, obteniéndose unos valores de salida que oscilen entre 1 y 3 mg/L. Para mejorar la eficiencia del tratamiento biológico en la eliminación del fósforo se suele recurrir a la filtración, oscilando la cantidad de fósforo entre 0 y 0.5 mg/L.

Los microorganismos que entran en juego en la eliminación del fósforo son los PAO (Poliphosphate Accumulating Organisms) [34]. Éstos han evolucionado de tal manera que ahora poseen ciertas ventajas competitivas respecto al resto de bacterias heterótrofas comunes, ya que éstas son dependientes de los

aceptores de electrones (como nitratos u oxígeno) para realizar su actividad y ello supone que no se puedan desarrollar en la zona anaerobia del reactor biológico.

Los PAO son capaces de almacenar ácidos grasos volátiles (AGV) en condiciones anaerobias y la energía proviene de la oxidación de los polifosfatos y glucógeno que tienen acumulados en su interior. Éstos últimos son destruidos en el selector anaerobio, obteniendo así la energía necesaria para acumular los AGV. Cuanto más AGV tengan, crecerán más desfavorablemente (cuando las bacterias pasan a condiciones aerobias). Es en este momento cuando los PAO comienzan a consumir sus reservas de “comida”, de modo que no compiten por el sustrato del exterior [34]. Esta comida tiene gran importancia, ya que se usa para:

1. Regenerar los glucógenos y polifosfatos, absorbiendo grandes cantidades de fosfatos.
2. Para crecer y multiplicarse.

En definitiva, la eliminación de los fosfatos de las aguas residuales se realiza mediante la regeneración de los glucógenos y polifosfatos [34]. Un tipo de PAO muy común para la eliminación del fósforo es el género *Acinetobácter*, que necesita ácidos volátiles para su crecimiento en un medio anaerobio.

Para la eliminación biológica del fósforo debemos de atender a dos configuraciones distintas, dependiendo de las características y condiciones en las que se vaya a desarrollar el proceso. También es importante resaltar que este proceso, y durante todo el desarrollo de éste, el cambio de medio es necesario; se alternan las condiciones en las que los microorganismos eliminan el fósforo, pudiendo ser éstas aerobias, anaerobias o anóxicas. Con estas variaciones del medio cambiarán las condiciones, características del proceso, cantidades de bacterias y de nutrientes...etc.

En cuanto a configuraciones, podemos trabajar con 2 de ellas [34]:

1. *Sistema de corriente principal*: la eliminación del fósforo se realiza a través de una única línea de tratamiento, llevándose a cabo la extracción de éste mediante una purga del fango biológico que contiene un 6-7% de fósforo.

2. *Sistema de corriente secundario*: en esta configuración se combina el tratamiento biológico con el químico. La eliminación del fósforo se realiza mediante una vía química de caliza añadida en la fase anaerobia. Supone la mitad de la tasa de eliminación que la principal, eliminando hasta un 3.5% de fósforo presente en el fango.

Por otro lado, distinguiremos 3 fases diferentes en el desarrollo del proceso [35]:

- i) *Anaerobia*: en esta fase se lleva a cabo la liberación del fósforo en forma de fosfatos inorgánicos. Se realiza gracias a la toma de los ácidos grasos presentes en las aguas residuales por parte de la bacteria *Acinetobácter* [36], acumulándolos en forma de reservas carbonosas.
- ii) *Aerobia*: las concentraciones de fosfatos inorgánicos del agua son bioacumulados por las bacterias, de modo que se consumen las reservas y se multiplican. Al multiplicarse y crecer reducen la cantidad de fosfatos en el agua, hasta que ésta sea mínima [35].

2. **Filtros verdes**: se trata de cultivos regados con aguas residuales, ya que éstos tienen capacidad de absorber sus compuestos. Consiste en grandes superficies terrenales en las que se establecen plantaciones, agrícolas o forestales, a las que se les suministra de forma continua las aguas residuales de los núcleos urbanos adyacentes [37] (Figura 2-4). Parte de estas aguas se evaporan y el resto es absorbido por las raíces de plantas y filtros a través del suelo.

Lo que tienen de especial estos filtros es que provocan una serie de procesos físicos, químicos y biológicos naturales en el medio suelo-agua. Con estos procesos naturales se eliminan gran parte de los agentes contaminantes como, por ejemplo: demanda biológica de oxígeno, demanda química de oxígeno, sólidos suspendidos, nitrógenos y fósforos que la eutrofización, microorganismos patógenos...etc.

En nuestro país no está muy extendido el uso de éstos, pero ofrecen una serie de importantes ventajas que los convierten en una opción muy atractiva para la depuración de las aguas. Algunas de ellas son:

1. Construcción y mantenimiento sencillo, no se necesita mucho personal.
2. Sencillez de funcionamiento debido al escaso número de equipos necesarios.
3. Gran eficacia en la limpieza de las aguas contaminadas.
4. Las plantas cultivadas no sufren los efectos negativos de las aguas residuales.
5. Son recomendables para poblaciones pequeñas y medianas, parques naturales y zonas protegidas.

El funcionamiento es sencillo: fosfatos y nitratos son eliminados, junto con la materia orgánica suspendida, mediante los organismos asociados a las plantas y al mismo suelo [38]. Las raíces de las plantas actúan como bombas aspirantes de agua y sales minerales para su propio desarrollo mientras que los microorganismos del suelo (bacterias, hongos, algas y protozoos) se encargan de descomponer esta materia orgánica, fosfatos y otros agentes contaminantes presentes en el agua. Gracias a las condiciones logradas con los filtros verdes se consiguen elevadas tasas de eliminación de contaminantes [39].

Los filtros verdes se basan en la eliminación de nutrientes mediante vías naturales. Uno de los ejemplos más significativos de esta depuración natural se encuentra en la Comunidad Valenciana, en el Parque Natural de la Albufera [38].

Sin embargo, no todo son facilidades. El uso de los filtros verdes también depende de una serie de requisitos: se necesitan grandes superficies terrenales, depende de las características del suelo, solo en climas cálidos, terrenos planos...etc. Los factores a la hora de estudiar la viabilidad de instalar un campo de filtros verdes son la selección y evaluación del emplazamiento, selección de las especies vegetales que se van a cultivar (las que necesiten un alto consumo de agua son las óptimas: perennes, turbas, frutales...etc.), necesidades de pretratamiento (aunque son mínimas), método de distribución del agua residual y otros condicionantes, como lo son la integración paisajística, protección de la salud pública, control de condiciones degradables...etc.



Figura 2-4 Campo de filtros verdes [37].

**3. Lechos bacterianos:** son de los sistemas de depuración de aguas residuales mediante tratamientos biológicos más antiguos (Inglaterra, siglo XIX). A pesar de que la tecnología ha ido supliendo algunas carencias, a día de hoy siguen presentando algunos problemas que se daban en sus inicios como el atasco del filtro, que genera mal olor y dificultades en la ventilación. Dichos problemas hacen que sea una opción casi descartable y sustituible por otros métodos para la depuración de las aguas contaminadas de las pequeñas poblaciones [40].

Es un proceso de depuración biológico de tipo aeróbico, cuyo funcionamiento se basa en hacer circular el aire y agua residual a través de un medio poroso. La configuración de este sistema se basa en

unos cultivos fijos no sumergidos, constituidos por un lecho de gran diámetro formado por materiales naturales.

Es en la superficie de dicho lecho es donde se aplican los líquidos residuales por medio de pulverizadores, de manera continua y uniforme. En la parte inferior del lecho se encuentra el sistema de drenaje (por donde se expulsará el efluente resultante) y el sistema de ventilación, que se lleva a cabo de forma natural.

Las ventajas que presentan son el reducido consumo energético, flexibilidad y eficacia de eliminación de la materia orgánica. Gracias a ello se pueden eliminar eficientemente los fosfatos, nitratos y el resto de agentes contaminantes; éstos son eliminados gracias a la película formada por las bacterias y biomasa, encargadas de degradar estos contaminantes. Cuando dicha película no es capaz de absorber el aire necesario, se desprende y se separa del agua. Este desprendimiento supone la eliminación de los contaminantes del agua (fosfatos y nitratos).

Sin embargo, las desventajas de éstos hacen que sea una opción casi descartable inicialmente. Tienen mala integración paisajística, genera malos olores, proliferación de moscas y caracoles en sus alrededores, dependencia meteorológica, generan más cantidad de lodos que otros sistemas de depuración de aguas...etc. [40].

Los gastos económicos se elevan al ser necesario un pretratamiento de las aguas residuales, elevado número de personal necesario, construcciones complejas, mantenimiento caro, inspección, limpieza y retirada de residuos...etc.

**4. Digestión anaerobia:** En ella, se usan bacterias que producen ácido y metano cuando degradan la materia orgánica. Es un sistema anaerobio de estabilización de fango empleado en la eliminación de una gran fracción volátil de los fangos generados en las EDAR. Estos fangos sin estabilizar generan olores muy desagradables, debido a la putrefacción, y riesgo de proliferación de bacterias y microorganismos infecciosos. Los sistemas de inertización de fangos son tres principales: digestión anaerobia, incineración y la oxidación total [34].

El fango utilizado en la digestión anaerobia (primario y biológico) procede de la línea de aguas residuales. Cualquiera que sea su tipo, se realiza el espesado previo a la digestión para aumentar la concentración de éstos. De esta manera, se consigue reducir los volúmenes que el reactor o digestor necesita. La digestión anaerobia se lleva a cabo por medio de uno o más digestores primarios y un digestor secundario. La temperatura definirá los dos tipos de digestión; mesófila, si está entorno a 35-37°C, o termófila, si la temperatura varía de 55-60°C.

Primeramente, se produce la hidrólisis de la materia orgánica y biomasa procedente del sistema de fangos activos y primario que realizan las bacterias fermentativas. A continuación, las bacterias acidogénicas generan los ácidos en cadena en el proceso llamado acidogénesis. Algunas de estas bacterias pueden derivar dichos ácidos en acetato, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. La última fase consiste en que las bacterias metanogénicas producen metano a partir de hidrógeno (bacterias metanogénicas hidrogenotróficas) o a partir de acetato (bacterias metanogénicas acetoclásticas). Como curiosidad, las bacterias que realizan la hidrólisis y acidogénesis son más rápidas que las metanogénicas.

Sin embargo, la digestión anaerobia también presenta dos principales problemas: la reducción de la producción de metano y acidificación del medio [34].

En cuanto a la producción de metano en exceso no deseable, podemos identificar varias causas para dicho problema: muerte de las bacterias metanogénicas, falta de sustrato para estas bacterias o por la inhibición de actividad de las acidogénicas que influyen en la acidogénesis, fermentación e hidrólisis.

En la acidificación del medio debemos tener en cuenta la alimentación; en el momento en que ésta no es regular, el equilibrio poblacional de bacterias no es capaz de adaptarse al nuevo caudal alimenticio y su respuesta a la variabilidad de disponibilidad del sustrato necesario genera graves problemas.

También existen otros procesos en el tratamiento secundario, aunque de menor uso:

- i) Biodiscos: el agua residual pasa por una trampa de sólidos, se introduce en la planta de biodiscos y es expulsada una vez depurada. La eliminación de los fosfatos y otros agentes contaminantes tiene lugar gracias a la rotación de los biodiscos que quedan sumergidos en el agua residual [41]. Dichos biodiscos están recubiertos en su totalidad por la materia orgánica y bacterias encargadas de la eliminación de los contaminantes.
- ii) Electrocoagulación: las elevadas cargas de cationes provocadas artificialmente (mediante electrodos metálicos de sacrificio) desestabilizan las moléculas de los contaminantes del agua residual. De esta manera, se forman hidróxidos complejos que adsorben fosfatos, nitratos y demás agentes contaminantes presentes [42]. Dicho residuo es impulsado hacia la superficie debido a la inyección de gas.
- iii) Reactor biológico de membrana: el agua es filtrada a través de una membrana gracias a la acción de una bomba centrífuga. De modo que el agua filtrada se extrae y los fangos y sólidos vuelven al reactor biológico. En el reactor se encuentra la biomasa y el cultivo bacteriano [43] (este conjunto se denomina “licor mezcla”) encargados de la eliminación de los fosfatos, nitratos y demás agentes contaminantes.

#### 2.2.4 Tratamiento terciario.

En esta última fase del tratamiento de las aguas residuales que llegan a las EDAR se busca lograr la eliminación de los agentes patógenos, principalmente bacterias fecales y de nutrientes. Sin embargo, este proceso no se lleva a cabo en todas las estaciones depuradoras, sino que es opcional [28]. Se suele utilizar cuando el agua tiene otro fin, como su reutilización en jardines o parques (siempre y cuando no supongan peligro alguno para la salud pública) o en caso de que los caudales a donde va a parar dicha agua tengan ya una alta calidad. Dentro de esta fase, destacaremos los siguientes procesos de tratamientos de aguas residuales.

1. *Radiación ultravioleta*: para su correcta aplicación, las aguas deben estar claras y sin muchas partículas disueltas para que la luz pueda llegar a la totalidad de éstas. Esta radiación impide que los microorganismos se reproduzcan y desarrollen sus capacidades infecciosas. Con ella, se estima que se puede eliminar hasta el 99% de los microorganismos.

La radiación ultravioleta se basa en la capacidad de la luz ultravioleta de la banda C de poder eliminar elementos patógenos, dañando gravemente los ácidos nucleicos y modificando el ADN para que no se puedan reproducirse por división celular (Figura 2-5). Por lo general, elimina la vasta mayoría de agentes patógenos, pero puede ser insuficiente para la eliminación de ciertos protozoos, microorganismos complejos...etc. que necesitarían una dosis mayor.

Las ventajas de la radiación ultravioleta son abundantes, destacando:

1. Fácil instalación.
2. Mantenimiento y limpieza mínimos.
3. No se añade ningún producto al agua.
4. Bajo coste.
5. No genera residuos para la salud.
6. No se usan productos químicos.
7. Seguridad personal, no requiere transporte, manipulación ni almacenamiento.
8. No hay riesgo por exceso de radiación.

Actualmente, es una técnica muy utilizada en piscinas y balnearios, potabilización de agua para consumo, fabricación de hielo y productos alimenticios, cosméticos, acuicultura...etc.

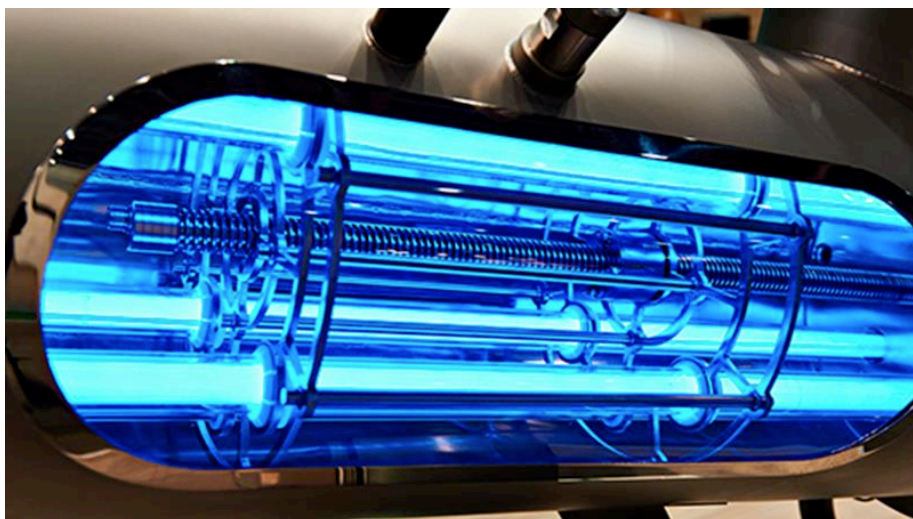


Figura 2-5 Cámara de radiación ultravioleta [44].

Una de las aplicaciones más interesantes de la radiación ultravioleta es la degradación de ibuprofenos y otros compuestos farmacéuticos. Para ello se utiliza el proceso de la fotocatalisis, especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales sean demasiado caros.

La fotocatalisis es un proceso de oxidación en el que el fotocatalizador es un semiconductor de banda ancha y absorbe la energía radiante. Entre el catalizador y la disolución se producen una serie de reacciones de degradación de los agentes contaminantes que acabarán con la presencia de éstos en las aguas residuales [45].

Actualmente, para la reducción de contaminantes en fármacos se usa la degradación fotocatalítica del ibuprofeno mediante el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) [45]. El dióxido de titanio actúa como catalizador aumentando la velocidad de reacción, activándose con la luz ultravioleta y produciendo radicales (del tipo OH), los cuales oxidan la materia orgánica del contaminante [46]. La eliminación del ibuprofeno tiene lugar cuando el catalizador ( $\text{TiO}_2$ ) es irradiado por la luz ultravioleta. Esta energía excita a un electrón, promoviéndolo desde la banda de valencia hasta la de conducción, dejando un hueco positivo en la primera banda. Este hueco produce los radicales hidroxilos (OH) al entrar en contacto con el agua [46]. De este modo, las especies formadas modifican la composición del ibuprofeno (o de otros contaminantes) de manera que pasan a ser inofensivas y biodegradables para el medio ambiente. Se han llevado a cabo numerosos estudios y ensayos, entre los que destacamos los sistemas híbridos sonofotocatalisis. Éstos han conseguido eliminar el IB hasta en un 95% en las aguas residuales en las que fueron ensayados [46].

2. *Intercambio iónico*: como tal, es un proceso químico en el que iones disueltos no deseados son intercambiados por otros con una carga similar. Aplicado a la depuración de las aguas contaminadas, podemos definirlo como una técnica para retirar las sales en bajas concentraciones mediante unas resinas que retienen iones temporalmente [47].

La atracción de los cationes hacia los cátodos es utilizada para eliminar los contaminantes iónicos que se encuentran disueltos en estas aguas. Dicho proceso tiene lugar entre el líquido (el agua) y el sólido (resina o zeolita). Los componentes menos deseados son intercambiados por otros que sí lo son durante el desarrollo del proceso; son estos iones deseables los que se “cargan” sobre la resina. Hemos de destacar que el fosfato es uno de los pocos contaminantes aniónicos que existen; la mayoría de metales tienen carga positiva, por lo que son relativamente fáciles de separar de otros agentes contaminantes.

Hablando sobre el intercambio de cationes, los iones positivos entran en contacto con la resina de intercambio iónico y son intercambiados por los iones cargados positivamente de la superficie de la

resina, que generalmente es de sodio. De esta manera pueden separarse del agua contaminada los metales en disolución que, en su mayor parte, presentan carga positiva.

Por otro lado, en el intercambio aniónico los iones negativos son intercambiados con los iones negativos presentes en la superficie de la resina, que normalmente es cloruro. De esta manera, los agentes contaminantes (fosfatos, nitratos, fluoruros, sulfatos y arsénico) se pueden eliminar gracias a las resinas durante el desarrollo de este proceso de intercambio de aniones. Cabe destacar, también, que las sustancias que no son iónicas no podrán ser eliminadas por esta técnica (caso del ibuprofeno).

Las resinas descontaminantes se pueden utilizar solas o en conjunto para la depuración del agua. A día de hoy, las resinas son objeto de estudios para mejorar sus aplicaciones y eficiencia; se han diseñado resinas especiales para tratar agentes tóxicos como el perclorato y el uranio, que son altamente contaminantes. Entre los distintos tipos de resinas, diferenciamos entre:

- Resina de base fuerte / anión fuerte (para eliminar nitratos y percloratos).
- Perlas de resina (para el ablandamiento del agua).

Para la recarga de resinas se tienen en cuenta diversos materiales, cada uno con una capacidad finita de intercambio [47]. Las resinas trabajarán en el proceso de intercambio iónico hasta llegar al punto de que no sea posible intercambiar más iones, debido al uso prolongado: cuando se llegue a este momento, la resina deberá ser recargada o regenerada a sus condiciones iniciales [47]. Las sustancias que se usan para estas resinas son el ácido clorhídrico, sodio, hidróxido de sodio y ácido sulfúrico.

El material de la resina no solo es el regenerante que lleva consigo los iones eliminados, sino que también los iones extra de regenerante y alto nivel de sólidos disueltos. Deberá ser tratado en las estaciones EDAR con la supervisión correspondiente. La eficacia de estos minerales puede verse alterada por la obstrucción de superficies o la incrustación de minerales.

3. *Ozonización catalizada*: los procesos de oxidación son unas buenas alternativas para la depuración del agua, siendo estos biológicos, físicos o químicos. Los biológicos son los más económicos y utilizados, por su extensa aplicación [48]. Sin embargo, los procesos de oxidación química son los más eficientes gracias al uso de oxidantes como el ozono ( $O_3$ ). Éste el más usado por su potencial de oxidación, su capacidad de desinfección y su alto porcentaje de mineralización de los agentes contaminantes. El ozono es usado para oxidar los agentes tóxicos presentes en las aguas residuales, como el ibuprofeno, mediante reacciones directas y selectivas. Por otra parte, también puede experimentar su propia descomposición en cadena produciendo así radicales hidroxilos libres [48].

Existen diversos procesos de ozonización para la descontaminación del agua, siendo los más destacados la ozonización clásica y los POA (Procesos de Oxidación Avanzada, basados también en ozono).

La diferencia entre ambas es que en los POA la oxidación del contaminante tiene lugar más rápidamente que en la organización clásica, en la que la oxidación con el ozono molecular es lenta [48]. Esto es gracias a la acción de los radicales hidroxilos en los POA. Sin embargo, en la ozonización clásica también encontramos radicales hidroxilos (procedentes del agua) pero con una exposición del contaminante a éstos 100 veces menor que en los POA basados en ozono.

En la Figura 2-6 se muestra la gráfica de oxidación del ibuprofeno durante la ozonización y oxidación avanzada, mientras que en la Figura 2-7 se puede apreciar la eficacia y desarrollo de los POA:

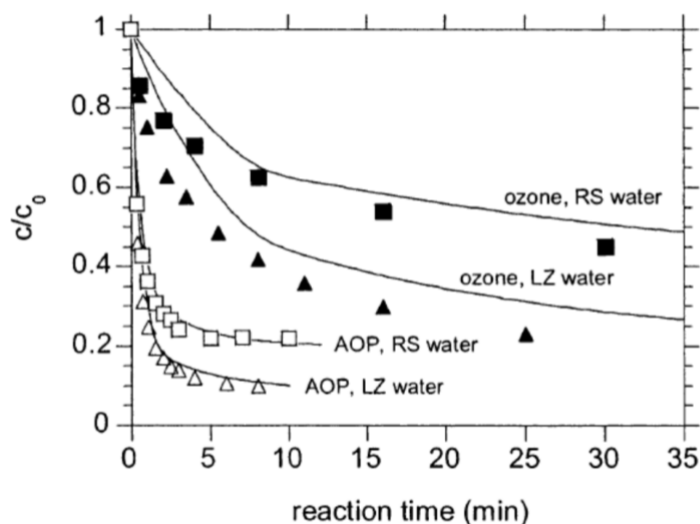


Figura 2-6 Oxidación del ibuprofeno durante la ozonización y la oxidación avanzada [48].

Proceso	Eficiencia	Estado de desarrollo
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	baja	---
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /hv	alta	Producción
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /catalizador	alta	Producción
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /catalizador/hv	alta	Piloto
O <sub>3</sub>	media	Producción
O <sub>3</sub> /pH	media	Producción
O <sub>3</sub> /hv	media	Piloto
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	alta	Piloto
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> /hv	alta	Piloto
TiO <sub>2</sub> /hv	baja-media	Piloto
VUV fotólisis	media	Investigación/ Piloto

Figura 2-7 Eficacia y estado de desarrollo de los POA [49].

En los procesos de depuración de las aguas mediante la ozonización, la oxidación del ibuprofeno podría experimentar un incremento en más de un 40% para un tiempo estimado de 10 minutos. En la ozonización clásica se busca eliminar o reducir las concentraciones contaminantes de ibuprofeno al mínimo posible; para ello es necesario lograr la proporción adecuada entre el pH, alcalinidad, temperatura y las concentraciones de O<sub>3</sub> [48]. Cualquier alteración de estas variables, por pequeña que sea, podría afectar al equilibrio necesario entre ellas y reducir la eficiencia de estos procesos para la eliminación del ibuprofeno en las aguas residuales.

Para facilitar el proceso y aumentar la efectividad, a menudo se recurre al uso de distintos catalizadores; los más importantes para la eliminación del ibuprofeno son CuSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, ZnO y el TiO<sub>2</sub> [48].

Todos ellos han demostrado provocar una mayor eficacia en la reducción de las cantidades de contaminantes emergentes (ibuprofenos y compuestos similares) durante los procesos de depuración de aguas residuales.

4. *Ósmosis inversa*: consiste en la eliminación de sales al pasar el agua de una disolución más concentrada a otra más diluida. El proceso tiene lugar aplicando una presión en el líquido, que pasará a través de una membrana permeable o semipermeable para poder depurarse correctamente [47]. En esta membrana es donde el agua se separa de su contenido de minerales y contaminantes. De este modo, obtenemos dos fluidos diferentes: el agua purificada de solidificaciones y residuos, y una solución concentrada de todas las impurezas que había inicialmente en el agua sin depurar. Ésta última se envía al drenaje o puede recircularse a la aspiración de la bomba de alta presión, para volver a repetir el proceso.

Los sólidos que se encuentran en suspensión en el agua suelen ser de calcio, magnesio, potasio y sodio, así como cloruros, fosfatos, nitratos, sulfatos, silicatos y bicarbonatos. También destacan la presencia de tierra, arcillas, limo...etc.

Es una buena técnica para la eliminación y reducción de las concentraciones de contaminantes de la talla de fosfatos y nitratos. Dichos contaminantes se disuelven muy bien en agua, por lo que para su eliminación se requiere el uso de filtros MMF (de membrana). El agua contaminada pasa a través de los diferentes filtros (de sedimentos y de cloro, que eliminan los sólidos en suspensión, olores y mal sabor), llegando así a la membrana: es aquí donde las moléculas de fosfatos y nitratos son retenidas, impidiendo el paso de éstos con el agua ya depurada. Al aplicar el proceso de ósmosis inversa se alcanzan eficiencias de entre el 96 y 99% para la eliminación de partículas y sales presentes en el agua. En cambio, para los fosfatos, nitratos y silicatos solo se alcanzan tasas del 70% de depuración; para eliminarlos al 99-100%, se deberán añadir resinas anti nitratos, fosfatos y silicatos a la membrana anteriormente nombrada.

5. *Filtración*: su objetivo básico es separar las partículas y microorganismos objetables que no han quedado retenidos en los procesos previos de coagulación y sedimentación. Es decir, la filtración se usa, principalmente, para eliminar las partículas orgánicas que no hayan podido ser eliminadas anteriormente usando gravas y arena. Existen dos tipos de filtración: con baja carga superficial (filtros lentos), alta carga superficial (filtros rápidos), medios porosos (arcillas o papel) y medios granulares (arena, antracita...etc.). Es una técnica relativamente reciente en el mundo de la depuración de aguas, pero que se está consolidando como una opción en muchas EDAR.

El agua es separada de la materia en suspensión al hacerla pasar por un material poroso, mejorando así el color del agua gracias a la retención de sus sólidos en suspensión a través de unas capas porosas o granulares. Se contribuye así a la eliminación de los residuos fecales, virus y quistes protozoarios y otros patógenos dañinos para el medio y la salud pública.

Es un proceso que presenta alta eficiencia en eliminación de patógenos, así como de la turbidez, color, olor y hierro. Los materiales y construcciones necesarios son simples y de sencillo mantenimiento, no requiere energía ni productos químicos y tiene una larga vida útil.

Sin embargo, presenta algunos problemas como: baja tasa de inactivación de virus, el filtro tiene que ser usado regularmente, riesgo de nueva contaminación, las bajas temperaturas reducen la eficiencia, mientras el filtro madura no se puede realizar la filtración...etc.

De entre los factores a tener en cuenta en la filtración, encontramos [37]:

- Tamaño, densidad, resistencia y dureza de las partículas.
- Temperatura del agua a filtrar.
- Concentración de las partículas del afluente.
- pH del afluente.
- Potencial zeta de la suspensión (medida de magnitud de la repulsión o atracción electrostática).

Éstos son los principales procesos que componen el tratamiento terciario, pero no los únicos: con las nuevas tecnologías y avances en el mundo de la ciencia, nuevas técnicas para la depuración de aguas están siendo estudiadas. Todo apunta a que, gracias a los avances y estudios, obtendremos unas técnicas más eficientes, sencillas y baratas para la depuración de las aguas residuales.

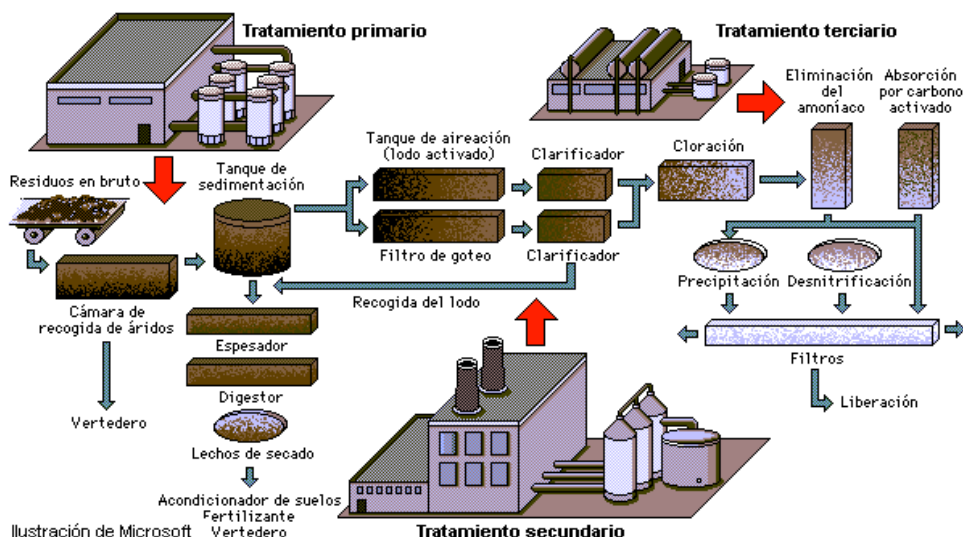


Figura 2-8 Tipos de tratamientos de aguas residuales [50].

## 2.3 Otras técnicas de eliminación de agentes patógenos en el agua.

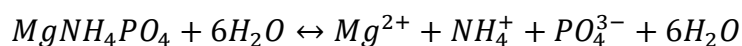
Como ya hemos adelantado anteriormente, en la actualidad existe un gran abanico de técnicas y tratamientos destinados a la eliminación de los agentes patógenos que podemos encontrar en las aguas. Las nuevas tecnologías nos han permitido conocer y aplicar varias de ellas en la actualidad, como la cristalización, la precipitación química, el tratamiento biológico... así como la utilización de zeolitas para evitar la eutrofización de las aguas (con la eliminación de fosfatos).

A continuación, se definirán algunas de las técnicas más utilizadas en la depuración del agua y sus principales aplicaciones actualmente.

### 2.3.1 Cristalización.

La cristalización es un método de separación en el que se produce la formación de un sólido (un cristal precipitado) a partir de una fase homogénea líquida o gaseosa. El sólido conseguido puede llegar a tener características y calidades de sólidos puros, por lo que este proceso también se utiliza a nivel industrial como purificador [51]. Dentro de los procesos industriales que contaminan las aguas, la cristalización de sal o tratamientos de salmueras son procesos muy habituales. Cualquiera que sea el método de cristalización, es indispensable que la solución esté sobresaturada.

Centrándonos en la depuración de las aguas residuales, podemos definir la cristalización como un proceso espontáneo que se usa para separar el fosfato de las aguas residuales a través de la transfusión de fase líquida a la fase sólida debido a su precipitación en forma de cristales.



Ecuación 2-1 Reacción de cristalización del fosfato [51].

La cantidad de fosfato que seremos capaces de eliminar con este proceso depende en gran medida de las concentraciones de carbonatos y de magnesio. Con estas dos últimas condiciones, también se definirá la pureza del sólido obtenido, pudiendo cristalizar así parte en fosfato de calcio y otra buena parte en estruvita.

En el momento en el que las EDAR aplican la cristalización a las aguas residuales se genera estruvita; la cristalización se acumula en tuberías y depósitos, obstruyendo e inutilizando estas instalaciones, aumentando y encareciendo las labores de mantenimientos en los equipos de éstas.

Pero no todo es malo; la estruvita es un cristal que puede utilizarse directamente como fertilizante en los campos agrícolas debido a sus características. Este mineral se encuentra formado por amonio, fósforo y magnesio (aunque también se obtienen cristales con cromo, níquel y plomo) y supone una mejora notable frente a los fertilizantes habituales y frente a los aspectos tecnoeconómicos de la EDAR.

Por ello, se plantea la posibilidad de llevar a cabo una cristalización controlada, que dependerá en gran medida del pH. Debemos introducir CO<sub>2</sub> para establecer el valor de éste en un rango de 8 a 10. A su vez, la saturación de fósforo, magnesio y nitrógeno debe ser la adecuada, como la del resto de concentraciones de iones.

Las tecnologías actuales usan el llamado “licor de deshidratación de fangos digeridos”. Éste se presenta como el agua más adecuada para la cristalización, ya que las concentraciones de fósforo y amonio (60-100 mg/L y 300-700 mg/L, respectivamente) [52] son las adecuadas y además tiene calcio y magnesio en condiciones alcalinas. Si bien es cierto que, en muchas ocasiones, será necesario añadir magnesio para optimizar el proceso o potasio para conseguir que la estruvita satisfaga unas necesidades específicas de algún cultivo en concreto.

Dicho licor de deshidratación se hace pasar por un reactor con semillas de cristalización (tamaño aproximado de 1 mm) y en torno a las cuales se cristalizará la estruvita. Si prescindieramos de dichas semillas, la cristalización no sería lo concentrada que debería y no podría tener lugar su recuperación [52].

Así pues, la estruvita tiene gran interés ya que:

- Es un buen fertilizante.
- Disminuye el riesgo de contaminación de acuíferos (se disuelve lentamente).
- Apenas contiene metales pesados.
- Se controla la cristalización del fósforo en las estaciones depuradoras.
- Permite mantener el control sobre la cantidad de fósforo de los fangos.
- Reduce los costes de mantenimiento de las instalaciones EDAR.
- Es más barato que otros métodos de eliminación del fósforo.
- Se reduce la producción de fangos.

### *2.3.1.1 Recuperación de fósforo como estruvita.*

Es una de las tecnologías más usadas para recuperar el fósforo presente en las aguas residuales. Se basan en procesos de intercambio iónico o precipitación en tanque agitado, lecho fluidizado o columnas de aire. El reactor más utilizado ha sido el de lecho fluidizado (autores como Battistoni en 2002 o Bowers y Westerman en 2005) [53], el cual resulta difícil de controlar debido a que los caudales de trabajo deben ser constantes durante el proceso. Otros prefieren el uso de reactores de tanque agitado (como Mangin y Klein en 2004), de mayor flexibilidad y facilidad en el manejo operacional. Autores, como Münch y Barr, desarrollaron en 2002 estudios con las columnas agitadas [53].

Para alcanzar el pH necesario para la precipitación de la estruvita se usa el hidróxido de sodio (NaOH) o se recurre a la aireación. Con la aplicación del hidróxido de magnesio (Mg(OH)<sub>2</sub>) se facilita la precipitación de la solución al aumentar la concentración de Mg<sup>2+</sup>. De esta manera se consigue,

consecuentemente, reducir el pH necesario para que ocurra la precipitación y así poder recuperar la estruvita [53]. La cantidad de magnesio que se introduce y el pH son variables que deben ser correctamente controladas para el buen desarrollo del proceso.

En la depuración de aguas, el magnesio es el elemento que normalmente tiene una menor concentración, por lo que es necesario la adición de más concentración de dicho elemento, en forma de cloruro de magnesio ( $MgCl_2$ ) o hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ). En este punto, muchos son los autores que difieren entre sus posibles fuentes de magnesio: agua de mar, adición extra de otro elemento y subproductos de otras industrias. Quintana y col. (2004) [53] presentó la defensa de esta última opción; presentaron un subproducto de  $MgO$ , demostrando que el precipitado recogido contenía varios minerales de los que la estruvita se encuentra en mayor proporción.

Pero estas no son las únicas opciones para obtener estruvita. La orina, purines y escorrentías de los vertederos también son aptos para su obtención, debido a su alto contenido en nitrógeno. Con ello se consigue que, al precipitar estruvita sobre ellos, dichas concentraciones de nitrógeno se verían reducidas.

Las ventajas que presenta la recuperación de fósforo mediante la precipitación de estruvita en las EDAR se encuadran en un abanico muy grande de éstas, entre las que destacan [53]:

1. El fósforo se recupera en una forma reutilizable: como fertilizante o materia prima para la industria del fósforo.
2. La precipitación de estruvita evita una precipitación incontrolada del fósforo en las EDAR.
3. Se reduce hasta la mitad de fangos producidos en estas estaciones depuradoras de agua.
4. Se controla la concentración de fósforo recirculada en la EDAR.
5. Se obtienen beneficios económicos.

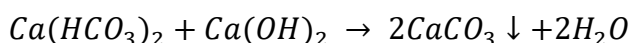
### 2.3.2 Precipitación química.

Se trata de uno de los métodos más empleados en la actualidad para reducir la concentración de agentes contaminantes presentes en el agua.

Es un tratamiento químico de depuración que pretende conseguir la eliminación de metales pesados, haciéndolos insolubles con la adición de lechada de cal, hidróxido sódico y otros que hacen aumentar el valor del pH.

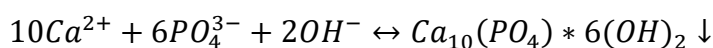
En el caso de la depuración de aguas, se utiliza específicamente para la eliminación de los fosfatos presentes mediante las sales de hierro y aluminio, junto con el calcio [54]. Estas sales permiten la obtención de los precipitados mixtos de hidróxidos y fosfatos, cuya principal característica es su rápida capacidad de decantación [54]. En cuanto a los elementos que forman parte del proceso de la precipitación térmica:

- Calcio: normalmente es añadido en forma de caliza ( $Ca(OH)_2$ ). Éste reacciona con la alcalinidad natural del agua contaminada, produciendo así el carbonato cálcico (principal responsable de la potenciación en la eliminación de fosfatos):



**Ecuación 2-2 El calcio se añade en forma de  $Ca(OH)_2$  [54].**

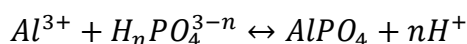
Pero como el valor del pH del agua residual aumenta hasta 10, el exceso de iones de calcio reacciona con el fosfato para precipitar como hidroxapatito:



**Ecuación 2-3 Reacción de los iones de calcio con el fosfato [54]**

A partir del momento en el que se produce la reacción entre la alcalinidad del agua contaminada y el agua residual, la cantidad de calcio requerida será independiente de la cantidad de fosfato presente; será dependiente de la alcalinidad del agua residual. La dosis de caliza suele ser aproximadamente 1.5 superior a la alcalinidad, como  $\text{CaCO}_3$ . Entonces, se requiere reducir el pH con la acción del  $\text{CO}_2$  (para conseguir la neutralización).

- Aluminio y hierro: la alúmina o sulfato de aluminio hidratado es usada normalmente para precipitar sulfatos y fosfatos de aluminio ( $\text{AlPO}_4$ ), como rige la siguiente ecuación:

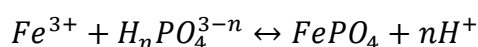


**Ecuación 2-4 Reacción de la alúmina [54].**

En esta reacción es necesario tener en cuenta constantes de equilibrio asociadas a la alcalinidad, pH y elementos de traza encontrados en las aguas residuales. Las dosis de éstos dependen de la cantidad de fosfatos que queremos eliminar (la coagulación permite disminuir la concentración de fósforo).

A la hora de ponerlo a prueba, si queremos conseguir una tasa de reducción de fosfatos del 80-90%, necesitaremos con dosis que se encuentren entre los 50 y los 200 mg/L. Las dosis de coagulantes se establecen en base a unas pruebas a pequeña escala; los coagulantes de aluminio pueden afectar negativamente a la población bacteriana de los lodos activos. Pese a esta desventaja, no afectan a la eliminación de la DBO.

Por otro lado, el cloruro o sulfato férrico y sulfato ferroso se usan también para eliminación del fósforo. La reacción base que lo rige es:



**Ecuación 2-5 Reacción básica del sulfato de hierro [54].**

Los iones de hierro se combinan para dar lugar al fosfato férrico, reaccionando lentamente con la alcalinidad natural a la par que se le añade coagulante (caliza). De esta forma, se facilita la coagulación y se eleva el pH.

La precipitación química puede ocurrir en tres diversas fases, dentro de los procesos de depuración de las aguas residuales. Éstas son:

- Pre-precipitación: se produce adición de productos químicos a las aguas contaminadas para la precipitación del fósforo en las estaciones de decantación primaria. De este modo, el fango primario se elimina junto con el fósforo; el inconveniente de dicha fase es la utilización de grandes cantidades de reactivos.
- Coprecipitación: consiste en añadir agentes químicos para la formación de precipitados, que finalmente terminan por ser eliminados junto con los fangos biológicos. Los reactivos no solo se añaden al efluente de la decantación primaria, sino que también pueden ser añadidos al licor de mezcla de fangos activos y al efluente del proceso biológico antes de iniciarse la siguiente decantación (secundaria). Con esta etapa se pueden obtener efluentes con concentraciones de fosfatos de 1 mg/L, o concentraciones entre 0 y 0.5 mg/L si previamente se somete a una filtración.
- Post-precipitación: en esta fase se añaden reactivos al efluente del decantador secundario, para posteriormente eliminar el fósforo precipitado mediante la filtración del efluente. También puede realizarse en las estaciones de decantación.

En la Tabla 2-1 y Tabla 2-2 se reflejan los agentes químicos más utilizados actualmente en las aguas residuales y las variables de mayor importancia en la precipitación térmica del fósforo.

Reactivos	Dosis (mg/L)
Sulfato de aluminio (granulado o solución)	144-161
Cloruro de aluminio (solución 40%)	65
Aluminato de sodio (solución 40%)	57
Sulfato ferroso II (granulado)	126-135
Cloruro férrico III (solución 30-40%)	76-131
Sulfato de hierro III (solución 40%)	97
Sulfato cloruro de hierro III (solución 40%)	91
Cal (polvo)	50-150
Hidróxido de calcio (polvo)	50-150

Tabla 2-1 Agentes químicos más utilizados para la eliminación del fosfato en aguas contaminadas [55].

Variables	Valor
pH agua residual	6.6 a 8.5
Mezcla rápida inicial	Re>100000
<b>Floculación</b>	
Velocidad de floculación (m/s)	50 a 80
Tiempo de floculación (min)	5 a 15
Tiempo de decantación (min)	20 a 30
<b>Adición en decantación primaria:</b>	
Incremento de fango primario (%)	50 a 100
Incremento de fango global 1 <sup>o</sup> +2 <sup>o</sup> (%)	60 a 70
<b>Adición en decantación secundaria:</b>	
Incremento de fango secundario (%)	35 a 45

Tabla 2-2 Variables en la precipitación química del fósforo [55].

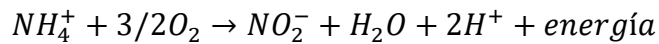
### 2.3.3 Tratamiento biológico.

De entre las diferentes técnicas biológicas para la eliminación del fósforo de las aguas residuales tales como la cristalización, precipitación térmica, adsorción, celdas zeolíticas o tratamiento biológico, éste último constituye una buena alternativa para la eliminación del fósforo; su coste y la producción de lodos es menor que alternativas como la precipitación química. Hay que resaltar que esta técnica no es solamente usada para la eliminación del fósforo, sino que también da lugar a la desnitrificación para la eliminación del nitrógeno [56].

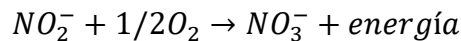
En primer lugar, para la eliminación del nitrógeno, atenderemos a dos pasos principales: nitrificación y desnitrificación posterior.

**Nitrificación:** este proceso se realiza en dos fases. En la primera de éstas el amonio se oxida a nitrito gracias a la acción de las bacterias amonio-oxidantes (AOB), como podemos ver en la reacción superior. En cambio, es en la segunda fase cuando este nitrito se oxida para dar lugar al nitrato mediante las bacterias nitrito-oxidantes (NOB), como se muestra en la reacción inferior [56].

Durante el desarrollo de este proceso se acidifica el medio para que, posteriormente con la desnitrificación, se eleve el valor del pH y se recupera la alcalinidad.



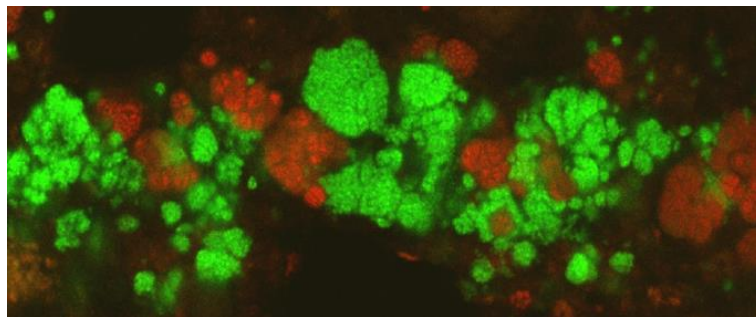
**Ecuación 2-6 Reacción de oxidación del amonio [56]**



**Ecuación 2-7 Reacción de oxidación del nitrito [56]**

Las bacterias amonio-oxidantes que aparecen más comúnmente en las EDAR son del género *Nitrosomonas* (Figura 2-9): son sensibles al pH elevado, a las bajas temperaturas y bajas concentraciones de oxígeno disuelto. Normalmente, estas AOB se desarrollan formando agrupaciones esféricas compactas.

Por otro lado, las bacterias nitrito-oxidantes son las que oxidarán el nitrito para dar nitrato y se agrupan en cuatro grupos diferentes. Pero los más comunes en las EDAR son los *Nitrobáctera* y *Nitrospira* [56]. Por lo general, éste último es el que mejor se adapta a las bajas concentraciones de nitrito y oxígeno, siendo el *Nitrobáctera* el que mejor se adapta cuando hay concentraciones superiores.



**Figura 2-9 Bacterias AOB del género *Nitrosomonas* [56].**

**Desnitrificación:** en esta segunda fase para la eliminación del nitrógeno entran en juego las bacterias desnitrificantes del género *Pseudomonas*, las cuales se alimentan de sustancias elaboradas de otros seres vivos al no tener la capacidad de producir su propia materia orgánica [56]. Son capaces de utilizar el nitrato en vez del oxígeno para aceptar los electrones cuando están en condiciones de anoxia (falta o disminución de oxígeno en las células).

Durante el desarrollo del proceso de nitrificación, encontramos 3 problemas principales; la baja concentración de oxígeno, exceso de aireación o elevada cantidad de oxígeno y la imposibilidad de eliminar el nitrógeno y fósforo en la misma zona. Como solución a estos problemas se han tomado las siguientes alternativas [56]:

- A. Establecer la correcta aireación.
- B. El definir la recirculación interna con la potencia suficiente asegura la posibilidad de eliminar más nitratos [56].
- C. Tener zonas específicas para la eliminación del nitrógeno y zonas para la desfosfatización.

### 2.3.4 Adsorción.

La adsorción es otro método de tratamiento de aguas residuales que está muy presente actualmente. La necesidad de mantener y garantizar la buena calidad del agua hace que se encuentre en auge. Se suele utilizar después de haber aplicado algún tratamiento biológico y es considerado como un tratamiento de refinado. Resulta ser un buen proceso para la reducción de residuos y es de sencilla operación [57].

Consiste en la captación de moléculas de una sustancia (que se encuentra en una determinada fase) en la superficie de otra sustancia o elemento (normalmente en estado sólido). Es decir, este proceso capta las sustancias solubles en la superficie de un sólido. De este modo se logra separar componentes líquidos y evitar que éstos se transfieran a un sólido adsorbente. Se busca que el fluido pase de forma continua a través del adsorbente hasta que el sólido se sature y no pueda seguir adsorbiendo. La sustancia que se pretende eliminar recibe el nombre de adsorbato y adsorbente la fase. La superficie del sólido resulta ser un factor determinante, ya que el compuesto soluble que se quiere eliminar se ha de concentrar en dicha superficie.

La adsorción es una buena alternativa para la eliminación de las impurezas de las aguas residuales ya que presenta ventajas frente al resto de opciones: flexibilidad, coste reducido, sencillez y no genera contaminantes tóxicos [57]. Entre los adsorbentes más utilizados destacamos los derivados del hierro, aluminio activo, cenizas volantes, zeolitas, resinas de intercambio iónico, arcillas...etc. Éstos adsorbentes tienen características en común, ya que tienen enlaces físicos y químicos fuertes, selectividad y volumen de adsorción y gran capacidad para desarrollar el proceso con eficiencia.

Entre los factores principales que condicionan el proceso de adsorción, podemos destacar:

- Solubilidad: a menos solubilidad, mejor adsorción.
- Peso molecular: mayor adsorción cuanto mayor peso.
- Estructura molecular: cuanto más ramificada mejor.
- Polaridad: mejor adsorción cuanto menos polaridad.
- Grado de saturación: los insaturados son los óptimos.

En la actualidad existen varios sólidos que se usan para el desarrollo de la adsorción, pero el universalmente conocido es el carbón activo. Si bien es cierto que algunos de estos nuevos sólidos presentan mejores características que éste, sigue siendo el más usado en la actualidad.

Según las aplicaciones que se quieran dar, se usará una u otra forma de carbón activo:

1. Carbón activo de tipo granular (GAC): el carbón activo y el agua residual están en contacto mediante una columna. El objetivo es que el agua comience a introducirse por la parte inferior de la columna, ascendiendo paulatinamente hasta alcanzar el tope superior de ésta. El carbón activo granulado se usa sobre todo para eliminar los sólidos orgánicos que hayan podido sobrevivir a los tratamientos biológicos previos, por lo que se solventan los malos olores, colores y sabores.

2. Carbón activo en polvo (CAP): utilizado principalmente para procesos biológicos en los que el agua contiene elementos orgánicos que suponen un peligro para el medio o la salud pública y para sedimentar las partículas para su separación previa, añadiéndolo al agua contaminada.

Su uso está condicionado por las capacidades económicas: se necesitará un medio de regeneración de sólido cuando éste ya no sea capaz de adsorber más. Las propiedades de este carbón se deterioran, por lo que es necesario reponerlo por un carbón virgen al finalizar cada ciclo.

El CAP es más difícil de regenerar que el GAC, ya que éste último se ve favorecido por la oxidación de la materia orgánica y la posterior eliminación de la superficie del sólido en el horno [57]; sin embargo, es más fácil de producir.

Este carbón es utilizado en procesos de adsorción de metales pesados y en un amplio abanico de sustancias orgánicas, como colorantes. A su vez, la adsorción puede realizarse en diferentes métodos, en los que destacamos el intercambio o tipo eléctrico, químico o físico [58].

### *2.3.5 Tipos de adsorbentes.*

Los adsorbentes son los materiales de origen natural o sintético con estructuras amorfas y microcristalinas. A lo largo de los últimos años se han desarrollado muchos tipos de adsorbentes para tratar un gran abanico de aplicaciones. Entre ellos encontramos geles de sílice, alúmina activa, las

zeolitas, carbón activo, arcillas, resinas...etc., existiendo muchos más, pero éstos últimos de menor importancia.

Por lo general, las estructuras de dichos materiales suelen ser pequeños gránulos esféricos, de tamaños variables desde 0,1 a los 12 mm. Éstas son porosas, con numerosos poros de extremada finura, llegando a constituir la mitad del volumen total de sus partículas.

Un dato curioso es que la adsorción no solo se puede desarrollar como una monocapa, sino que también se pueden formar varias capas sobre la superficie de los poros. La adsorción de Van der Waals (adsorción física) tiene lugar entre las moléculas adsorbidas y la superficie interna del poro, siendo fácilmente reversible.

Resinas sintéticas o polímeros: las resinas de intercambio iónico son materiales sintéticos destinados al tratamiento de las aguas residuales procedentes, mayoritariamente, de la industria (Figura 2-10). Se usan para adsorber compuestos orgánicos no polares de las soluciones acuosas [59]. Están constituidos por una red polimérica con gran número de radicales polares, ácidos o bases. El funcionamiento es sencillo: el agua pasa a través de esta resina cuya función es adquirir los iones del agua (sodio, magnesio, calcio...etc.) y cede la cantidad proporcional de carga de protones o hidroxilos. Éstas pueden ser de distintos tipos, dependiendo del modo en el que eliminan los cationes y los aniones: resinas catiónicas de ácido fuerte (intercambian sodios o protones), catiónicas de ácido débil (usando bicarbonatos), aniónicas de base fuerte (para eliminar carbonatos y silicatos) y aniónicas de base débil (eliminan los aniones de ácidos fuertes) [60]. Una vez que dichas resinas no son capaces de intercambiar iones, se ha de reestablecer su capacidad de intercambio original mediante una solución regenerante.

Para lograr la desorción de fosfatos se pueden dar dos alternativas: añadir una base (generalmente hidróxido de sodio) o, por otro lado, utilizar las resinas sintéticas o intercambiadores poliméricos aniónicos. Estas resinas sintéticas pueden ser utilizadas tanto en procesos de columna como en procesos de tipo Batch (procesos de lotes de producción). Lo ideal es que las resinas estén basificadas, que tengan una capacidad de adsorción aproximada de 4,95-1,39 mmol/g y que presenten menos competición entre los aniones [61]. En los procesos de columnas es habitual utilizar el ácido clorhídrico (HCl) para llevar a cabo la desorción. También se pueden eliminar los nitratos usando resinas aniónicas fuertes de cloro, particularmente las basadas en cloruro de sodio (NaCl).

Hoy en día, el uso de los medicamentos cada vez es mayor y tiene graves repercusiones en el medio ambiente. Ante este problema, las resinas son capaces de adsorber estos fármacos del agua, purificándola y desechándolos para que no tengan ningún efecto nocivo sobre el medio ambiente [59].

Otra importante aplicación de estas resinas es la nanofiltración. Este proceso tiene como objetivo el ablandamiento del agua, es decir, la reducción de dureza [59] (reducción de la concentración de calcio y magnesio para evitar taponamientos de tuberías en instalaciones y equipos). La separación se realiza gracias a unas membranas y atendiendo a las condiciones de presión y tamaño molecular. La nanofiltración es capaz de retener partículas de tamaño extremadamente reducido, por lo que se casi se podría decir es que es capaz de separar la totalidad de partículas (las de bajo peso molecular suelen quedar retenidas en la membrana de separación).



**Figura 2-10 Resinas de intercambio iónico [62].**

Carbón activo: es el sistema de depuración de aguas residuales más antiguo desde las destiladoras solares (papiros griegos del 1550 a.C. reflejan sus aplicaciones médicas [63]) y el adsorbente más utilizado actualmente, por su capacidad de atrapar compuestos orgánicos presentes en los gases o líquidos (Figura 2-11). El carbón activo se prepara para la carbonización y activación de los materiales orgánicos (sobre todo de origen vegetal, turbas, lignitos y hullas) para obtener un alto grado de porosidad y una óptima superficie intraparticular. Sus áreas superficiales son muy variadas, dándose unos valores de 300 hasta 1200 m<sup>2</sup>/g y con unos diámetros de poro de 10 a 60 ángstroms. La estructura porosa favorece la capacidad adsorbente, así como lo hace la interacción con adsorbatos y las reacciones químicas de su superficie en los centros activos.

En cuanto a la estructura porosa que presenta el carbón activo, se han propuesto dos tipos de estructuras mediante la difracción de rayos X. El primer tipo está formado por microcristalitas que son semejantes al grafito de capas paralelas de átomos de carbono ordenados hexagonalmente. El segundo tipo, sin embargo, es un retículo tridimensional de hexágonos de carbono desordenados. Según el tamaño de éstos, podemos distinguir 3 tipos diferentes [11]:

- Microporos: tamaños menores que 2 nm. La adsorción ocurre en ellos en mayor medida.
- Mesoporos: tamaños comprendidos entre 2-50 nm.
- Macroporos: mayores que 50 nm. Sirven de transporte del adsorbato hasta los microporos.

El proceso de columna es el más utilizado con el carbón activo: con la temperatura adecuada, el agua es bombeada a través de una columna que contiene carbón activo, para luego ser expulsada por el sistema de drenaje [64]. El agua es bombeada a través de la columna constantemente mientras que el carbón activo ejerce su función: las moléculas de fosfatos quedan atrapadas en el carbón activo. Al ser un proceso continuo, los filtros de carbón activo llegarán al punto en el que no puedan retener más fosfatos y será necesario su reposición, eliminando las concentraciones de fosfato correspondiente. Al ser un sistema tan eficaz y de sencillo uso, son muchas las industrias que utilizan este método para la depuración de sus aguas residuales. Se distinguen 3 partes del proceso [64]:

- Macro-transporte: el movimiento de contaminantes a través del sistema de macroporos.
- Micro-transporte: movimiento de contaminantes a través de los mesoporos y microporos del carbón activo.
- Sorción: se denomina así a la unión física de las moléculas de fosfatos y otros agentes tóxicos a la superficie del carbón activo (en mesoporos y microporos, principalmente)

Hay variables que definen la eficacia del carbón activo: temperatura, concentración de contaminantes en el agua y la polaridad de la sustancia. Mientras que una sustancia polar presenta mayor

dificultad de reducción o eliminación, las polares se eliminan al 100% mediante el uso del carbón activo [64].

También es usado para degradar los compuestos farmacéuticos: agrupados en compuestos que se eliminan únicamente en presencia del carbón activo, compuestos que se eliminan por encima del 90% y no mejoran con la presencia del carbón activo (por ejemplo, el ibuprofeno) y compuestos lipofílicos de baja afinidad por el adsorbente y biodegradabilidad intermedia [65]. En el caso del ibuprofeno, el principal mecanismo de eliminación es la biodegradación y no la adsorción [65]. También es usado para eliminar cloro y sus subproductos, pesticidas, herbicidas, nitratos, sulfatos, litio, microplásticos...etc.

En 1872 se comenzó a dar un mayor uso al carbón activo, utilizado por aquel entonces para evitar la inhalación de mercurio en la industria química. El hombre más influyente en la historia del carbón activo fue R. von Ostrejko quien, en 1901, patentó dos métodos diferentes para su producción [63]. Más tarde, con la llegada de la Primera Guerra Mundial, el carbón activo fue utilizado para las máscaras de gas; supuso un aumento en las investigaciones de carbón activo, las cuales desembocaron en el estudio del uso del carbón activo para la potabilización y depuración del agua, y todas las aplicaciones derivadas que conllevan.

De sus aplicaciones cuando está líquido se pueden destacar la potabilización del agua, la deodorización y purificación del aire, mientras que en estado gaseoso puede almacenar y separar gases, proteger ante la radiación...etc.



Figura 2-11 Carbón activo [66].

*Alúmina activada:* este adsorbente es una forma de dióxido de aluminio altamente poroso que crea enlace con líquidos y gases sin cambios físicos. Es capaz de adsorber sustancias tales como flúor, fósforo, cobre, plomo y arsénico [58]. Por ello, es utilizado para el tratamiento de aguas residuales, de catalizador para la refinación e incluso como agente desecante. Tiene una gran superficie, que varía entre los 200 y 500 m<sup>2</sup>/g, y un diámetro de poro de 20 a 140 ángstroms. Además, tiene unas buenas características para funcionar como filtro retenedor de compuestos afines en agua potable. Es muy común su uso en la depuración del agua porque es capacidad de retener moléculas como fósforo, plomo, cobre o zinc, que permanecerán adheridas a la alúmina sin riesgo a que se desprendan otra vez al líquido contaminado. Otros de sus usos son: sistema de secado de aire, control de humedades, secado neumático, control de humedad en la actividad industrial...etc.

*Zeolitas:* son minerales aluminosilicatos microporosos, formando una red cristalina que tiene los poros estrictamente uniformes [67]. Son utilizadas en sistemas de poliuretano de 2 componentes; el aditivo absorbe las impurezas de la fabricación de plásticos. Al contrario que el resto de adsorbentes,

éstas tienen los poros de igual tamaño en vez de tener diámetros de poro de diferentes magnitudes. Estos tamaños uniformes varían desde el 3 a los 10 ángstroms. Son utilizadas para el secado, sobre todo cuando se necesita una absorción selectiva de moléculas pequeñas y polares. Son aptas también para la separación de hidrocarburos y mezclas (Figura 2-12).



Figura 2-12 Zeolita [68].

### 2.3.6 Arcillas sintéticas.

Antes de comenzar a hablar de arcillas se ha de definir el término arcilla y tener una visión general de su estructura. El concepto de arcilla resulta ser un término general para denominar a los minerales de la propia arcilla. Éstos últimos son de gran importancia por su abundancia en el medio ambiente, así como por su gran versatilidad e inocuidad para éste.

La mayoría de estos minerales son silicatos hidratados pertenecientes a los filosilicatos. Dentro de este grupo de silicatos, los llamados de tipo laminar son los más abundantes. En cuanto a la estructura, se sabe que deriva de las unidades tetraédricas formadas por silicio y las octaédricas de aluminio o magnesio [69]. La estructura global del mineral se obtiene gracias al apilamiento de las capas bidimensionales de octaédricos que se condensan con las bidimensionales de las unidades tetraédricas (Figura 2-13).

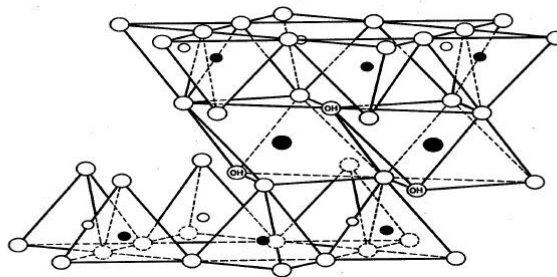


Figura 2-13 Estructura de los filosilicatos [70].

Entre las posibles estructuras que se pueden dar en los filosilicatos, diferenciamos entre dos básicas:

#### Minerales tipo 1:1

Las láminas, formadas por condensación de las capas tetraédricas de silicio (que se encuentran condensadas a su vez a capas octaédricas de aluminio), se unen entre sí gracias a la acción de puentes de hidrógeno de capas adyacentes [70].

### Minerales tipo 2:1 (esmectitas)

Sus estructuras se componen de dos capas de silicio condensadas a una capa de octaedros, una a cada lado de ésta. La unión entre las láminas se efectúa mediante las fuerzas de Van der Waals entre los átomos de oxígenos de las capas adyacentes. Las capas pueden ser neutras, en cuanto a carga eléctrica se refiere, pero no es su única posibilidad; la mayoría de casos presentan una carga eléctrica negativa [70]. El factor determinante para la carga eléctrica son las sustituciones isomorfas de cationes de las capas tetraédricas por cationes de tamaño similar y carga inferior. Estas sustituciones también pueden darse en las capas octaédricas.

Las sustituciones isomorfas son más numerosas y variadas en los minerales tipo 2:1, los cuales se pueden clasificar por la carga negativa permanente de las láminas. Dicha negatividad se compensa con cationes inorgánicos hidratados que se sitúan entre las láminas y los bordes.

Las esmectitas, nombre que reciben los minerales 2:1, son las que mayor capacidad de intercambio catiónico y expansibilidad de sus láminas (por la hidratación de cationes) poseen. Sus espacios interlaminares son ocupados por los cationes hidratados responsables de la variación de la distancia entre las láminas. Dicha separación de lámina es muy importante ya que de ella depende la capacidad adsorbente de los minerales, aumentando la superficie de adsorción disponible.

Cada grupo de minerales 2:1 se subdivide en los dioctaédricos y trioctaédricos.

Las arcillas constituyen una buena opción para actuar como purificadores de las aguas contaminadas de origen agrícola e industrial [69]. Los filosilicatos presentan buenas propiedades adsorbentes gracias a sus superficies internas accesibles y expandibles. Sus estructuras de carga eléctrica negativa sufren la compensación de carga por los cationes interlaminares, otorgando así una gran variedad de sitios de adsorción. Dentro de ellas, podemos encontrar los siguientes grupos:

- Cationes de cambio hidratados en la interlamina y en los bordes del mineral.
- Grupos silanoles y aluminoles de los bordes de ruptura.
- Grupos siloxano laminares de los planos basales.

El pH es determinante para los principales mecanismos de adsorción de metales pesados en los minerales. Cuando el valor del pH es bajo predomina el intercambio catiónico, mientras que cuando es alto se suele dar la retención metálica.

Podemos asegurar que las funciones principales de las arcillas, en términos generales, son las siguientes [69]:

1. Filtros para la depuración de las aguas: para solucionar el problema de la contaminación de los ecosistemas acuáticos.

2. Soportes en formulaciones de liberación controlada de plaguicidas: se han sintetizado formulaciones de liberación lenta para los plaguicidas solubles y pérdidas de transporte. En estas formulaciones, la mayor parte del ingrediente activo del plaguicida se encuentra adsorbido sobre una arcilla que lo va liberando lentamente. El uso de dichas formulaciones favorece la reducción de pérdidas de plaguicida por transporte, de cantidad de producto, menor energía requerida y menos mano de obra y mantenimiento.

3. Barreras inmovilizantes de plaguicidas: Las barreras arcillosas modificadas con octadeciltrimetilamonio (ODTMA) reducen la lixiviación e incluso la inmovilización de ciertos plaguicidas.

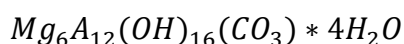
### 2.3.7 Hidróxidos dobles laminares o Hidrotalcitas.

Las arcillas aniónicas tienen estructuras hexagonales u octaédricas. A su vez, las láminas de cationes metálicos eléctricamente positivas tienen unas superficies ocupadas por hidroxilos, aniones y moléculas de agua. De entre todos los minerales englobados en este grupo, las hidrotalcitas son las más representativas, en las que el anión carbonato es el predominante. Las hidrotalcitas son los hidroxicarbonato de magnesio (Mg) y aluminio (Al) descubiertos en Suecia en el año 1842 [55].

Los hidróxidos dobles laminares (HDLs), usados para la depuración de aguas, comparten numerosas semejanzas en cuanto a estructura, propiedades y características, composición...etc. con los minerales hidrotalcita, por los que se les conoce comúnmente como materiales tipo hidrotalcita (HT) o por arcillas aniónicas o sintéticas, debido a las propiedades comunes con las arcillas catiónicas [69]. Los HDLs tienen gran capacidad de adsorción, estabilidad térmica y química, síntesis simple y económica, funcionalización óptima y buena compatibilidad.

Todas estas propiedades les hacen ser la base de un amplio abanico de aplicaciones en la depuración de las aguas residuales.

La hidrotalcita es un compuesto mineral que, desde su descubrimiento en 1842 en Suecia, ha sido objeto de numerosos estudios e investigaciones. La primera fórmula de la hidrotalcita fue planteada bajo el supuesto de que los compuestos imprescindibles para la formación de ésta eran los carbonatos.



**Ecuación 2-8 Fórmula de hidrotalcita por E. Manasse [11]**

Ante el supuesto de que la estructura estaba conformada por las capas de hidróxido de metales intercalados (1935), en 1968 se demostró que los cationes estaban en la misma capa y los iones carbonato y el agua en la zona interlaminares [11].

#### 2.3.7.1 Estructura.

Los hidróxidos dobles laminares se caracterizan por tener estructura cristalina variable en función de la proporción de metales di y trivalentes. En esta variación también entra en juego el anión interlaminares que realice la síntesis (Figura 2-14).

Para la síntesis de estos compuestos es necesario tener la proporción más adecuada de éstos, ya que proporciones mayores podrían generar un hidróxido del catión trivalente y con relaciones menores se obtiene hidróxido de metal divalente. Es por ello, que la relación óptima entre  $M^{2+}/M^{3+}$  sea de 2:1 ó 4:1. También se ha de tener en cuenta el tamaño del radio de dichos cationes. Todos aquellos metales divalentes estables, excepto el cobre, forman HDLs con facilidad, mientras que solo los cationes trivalentes con radio mayor que 0,5 ángstroms pueden formar dichas estructuras.

La proporción tamaño/carga eléctrica es muy importante a la hora de definir las estructuras. Un anión grande y con baja carga es capaz de compensar homogéneamente las láminas cargadas positivamente.

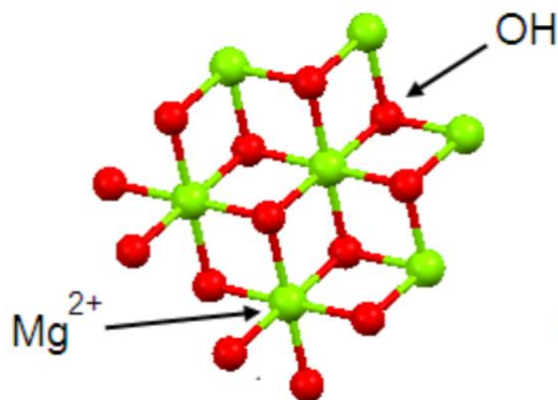


Figura 2-14 Esquema de la estructura de HDLs [69].

Desde la perspectiva de la química de materiales, las estructuras desarrolladas por los HDLs se deriva de la estructura del hidróxido de magnesio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) [69]. Ésta estructura se conoce comúnmente como brucita. En la estructura de tipo brucita los cationes  $\text{M}^{2+}$  se disponen sobre el plano hexagonal. Dichos cationes son coordinados en una estructura octaédrica, donde los octaedros comparten bordes y forman las láminas que darán lugar a la estructura laminar final. La formación de los HDLs son resultado de la sustitución de parte de los cationes  $\text{M}^{2+}$  por un catión  $\text{M}^{3+}$ , generando así la carga positiva que es compensada con la presencia de los aniones interlaminares.

La hidrotalcita cuenta con una estructura formada por los cationes aluminio y magnesio, y resulta de las variaciones de la brucita: los cationes  $\text{Mg}^{2+}$  son sustituidos por los cationes  $\text{Al}^{3+}$ , siendo el anión carbonato el generador de la neutralidad eléctrica (Figura 2-15).

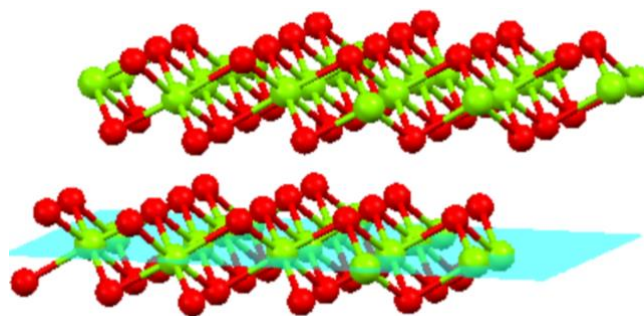


Figura 2-15 Esquema de estructuras de HDLs [69].

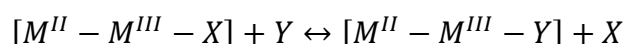
### 2.3.7.2 Preparación de HDLs.

Como ya sabemos, la estructura y composición de la hidrotalcita depende de muchas variables; algunas las podemos encontrar en la naturaleza y otras pueden ser fácilmente sintetizadas en el laboratorio para aplicaciones industriales económicamente. Con estas síntesis de laboratorio podemos obtener fases puras de dichas arcillas aniónicas, que podrán servir de base para estudios sobre su composición, estructura, comportamiento...etc. Para la obtención de éstas, tenemos 3 métodos:

1. Método directo mediante precipitación a baja o alta sobresaturación: en los primeros ensayos con estos compuestos, se hacían reaccionar disoluciones muy diluidas de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  con disoluciones básicas. Variando las proporciones de los cationes y del anión interlaminares se pueden preparar gran

variedad de materiales, conociéndose este proceso como “coprecipitación” o síntesis directa [55]. Tras numerosos ensayos, se determina este proceso como la adición de las disoluciones que contienen cationes metálicos a otra que contiene el anión interlamina. La regularización del pH y la agitación continua son los factores determinantes para el desarrollo de este método [11]. Este método ha sido ampliado para la preparación de arcillas aniónicas con el carbonato como anión interlamina, tomando las precauciones de trabajar en atmósfera de nitrógeno y utilizar agua descarbonatada para las disoluciones.

2. Método de intercambio iónico: la estructura de la hidrotalcita es favorable para la difusión de los aniones, por lo que se dan buenas condiciones para el intercambio iónico inorgánico. De este modo, se han conseguido obtener nuevas fases de hidrotalcita. La reacción general se describe como sigue:



**Ecuación 2-9 Reacción de intercambio iónico para obtener hidrotalcita [55].**

Este proceso consiste en el intercambio del anión del HDL por otro anión. El que se pretende añadir a la estructura debe estar en exceso en una disolución que se pondrá en contacto con el HDL precursor. La condición de atmósfera inerte se hace necesaria para el desarrollo de este proceso [11].

3. Método de efecto memoria a través de la rehidratación del compuesto (método de reconstrucción): una de las principales propiedades de los HDL es el efecto memoria: los óxidos que se forman cuando se calcina el HDL se rehidratan mediante una disolución amónica, recuperando así la estructura laminar [55]. Este proceso es muy útil para la incorporación de aniones a la interlamina. Mediante agitación de una suspensión del sólido mixto con una disolución acuosa del anión se consigue obtener HDL de iones complejos.

### 2.3.7.3 Propiedades de los HDLs.

Las características de los hidróxidos dobles laminares hacen que éstos sean utilizados en numerosas aplicaciones de naturaleza industrial.

1. Estabilidad química: se mide en la solubilidad en agua y es de gran importancia para muchas aplicaciones de los HDLs. La estabilidad se incrementa en el orden de  $Mg^{2+} < Mn^{2+} < Co^{2+} = Ni^{2+} < Zn^{2+}$  para cationes divalentes y  $Al^{3+} < Fe^{3+}$  para cationes trivalentes [69]. Por tanto, una solución acuosa de un HDL con magnesio resulta más alcalina que una solución de un HDL con zinc. Las soluciones acuosas saturadas de arcillas aniónicas de Mg/Al-Cl y Zn/Al-Cl poseen valores de pH de 8.91 y 6.97, respectivamente.
2. Alta superficie específica: dicha propiedad está relacionada con la porosidad que presenta el material. Cuanto más poroso sea, mayor será la superficie y mayor capacidad de adsorción.
3. Estabilidad térmica: la mayoría de HDL tienen un comportamiento similar cuando se someten a los tratamientos térmicos, independientemente de la composición de cada uno [11]. Cuando se realizan dichos tratamientos, la descomposición térmica se desarrolla en 3 etapas diferentes.
  - Deshidratación: es aquí donde se produce la eliminación del agua.
  - Descomposición química: se efectúa la pérdida de los hidroxilos y aniones interlaminares.
  - Cristalización: de los óxidos formados.
4. Capacidad de intercambio iónico: los aniones interlaminares se pueden intercambiar por otros aniones, ya que se encuentran unidos a la estructura por fuerzas electrostáticas débiles.
5. Efecto memoria: como ya hemos visto, los hidróxidos dobles laminares tienen la capacidad de regenerar su estructura en capas tras la descomposición térmica (con temperatura límite de 700 °C) Dicha regeneración tiene lugar al poner en contacto el compuesto calcinado con las disoluciones acuosas de sustancias aniónicas. [11].

6. Síntesis simple y barata.
7. Basicidad: las arcillas aniónicas tienen propiedades básicas; al calcinarse, se dehidroxilan y descarbonatan. El nivel de basicidad depende, básicamente, del anión interlamina.

### 2.3.8 Aplicaciones de las arcillas aniónicas.

A día de hoy, los HDLs son objetos de numerosos estudios para buscar su implementación en numerosos ámbitos de la industria. Suelen ser muy empleados en procesos catalíticos debido a su gran superficie, sus propiedades alcalinas y dispersión térmica estable y homogénea. Además, están siendo usados en los últimos años con gran frecuencia en los campos de la medicina (antiácidos) y en biología. Pueden ser añadidos incluso a los polímeros para retardar su ignición e incluso obtener materiales multifuncionales [11]. Otra área en la que también destacan es en la ambiental, eliminando organismos y carga biológica en la eutrofización de las aguas, eliminación de iones, metales pesados y pesticidas.

A continuación, se explicará la acción de dichas arcillas aniónicas en otras aplicaciones:

1. Catálisis: dentro de éste área, los HDLs pueden desempeñar la función de catalizadores, soportes catalíticos o precursores de óxidos catalizadores [69]. La selección de los metales que componen un HDL determinan el tipo de reacción que el compuesto puede catalizar. De este modo, un compuesto de Mg/Al con aniones nitrato es capaz de epoxidar el limoneno ( $C_{10}H_{16}$ ) en presencia de nitrilos. Hay incluso reacciones en las que el catalizador se activa con luz cuando contiene metales que, al estar dispersos en las láminas de Mg/Al, son capaces de catalizar la reacción de degradación de los compuestos orgánicos.

Los HDL de tipo Mg/Al también son de uso como soportes catalíticos, dispersando así las partículas nanométricas de platina o estaño para conseguir la deshidrogenación del etano. Cabe destacar, también, que se ha conseguido catalizar la hidroxilación de fenol con peróxido de hidrógeno gracias a HDLs que contienen Cu/Zn/Al.

2. Ambientales: como ya sabemos, los HDLs son ampliamente utilizados en tareas de depuración de aguas sintéticas de procedencia industrial, agrícolas o de uso humano. Una de las mayores aportaciones de las arcillas aniónicas a la depuración del medio ambiente, es la eliminación de bacterias, virus y carga biológica procedentes de la eutrofización que provocan los fosfatos y nitratos, metales pesados, pesticidas...etc. en el agua. En este ámbito, se aprovecha la afinidad de los HDLs para retener el ion carbonato, de modo que se usan como “secuestradores” de dióxido de carbono. Gracias a esto, se pudo mineralizar el  $CO_2$  en dichas matrices laminares para que, con el paso del tiempo, se realizasen ensayos sobre la regeneración de las láminas hidroxiladas y liberación de dióxido de carbono. Un adsorbente de  $CO_2$  basado en estos hidróxidos puede retener 3 moles de dióxido por kilogramo.

3. Medicina y biología: esta área, probablemente, sea el objeto principal de los estudios de HDLs recientes. Su importancia para la salud humana y para el mantenimiento del medio ambiente la hacen una de las áreas foco de la aplicación de los HDLs. Con la comprensión de la estructura de éstos, se comenzaron a utilizar como matrices hospederas de moléculas de actividad biológica [69]. También mejoran las disoluciones de los fármacos hidrofóbicos, los procesos de liberación controlada e incluso incrementan la estabilidad térmica y mecánica. En el campo farmacéutico, los HDLs tienen gran importancia por su capacidad de retener biomoléculas, fármacos en los huecos interlaminares, reducen el material genético...etc. En cuanto al campo de la biología, destacan por su buena biocompatibilidad, su nula actividad tóxica y la protección completa de los fármacos.

Hace unos años, se pretendió utilizar los HDLs como vectores no víricos para la transferencia de material genético, por su carácter aniónico. Sin embargo, esta aplicación ha estado muy limitada por la ineficiencia de los HDLs en la captación celular, liberación del endosoma y transporte nuclear. A raíz de esto, aumentaron los estudios sobre la capacidad de estos compuestos, llegando a la conclusión de que tienen buenas propiedades reservorias y de captación genética.

En el estudio de Choy et al [69], se logró intercalar ADN y más biomoléculas en HDLs contenedores de Mg/Al. Con ello, se comprobó que el material genético fue protegido contra los “peligros” a los que fue expuesto (ambientes ácidos, alcalinos, ataques enzimáticos...etc.). El material genético pudo ser recuperado con facilidad mediante la desintegración de láminas en condiciones ácidas. Los resultados que arrojó este estudio también demuestra la mejora de la eficiencia de captación celular en los mamíferos cuando se usan dichos sistemas.

4. *Materiales poliméricos*: es sabido que el hidróxido de magnesio es un agente que, añadido a los polímeros, retarda la ignición por su semejanza en estructura y composición química. Esta misma capacidad la tienen los HDLs. Se pueden mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros, aunque todo depende de la compatibilidad de los HDLs con la matriz polimérica (HDLs con cloruro se compatibilizan con el poliestireno). Para facilitar esta compatibilidad también se recurre a las moléculas orgánicas. La introducción de cadenas hidrofóbicas entre las láminas de un HDL permite la dispersión de cristallitos en el polímero. Los cationes que conforman a los HDL permanecen químicamente intactos en las láminas hidroxiladas, pero el metal ejerce también el efecto de compatibilidad con el polímero. El papel fundamental de los HDLs en los polímeros es el diseño de materiales con nuevas funciones, como la conducción por intercalado químico que mejora el potencial de las celdas solares basadas en estos materiales. Estos materiales novedosos se pueden obtener también mediante colorantes en el espacio interlamilar, haciéndolos en una matriz polimérica. Con esto se consigue la dispersión del colorante y que se pueda regular la tonalidad del producto. Además, la matriz polimérica queda protegida de cualquier tipo de degradación gracias a la capacidad del colorante de “atrapar” la radiación ultravioleta. Cuando se produce este fenómeno, las láminas del HDL retardan la temperatura de combustión, duplicando así el módulo de elasticidad y aumentando la resistencia a la tracción.

También hemos de resaltar la capacidad de favorecer la síntesis de otros productos. Un ejemplo de ello es el depósito de un HDL sobre un sustrato de cuarzo con poliestireno sulfonato. El producto se calcina y genera óxidos transparentes y antirreflejante, agrupados en una sola película.

### 2.3.9 Experimento demostrativo de la Universidad de Salamanca.

Como hemos visto anteriormente, la tecnología actual aplicada a la depuración de aguas residuales no es capaz de eliminar por completo la totalidad de agentes contaminantes vertidos en ellas. Es por ello que la Universidad de Salamanca ideó en 2017 un sistema basado en la adsorción de contaminantes mediante el uso de arcillas, para así poder eliminar los contaminantes que no pueden ser eliminados anteriormente en las EDAR.

Ante la incertidumbre de cuáles son los límites en las concentraciones de los contaminantes emergentes para que resulten inofensivos al medio y sabiendo que las arcillas son inocuas, baratas y versátiles para la descontaminación de las aguas, la Universidad de Salamanca presentó un sistema de columnas de adsorción para las EDAR. Para ello, contaron con la participación de la famosa empresa de alimentación Gullón y el préstamo de su planta en Aguilar de Campoo (Palencia) para llevar a cabo dichos experimentos [70].

Un estudio de Marina Solange Lozano, dirigida por Carmen del Hoyo y Ebner Azuara (Universidad Veracruzana de México) sirvió de base a esta propuesta: se tuvo en cuenta adsorbentes (arcillosos como sepiolita y laminares como montmorillonita) para hacer frente a una serie de contaminantes, como la tartracina, amaranto y safranina. Mediante la calcinación y ultrasonidos se pueden mejorar las capacidades y características de estas arcillas.

Por tanto, la idea general del experimento es el poder aprovechar las arcillas adsorbentes para tratar de eliminar estos contaminantes emergentes que no han podido ser eliminados en las EDAR. De modo que, si estas columnas de adsorción se llegaran a implementar en las plantas depuradoras, se evitaría la

presencia de los contaminantes emergentes en las aguas públicas y así no suponer un peligro para la salud pública.

Antes de realizar el experimento, se hizo un estudio acerca del proceso contrario, la desorción; es importante saber si las arcillas no solo retienen, sino que también debemos comprobar si son capaces de adsorbiendo las cantidades de contaminantes necesarias con el paso continuo del agua o si los liberan de nuevo al agua. Tras los buenos resultados obtenidos en el laboratorio, se procedió a su análisis práctico en la EDAR de Aguilar de Campoo (empresa Gullón).

Estas columnas se instalaron al final de la línea de tratamiento de la EDAR, logrando reducir al máximo posible la presencia de los contaminantes emergentes de sus aguas residuales. El éxito fue tan rotundo que han solicitado una patente, con los ojos ya puestos en el desarrollo de diferentes proyectos; actualmente, en las bibliografías se mezclan adsorbentes orgánicos e inorgánicos. Lo que la USAL propone ahora es realizar columnas de adsorción de diferentes materiales, estudiando sus ritmos de adsorción para corroborar su correcto funcionamiento y eficacia, y así paliar el problema de contaminación emergente procedente de las industrias farmacéutica y agroalimentaria.

### *2.3.10 Experimento demostrativo de la Universidad de Vigo.*

De forma análoga, la Universidad de Vigo presentó en 2005 un experimento para la depuración de aguas residuales mediante el uso de arcillas especiales. Los directores de dicho estudio fueron L. Andrade, E. F. Covelo y F. A. Vega, del departamento de Biología y Ciencia de Suelo [71].

Para la realización de este estudio se utilizaron arcillas especiales del tipo bentonita alumínica, bentonita magnésica, sepiolita y paligorskita. Todas ellas fueron suministradas por Süd-Chemie (España) y extraídas de yacimientos de Yunkos y Pinto y Valdemoro (España).

A continuación, se tomaron tres tipos diferentes de aguas residuales procedentes de Ferrol, originadas en las distintas etapas de la producción industrial. Cada una de ellas fue muestreada al azar en diferentes días, generando una muestra compuesta cada una de ellas. Dichas muestras fueron introducidas en recipientes de 5 L, introduciéndolo a posteriori boca abajo en sentido contrario a la circulación del agua residual y dejando que se llenara. Cuando se procedió a su estudio, tras haber sido almacenadas a 4°C, se determinó las características de cada una: pH, turbidez, densidad, residuo seco, sólidos en suspensión y contenido de metales pesados.

Se hizo circular a cada una de las muestras a través de 10g de cada una de las arcillas, con un espesor de 3cm, durante un período de 3 h.

Se obtuvieron los siguientes resultados generales:

- Los análisis de las diferentes aguas contaminadas muestran que todas tienen altas concentraciones de Mn y Fe y metales de gran toxicidad para aguas, suelos y sedimentos que pueden prevalecer muchos años.
- La sepiolita y bentonita alumínica tienen un 76 y 69.5% de esmectita, respectivamente.
- La paligorskita, en cambio, posee el 80% de paligorskita.
- El contenido de metales pesados difiere mucho de una arcilla a otra, lo que puede influir en la adsorción de los presentes en aguas y competencia entre cationes para ocupar los lugares de adsorción.
- Cada una de las arcillas elimina en mayor o menor medida las concentraciones de metales como el cobre, cadmio, cromo, níquel, plomo...etc. atendiendo al tipo de agua residual sobre la que esté actuando. De este modo, para la primera muestra, la bentonita es la arcilla más adecuada para eliminar el cromo, mientras que en la tercera lo es la sepiolita.

Con el análisis en profundidad de estos resultados generales y otros más específicos, se pudo llegar a la conclusión que la sepiolita y bentonita magnésica son capaces de reducir la concentración de metales

pesados. Asimismo, también se pudo asegurar que la adsorción de los cationes metálicos depende del pH de las aguas, los metales presentes y sólidos en suspensión.

## 3 DESARROLLO DEL TFG

Este trabajo de fin de grado tiene como objetivo la preparación, obtención y estudio de arcillas sintéticas para el tratamiento de aguas contaminadas, reduciendo así las concentraciones de fosfatos e ibuprofeno en ella y estar en condiciones idóneas para su reutilización en un amplio abanico de aplicaciones. Dentro de las diversas opciones para lograr la depuración de dichas aguas, en este trabajo se realizará un experimento con hidrotalcitas para comprobar su eficacia con contaminantes como el fosfato y el ibuprofeno. Para ello, se prepararán dos hidrotalcitas (una obtenida por secado y otra por calcinación) para comprobar la eficacia de cada una y así poder compararlas.

### 3.1 Metodología.

En este apartado se muestran los diferentes procesos llevados a cabo para el cálculo y preparación de las disoluciones de ion fosfato e ibuprofeno, así como el cálculo y la preparación de los sólidos descontaminantes (hidrotalcitas) resultantes para la reducción de las cantidades de fosfato e ibuprofeno presentes en el agua. También se incluirá un estudio termogravimétrico (TG) de las muestras de hidrotalcita obtenidas, mediante el equipo TG correspondiente. Por último, se presentará un ensayo que pretende extraer el fosfato adsorbido por uno de los sólidos obtenidos (hidrotalcita calcinada) mediante un experimento que dividiremos en dos partes: proceso de adsorción y el ensayo de desorción.

#### 3.1.1 Preparación de disoluciones.

Los materiales utilizados en esta fase inicial fueron el hidróxido de sodio (NaOH), nitrato de magnesio ( $Mg(NO_3)_2$ ), nitrato de aluminio ( $Al(NO_3)_3$ ), balanza, vasos de precipitados, espátulas y vidrios de reloj.

El primer objetivo es conseguir una disolución en la que los cationes metálicos estén en una concentración de 0,7 moles por litro y en la que los dos cationes se encontrarán en una relación 3:1, debido a la estequiometría del compuesto interlamilar. En primer lugar, se realizan los cálculos necesarios para la preparación de la disolución que va a contener los cationes metálicos, quedando los cálculos como:

$$0,7 \frac{mol}{L} * 100 mL = 0,07 \text{ moles totales}$$

*Respetando la proporción 3:1 → 0,0525 moles  $Mg(NO_3)_2$  y 0,0175 moles  $Al(NO_3)_3$*

A continuación, se calcularon los pesos de cada compuesto necesarios para la obtención de las disoluciones correspondientes, atendiendo a sus pesos moleculares.

$$0,0525 \text{ moles } Mg(NO_3)_2 * \frac{148,3 \text{ g}}{\text{mol } Mg(NO_3)_2} = 7,785 \text{ gramos } Mg(NO_3)_2$$

$$0,0175 \text{ moles } Al(NO_3)_3 * \frac{212,996 \text{ g}}{\text{mol } Al(NO_3)_3} = 3,727 \text{ gramos } Al(NO_3)_3$$

Los 0,0525 moles de  $Mg(NO_3)_2$  se corresponden con 7,785 g de dicho compuesto, a los que son añadidos los 100 mL de agua destilada para obtener la disolución deseada. Del mismo modo, para el caso de los 0,0175 moles de  $Al(NO_3)_3$  se mezclan los 3,727 g con los 100 mL de agua destilada para conseguir la segunda disolución de cationes metálicos.

A continuación, se introdujeron las cantidades calculadas de cada compuesto en los vasos de precipitado, agitando hasta obtener las disoluciones deseadas en el estado óptimo.

Para la formación de la estructura tridimensional correspondiente, al hidróxido doble laminar es necesario añadirle una fuente de hidróxido, que se hará en forma de NaOH. Se añade una concentración en exceso para que no limite la formación del producto. Así, se preparó una disolución 1,75 M de hidróxido de sodio (NaOH), en un volumen de 100 mL, con el fin de ajustar el pH a 10. Por tanto, se realizaron los siguientes cálculos para determinar la cantidad de hidróxido de sodio necesaria para la disolución:

$$1,75 \frac{\text{mol NaOH}}{L} * 100\text{mL} = 0,175 \text{ moles NaOH}$$

$$0,175 \text{ moles NaOH} * 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 7 \text{ g NaOH}$$

La disolución se colocó sobre el agitador magnético durante 10 minutos para conseguir las propiedades idóneas para su posterior utilización.

### 3.1.2 Preparación de la hidrotalcita.

Para esta fase precisamos del uso de 2 buretas, 2 pinzas metálicas, vasos de precipitados, 2 embudos para recarga de las buretas, agua destilada, pHmetro, agitador magnético, barra agitadora, vidrios de reloj, papel parafilm, estufa, tira indicadora de pH, mortero y un equipo de filtración (el matraz kitasato, embudo Büchner, una trompa de vacío y filtro).

Para la formación de la estructura tridimensional es necesario realizar un goteo de los cationes de forma lenta, controlando a su vez la velocidad de agitación y el pH de la disolución. Las disoluciones de cationes metálicos se cargaron en dos buretas de calibre pequeño, para mejorar así la precisión en el goteo. La velocidad de goteo que se ha utilizado para la realización de dicho ensayo fue de 1 mL/min, aproximadamente, para lo cual se realizaron ensayos de calibración de goteo previamente. Se mantuvo el goteo en las disoluciones hasta consumir los 100 mL preparados de cada disolución, recargándose las buretas a medida que se vaciaban.

En la parte inferior se colocó un vaso con hidróxido de sodio (NaOH) y el medidor de pH (modelo EdgePH, de la empresa HANNA, Figura 3-2) introducido en su interior, para controlar el valor de éste hasta llegar a la medida deseada. Las buretas se aseguraron a un soporte mediante pinzas para asegurar la estabilidad del sistema, tal y como se puede ver en Figura 3-1:



**Figura 3-1 Montaje de las buretas y vaso para la preparación de la disolución.**

La disolución de hidróxido de sodio se colocó sobre un agitador magnético con una velocidad de agitación determinada (aproximadamente 550 rpm), con una barra magnética en su interior: de esta manera se consigue la buena disolución (sin que se salpiquen las paredes), a medida que se dejan caer las gotas de las disoluciones de cationes metálicos en el vaso. Una vez que se han consumido totalmente las disoluciones de cationes metálicos, se deja la disolución en agitación durante un tiempo de 4 horas.



**Figura 3-2 pHmetro EdgePH (HANNA).**

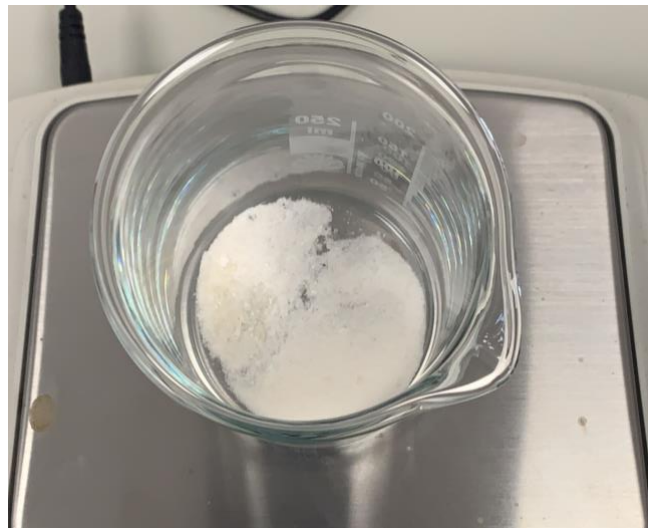
Una vez finalizado el tiempo de agitación, se dejaron 18 horas de reposo, cubriendo la disolución resultante con parafilm para su buena conservación, evitando de esta manera su posible contaminación.

Habiendo estado en reposo unas 24 horas, se filtró el sólido con el equipo de filtración kitasato (Figura 3-3). El sólido se lava con agua destilada hasta que las aguas de lavado tengan un pH igual a 9, eliminando en este proceso el exceso de iones hidroxilo de la hidrotalcita.



**Figura 3-3 Embudo Büchner//Sistema kitasato.**

Para obtener el producto seco se utilizó una estufa a 100°C durante un tiempo de 24 horas. A continuación, se procedió a su homogeneización con ayuda de un mortero de laboratorio. Finalmente, se obtuvieron 2,33 gramos de la hidrotalcita buscada (Figura 3-4).



**Figura 3-4 Sólido obtenido.**

Debido al escaso sólido obtenido con la primera filtración, se procedió a una nueva obtención del sólido; esta vez, se utilizó el doble de cantidades y volúmenes (tanto de compuestos como de agua destilada) pero respetando siempre la relación de proporción entre ellos. Al finalizar la repetición de este proceso, se obtuvo un sólido de un peso de 4,70 gramos.

### 3.1.3 Preparación de la hidrotalcita calcinada.

Por otro lado, también se preparó un sólido de las mismas características que este último (doble de cantidad de compuestos y de volúmenes) al que se añadió una etapa final. La diferencia de este nuevo sólido es que en vez de secarse utilizando la estufa, se sometió a una calcinación en una mufla durante 2 horas a 600°C (Figura 3-5). De este proceso se obtuvieron un total de 1,34 gramos de sólido.

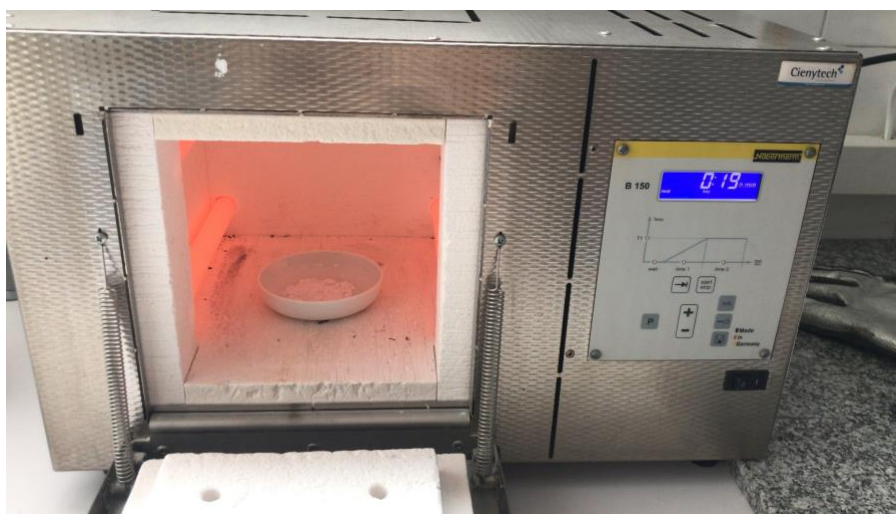


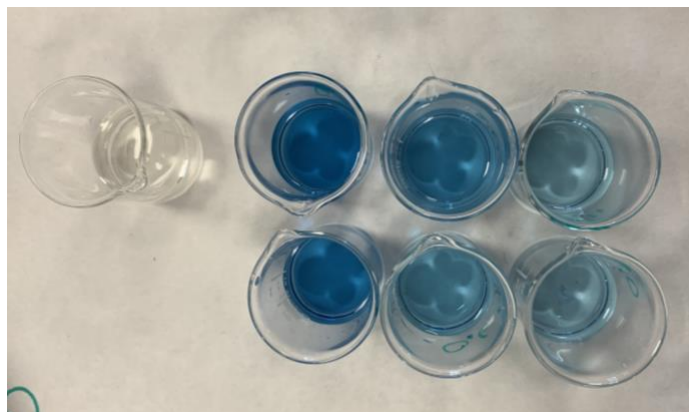
Figura 3-5 Sólido calcinado en la mufla.

### 3.1.4 Disoluciones previas de ion fosfato.

En primer lugar, es necesario obtener la recta de calibrado utilizando un espectrofotómetro (modelo UV/VIS Spectrometer Lambda XLS, de la empresa PerkinElmer, Figura 3-7). Para conseguir dicha recta, se procedió a preparar las disoluciones del modo que se describe a continuación:

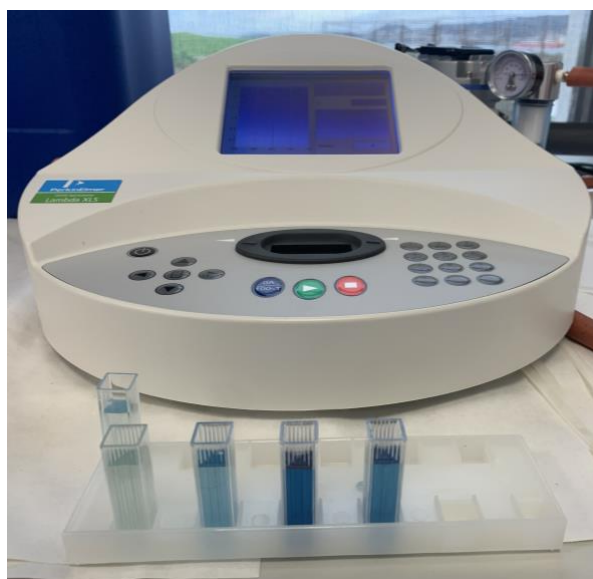
Primeramente, se preparó un litro de disolución patrón de ion fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), cuya concentración es de 50 mg/L. A continuación, se dispuso de 7 tubos de muestras con 15 mL de agua destilada en cada uno de ellos.

Una vez se tuvieron preparados los 15 mL de agua destilada en cada tubo, se añadieron a 6 vasos los siguientes volúmenes: 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 y 1.2 mL de disolución de ion fosfato. El vaso restante permaneció intacto con los 15 mL de agua destilada para utilizarlo como blanco del experimento.



**Figura 3-6 Disoluciones ion fosfato.**

A continuación, se añadió 1 mL de reactivo A (25 g de molibdato amónico + 280 mL de ácido sulfúrico concentrado en 1 L de agua), agitando cuando ya está añadido este primer reactivo. Una vez realizado este paso, se añadieron 6 gotas de reactivo B (2,5 g de cloruro de estaño (II) dihidratado en 100 mL de glicerina) y se agitó de nuevo (Figura 3-6). Todo este proceso se realizó en todos y cada uno de los 7 vasos (incluyendo el de la muestra blanco). Una vez finalizada dicha operación y tras haber dejado reposar las muestras durante un tiempo de 10 minutos, se vertieron dichos volúmenes en las celdas para el espectrofotómetro.



**Figura 3-7 Celdas listas para ser introducidas en el espectrofotómetro.**

Las medidas se realizaron ajustando el valor de la longitud de onda a 690 nm y ajustando la línea de base con el blanco preparado anteriormente, que contiene agua destilada junto con los reactivos A y B. Con esta configuración, se introduce cada celda en el dispositivo y se obtiene sus valores de absorbancia. Con ayuda del Excel, se obtuvo la recta de calibrado a partir de los datos obtenidos (se mostrará en el siguiente apartado del presente trabajo).

### 3.1.5 Disoluciones de ibuprofeno y de ion fosfato.

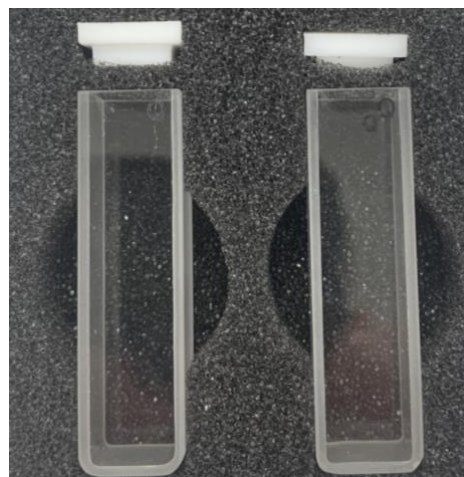
En primer lugar, se prepararon las disoluciones de ibuprofeno correspondientes. Para comprobar la capacidad depuradora de las hidrotalcitas durante este trabajo experimental, se prepararon 4 disoluciones de ibuprofeno, de entre 2,5 hasta los 20 mg/L, como se detalla a continuación (Figura 3-8):

1. 750 mL de disolución de ibuprofeno con una concentración de 20 mg/L.
2. 100 mL de disolución de concentración 10 mg/L (a partir de la dilución de 50 mL de la anterior disolución añadidos a 50 mL de agua destilada).
3. 100 mL de disolución de concentración 5 mg/L (usando 50 mL de la disolución anterior con 50 mL de agua destilada).
4. 100 mL de disolución de ibuprofeno con una concentración de 2,5 mg/L (dilución de la disolución anterior y 50 mL de agua destilada).

Es importante destacar que las medidas que se realicen en el espectrofotómetro para las muestras de ibuprofeno deberán de realizarse en unas celdas de cuarzo especiales (Figura 3-9). La longitud de onda del espectrofotómetro deberá ajustarse a 220 nm, dado que se pudo comprobar mediante un ensayo experimental que este es el valor en el que el ibuprofeno alcanza su pico de variación. Por último, han de usarse unas jeringuillas con un filtro a la hora de extraer las muestras a las celdas (evitando así retirar parte del sólido del matraz que pueda alterar las mediciones).



**Figura 3-8 Disoluciones concentradas de ibuprofeno.**



**Figura 3-9 Celdas de cuarzo para el ibuprofeno.**

Una vez obtenido el sólido hidróxido doble laminar y obtenida también la recta de calibrado del fosfato, así como las disoluciones de ibuprofeno, se prepararon las disoluciones de fosfato necesarias para comprobar la eficacia de las hidrotalcitas. Se prepararon disoluciones de entre 2,5 y 20 mg/L a partir de la disolución inicial de 50 mg/L de ion fosfato, procediendo de igual manera que con el ibuprofeno:

1. 750 mL de una disolución de 20 mg/L de ion fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).
2. 100 mL de una disolución de 10 mg/L a partir de la dilución de la anterior disolución (50 mL de la anterior y 50 mL de agua destilada).
3. 100 mL de una disolución de 5 mg/L a partir de la dilución de la anterior disolución (50 mL de la anterior y 50 mL de agua destilada).
4. 100 mL de una disolución de 2.5 mg/L a partir de la dilución de la anterior disolución (50 mL de la anterior y 50 mL de agua destilada).

### 3.1.6 Experimentos de adsorción del fosfato e ibuprofeno con la hidrotalcita.

Este experimento comienza con la toma de medidas de las muestras de fosfato. Una vez preparadas las disoluciones, se tomaron 4 matraces de 25 mL de volumen cada uno. A todos de estos matraces les fueron añadidos 0,125 g de la hidrotalcita obtenida anteriormente (mediante el proceso de secado). Se introdujeron en el agitador orbital (modelo OVAN, de la empresa gallega Cienytech; ciencia y tecnología) y fueron sometidos a un proceso de agitación durante un tiempo de 42 minutos (Figura 3-10).



Figura 3-10 10 mL de cada disolución sometidas a 42 min de agitación.

Una vez finalizado este proceso, se extrajeron del agitador y se procedió a medir el fosfato en cada una de ellas utilizando el proceso específico para ello. De cada matraz fueron extraídos 15 mL de disolución, a los que posteriormente les fueron añadidos 1 mL de reactivo A y 6 gotas de reactivo B, seguido de un pequeño período de agitación. Transcurridos los 10 minutos de reposo, se hace uso del espectrofotómetro y se midió el valor de absorbancia de cada una de ellas, utilizando celdas de medición y longitud de onda de valor 690 nm. (Figura 3-11).



**Figura 3-11 Disoluciones de ion fosfato.**

Seguidamente, se procedió a la repetición del proceso, pero con una singularidad; en vez de usar la hidrotalcita obtenida inicialmente, se usó la hidrotalcita obtenida gracias al proceso de calcinación en la mufla. Se hizo uso del agitador orbital durante otros 42 minutos para mezclar bien los 25 mL de cada disolución concentrada con los 0,125 g de hidrotalcita calcinada. Una vez finalizado y habiendo aplicado las cantidades necesarias de reactivos, se procedió a la toma de nuevas medidas en el espectrofotómetro.

En lo que respecta al ibuprofeno, se deberá repetir el proceso descrito anteriormente sin añadir las cantidades de reactivos A y B: se mezclaron los 0,125 g de hidrotalcita inicial (obtenida por secado) con los 25 mL de cada disolución de concentración determinada. Tras haber sido sometidos a 42 minutos de agitación, se retiraron 15 mL de cada matraz a unos vasos de precipitado, utilizando las jeringuillas con filtro para evitar atrapar partículas en suspensión. A continuación, se hizo uso de las celdas de cuarzo y se procedió a tomar las primeras medidas de los valores de absorbancia de cada disolución, quedando éstas reflejadas en el siguiente apartado. Todas las medidas fueron tomadas con una configuración de longitud de onda de valor 220 nm.

Al finalizar esta primera fase, se volvió a repetir el proceso de nuevo, usando para ello la hidrotalcita calcinada en vez de la obtenida por secado. Se introdujeron los 0,125 g de hidrotalcita calcinada en 25 mL de cada disolución, agitándola durante 42 minutos y finalmente vertidas en las celdas de espectrofotómetro (utilizando los filtros nuevamente). Haciendo uso de este dispositivo se extrajeron los nuevos datos.

### *3.1.7 Estudio termogravimétrico.*

A parte de la preparación de las disoluciones y de la obtención del sólido para la reducción de las cantidades de fosfato e ibuprofeno presentes en el agua, se realizaron unos ensayos termogravimétricos para analizar el comportamiento de los sólidos obtenidos. Las muestras de hidrotalcita, tanto la obtenida por secado como la calcinada en la mufla, fueron sometidas a unos ensayos en el equipo de termogravimetría LabSys Evo, de la empresa SETARAM Instrumentation (Figura 3-12).

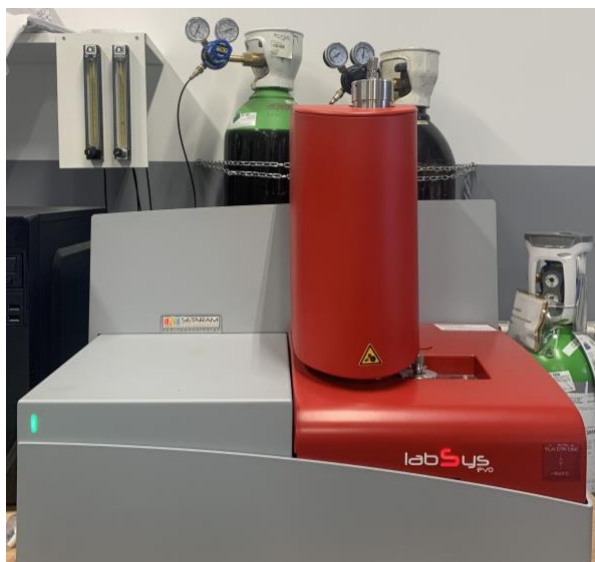


Figura 3-12 Máquina termogravimétrica LabSys Evo (SETARAM).

Para poder realizar satisfactoriamente el análisis de las muestras de sólido de hidrotalcita, se diseñó un plan de funcionamiento del dispositivo para la realización de las mediciones. Se definió un programa que, comenzando desde los 30°C, alcanzara una temperatura máxima de 600°C. Una vez que se alcanza esta temperatura, se mantiene el valor de ésta durante un total de 5 minutos, para luego descender con la misma velocidad hasta el valor de partida.

Otro parámetro fundamental del programa que definirá la rampa es el incremento de 10°C/min hasta alcanzar los 600°C, manteniendo este valor durante el enfriamiento hasta los 30°C. Es importante destacar que, tanto para el calentamiento inicial y enfriamiento final, se mantuvo el crisol de las muestras a una temperatura de 30°C durante 5 minutos.

La primera tarea que se tuvo que hacer es utilizar el programa de Program Experiments – Data Acquisition y hacer un primer análisis a nuestro blanco. En este caso, la muestra blanco consistirá simplemente en realizar un análisis al crisol sin hidrotalcita en su interior, sometiéndolo a todo el proceso diseñado. En primer lugar, se definieron los parámetros básicos de nuestro experimento.

En el apartado de *Experiment Properties*, tan solo se tuvo que introducir el nombre del proyecto y el material del crisol ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  100 $\mu\text{l}$ ); no fue necesario blanco previo, el apartado de masa quedó vacío debido a que no había hidrotalcita en su interior.



En el apartado de Procedure Properties se definieron las diferentes categorías de *experiment group*, *end mode*, *temperatura*, *carrier gas 1*, *carrier gas 2* y *TG range*, tal y como se muestra en la Figura 3-13.



**Selected Experiment**

Apparatus **Labsys Evo 1150 - TG-DSC 1200°C**

Experiment Properties




Name: Delgado blanco 24/02/2021 9:21:04 (3)      Comment

Blank:   

Macro:   

Mass:  mg

Molar Mass:  g/mol

Crucible: Al203 100 µl   




---




**Procedure**




Procedure Summary




Procedure Properties




**General**

Experiment Group: Blank   

End Mode: Stop   

Temperature: Sample and Furnace Temperatu   

Carrier Gas 1: N2   

Carrier Gas 2: Air   

**Measure Range**




TG range: Small   

Figura 3-13 Configuración de parámetros del programa.


A continuación, hay que establecer las rampas que definirán el proceso analítico de las muestras del crisol. Como ya se ha comentado, se comienza desde una estabilización a 30°C y se asciende hasta los 600°C. Una vez llegados a este punto y mantener la temperatura durante 5 minutos, se inicia el descenso de temperatura hasta los 30°C, donde se estabilizará. Todo el proceso tendrá una duración total de 128 minutos y deberá abrirse correctamente las llaves de los tanques de agua y de N<sub>2</sub> para un correcto análisis (Figura 3-14).

**Selected Zone**

Zone Properties

PIDU - Furnace Safety Temperature - Coefficients

Conditional End

Zone Duration: 7740 











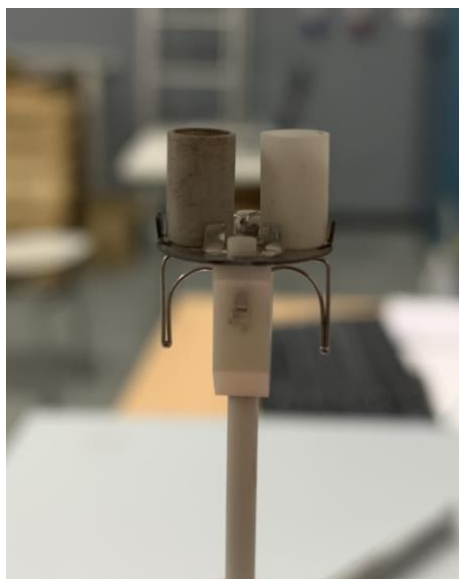
#		Initial T (°C)	Final T (°C)	S.r. (K/min)	Time (s)	Valves	TG Tare
1		30	30	0	300		<input type="checkbox"/>
2		30	600	10	3420		<input type="checkbox"/>
3		600	600	0	300		<input type="checkbox"/>
4		600	30	10	3420		<input type="checkbox"/>
5		30	30	0	300		<input type="checkbox"/>

Figura 3-14 Datos para definir la rampa de 10°C/min.

Transcurridos los 128 minutos, se ha de exportar el archivo creado con este primer programa y abrir el mismo con el siguiente programa, el Program Experiments - Processing. Una vez abierto este segundo programa, se debe abrir el archivo de blanco para ver los resultados del análisis, como se mostrará en el siguiente apartado del siguiente trabajo.

Cuando ya ha finalizado el análisis de la muestra blanco, hay que extraer el crisol de la máquina de termogravimetría y lavarlo. (Figura 3-15). Para poder volver a utilizarlo, requiere de un acondicionamiento previo, que se realiza introduciéndolo en la estufa a 70°C durante un tiempo de 5 minutos.



**Figura 3-15** Crisol utilizado para los análisis (blanco).

La primera muestra analizada fue la hidrotalcita obtenida mediante el secado. En primer lugar, se obtuvo el peso del crisol sin nada en su interior, dando un valor de 0,2086 g. A continuación, se le añadieron 10 mg de hidrotalcita seca, volviendo a pesarlo y obteniendo un valor de 0,2209 g. Con estos valores resultantes, se calculó que la diferencia de éstos es de 0,0123 g (dato que se introducirá posteriormente en los parámetros del nuevo análisis). De manera análoga a la muestra blanco, en primer lugar, se abrió un nuevo proyecto y se introdujeron los datos de nuevo, con la singularidad de que ya hay un blanco de referencia (el anteriormente analizado) y una masa dentro del crisol. De este modo, tenemos la siguiente configuración (Figura 3-16):

**Experiment Properties**

Name	<input type="text" value="Delgado muestra 1 24/02/2021 9:21:04 (3)"/>	Comment
Blank	<input type="text" value="Delgado blanco 24/02/2021 9:21:04"/>	<div style="border: 1px solid #ccc; height: 40px;"></div>
Macro	<input type="text"/>	
Mass	<input type="text" value="0,0123"/> mg	
Molar Mass	<input type="text" value="0"/> g/mol	
Crucible	<input type="text" value="Al203 100 µl"/>	

**Procedure**

Procedure Summary

Procedure Properties

General		Measure Range
Experiment Group	<input type="text" value="Test"/>	TG range <input type="text" value="Small"/>
End Mode	<input type="text" value="Stop"/>	
Temperature	<input type="text" value="Sample and Furnace Temperatu"/>	
Carrier Gas 1	<input type="text" value="N2"/>	
Carrier Gas 2	<input type="text" value="Air"/>	

**Figura 3-16** Configuración para la muestra de HDT seca.

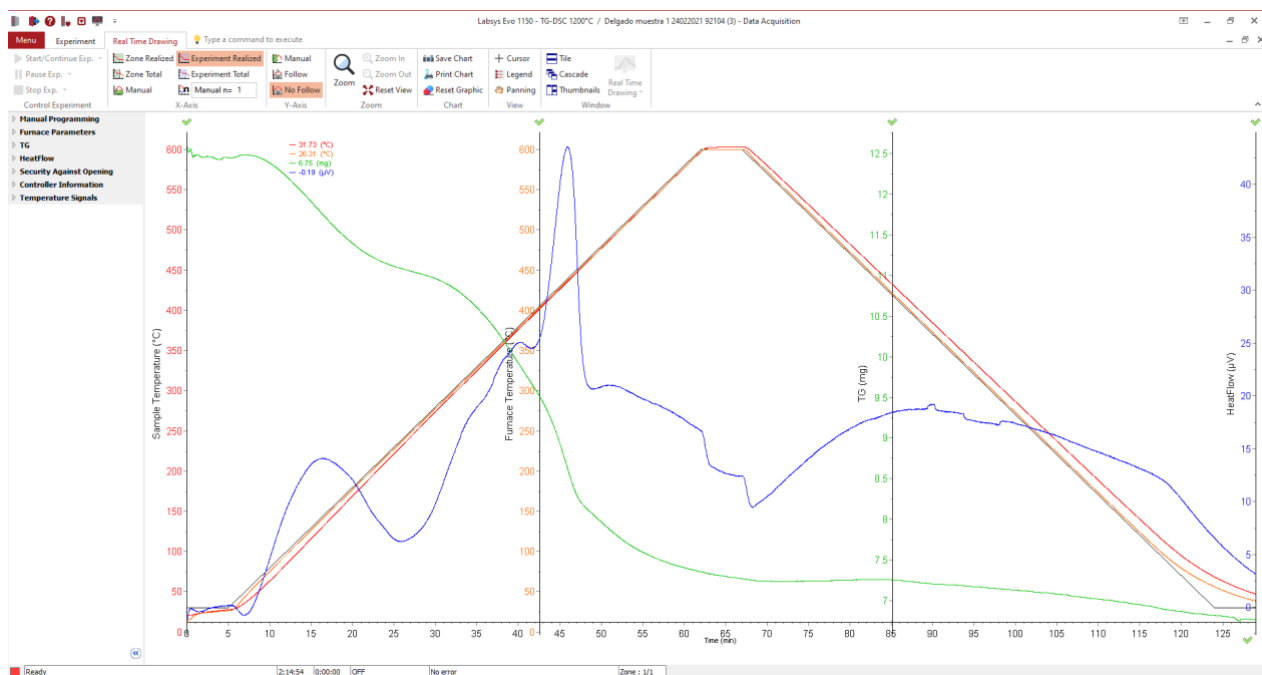


Figura 3-17 Rampa de temperaturas de HDT seca.

Respecto a la Figura 3-17, se puede ver la representación gráfica del ciclo de temperaturas a las que se sometieron las muestras. La línea naranja de la rampa corresponde a la temperatura del horno, mientras que la roja es la referente a la temperatura del crisol. La configuración del apartado de la zona de la rampa permanece idéntica a la utilizada anteriormente; se inicia el análisis y, tras los 128 minutos, se exporta el experimento al segundo programa para interpretar los resultados visualmente.

Tras haber finalizado el análisis de la primera muestra, se procede a realizar las mediciones termogravimétricas de la segunda muestra. En este caso, se trataba de la muestra de hidrotalcita calcinada. De nuevo, se lavó el crisol debidamente y se secó en la estufa con las mismas condiciones que en el pre-acondicionamiento previo. Una vez pesado el crisol con los 10 mg de hidrotalcita calcinada y habiendo obtenido el valor de 0,2216 g, resultó una diferencia de peso de 0,013 g. Con estos datos, se procedió a definir la configuración del análisis de esta segunda muestra, teniendo en cuenta el blanco referencia analizado inicialmente (Figura 3-18):

Experiment Properties

Name	Delgado muestra 2 24/02/2021 9:21:04 (3)	Comment	
Blank	Delgado blanco 24/02/2021 9:21:0		
Macro			
Mass	0,013 mg		
Molar Mass	0 g/mol		
Crucible	Al203 100 µl		

Procedure

Procedure Summary

Procedure Properties

General	Measure Range
Experiment Group	Test
End Mode	Stop
Temperature	Sample and Furnace Temperatu
Carrier Gas 1	N2
Carrier Gas 2	Air
	TG range
	Small

Figura 3-18 Configuración para la muestra de HDT calcinada.

Una vez transcurridas las 2 horas y 8 minutos del proceso, se obtiene el resultado del análisis (Figura 3-19). Se exporta de este primer programa al segundo, donde se abre el archivo correspondiente y se obtiene la interpretación los resultados gráficamente. A continuación, se muestra una imagen de la rampa de la temperatura de esta segunda muestra.

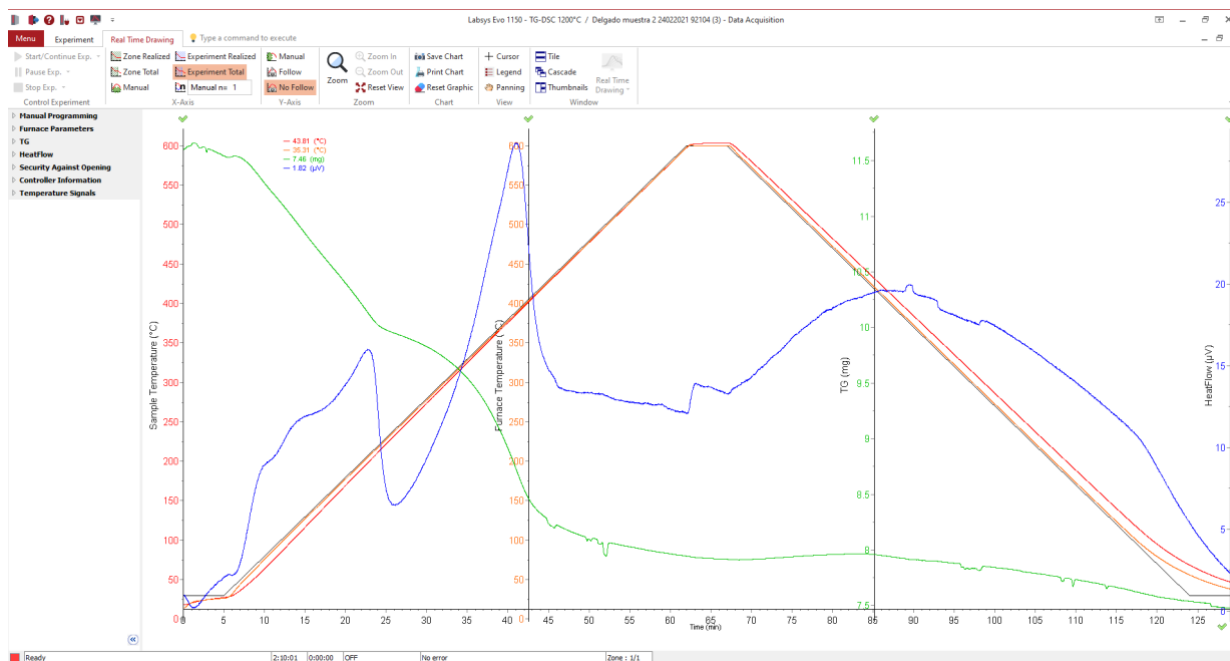


Figura 3-19 Rampa de temperatura de HDT calcinada.

### 3.1.8 Análisis del proceso de adsorción y desorción.

Como última fase del trabajo experimental, se diseñó un proceso para evaluar cómo ocurre la adsorción de los contaminantes evaluados en la hidrotalcita y si es posible realizar su recuperación. Dicho experimento será estructurado de la siguiente forma:

- Proceso de adsorción (Fase 1): se prepararán las disoluciones correspondientes y se someterán a agitación durante tiempos determinados. Con ello se pretende tomar las diferentes medidas y saber cómo se desarrolla la adsorción en función de los diferentes tiempos de agitación de las muestras.
- Experimento de desorción (Fase 2): se retirará el líquido del vaso donde están mezclados el líquido y el sólido en el experimento anterior, realizando a continuación un ensayo de desorción en disolución acuosa. Por último, se hará una medición para ver la cantidad de fosfato que obtenemos.

#### 3.1.8.1 Proceso de adsorción.

Como se puede ver en el apartado de resultados, la adsorción en un tiempo de 42 minutos es muy buena para la realización de este trabajo experimental. Con ello, se puede llegar a pensar que este tiempo se podría reducir y conseguir los mismos resultados, lo que supondría una mejora sustancial del proceso. Es por ello que se procedió a realizar este experimento midiendo el valor de absorbancia de las muestras en distintos tiempos.

El primer paso fue la preparación de un matraz con 0,125 g de hidrotalcita calcinada; como se puede comprobar posteriormente, la hidrotalcita calcinada es la más eficaz en términos de adsorción, por lo

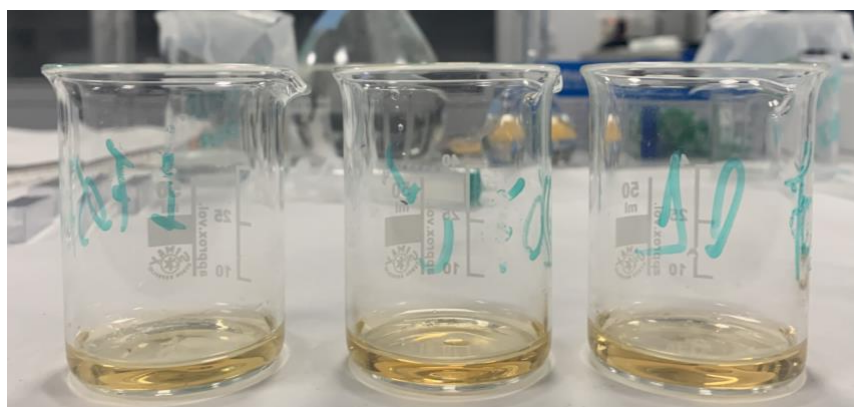
que ésta será el sólido usado para este experimento. Este sólido se mezcló con 25 mL de disolución contaminante, manteniendo la relación sólido-disolución experimentada anteriormente: la disolución escogida será la de concentración de 20 mg/L, por los buenos resultados obtenidos posteriormente (mostrado en el apartado *Resultados* del presente trabajo).

Una vez se tuvo preparado el vaso con la disolución y sólidos correspondientes, se introdujo en el agitador orbital durante un tiempo de 40 minutos y se realizaron medidas en 5 intervalos de tiempo:

- La primera medición se realizó al completarse el minuto 1 de agitación.
- El segundo tiempo de medición será de 5 minutos.
- El tercer tiempo de medición será a los 10 minutos.
- La cuarta toma de muestras será a los 20 minutos de agitación.
- Por último, a los 40 minutos, se realizará la última medición en el espectrofotómetro.

Para cada tiempo mencionado anteriormente, se llevará a cabo el siguiente proceso; una vez llegado a cada instante, se procede a retirar una alícuota del vaso. Para ello, se ha de utilizar una jeringuilla y adsorber la disolución desde la parte superior (sin hundir la jeringuilla en exceso ni tocando el fondo del vaso), para no extraer ninguna partícula de sólido que se encuentre en suspensión que pudiera alterar las mediciones.

Para medir el fosfato se procede según el método descrito anteriormente (Figura 3-20).

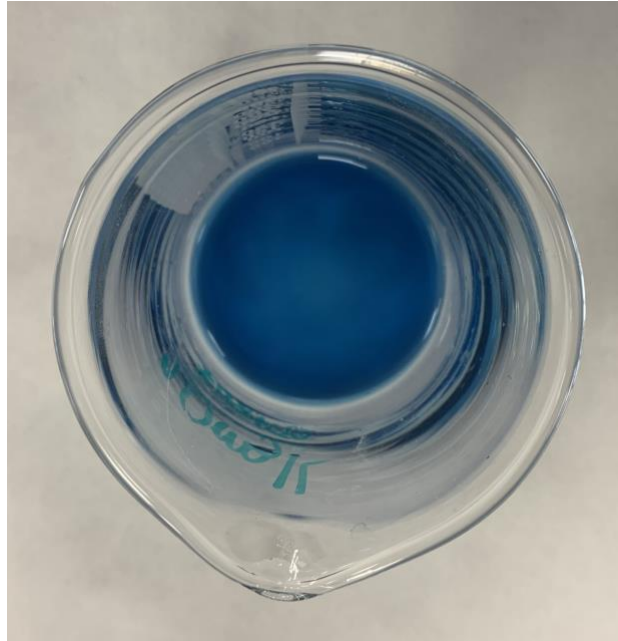


**Figura 3-20 Muestras de 1, 5 y 10 minutos de agitación de fosfato.**

### *3.1.8.2 Experimento de desorción.*

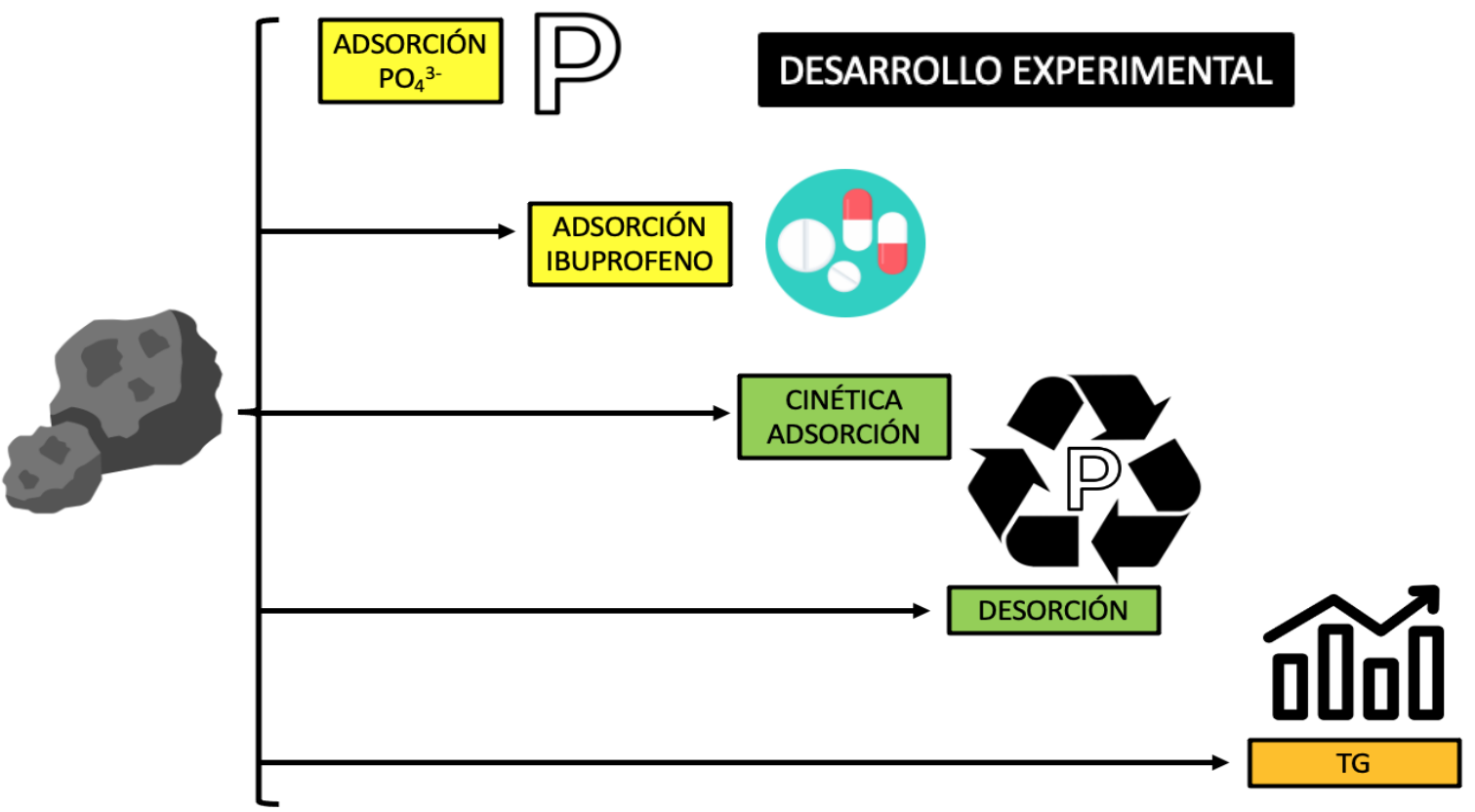
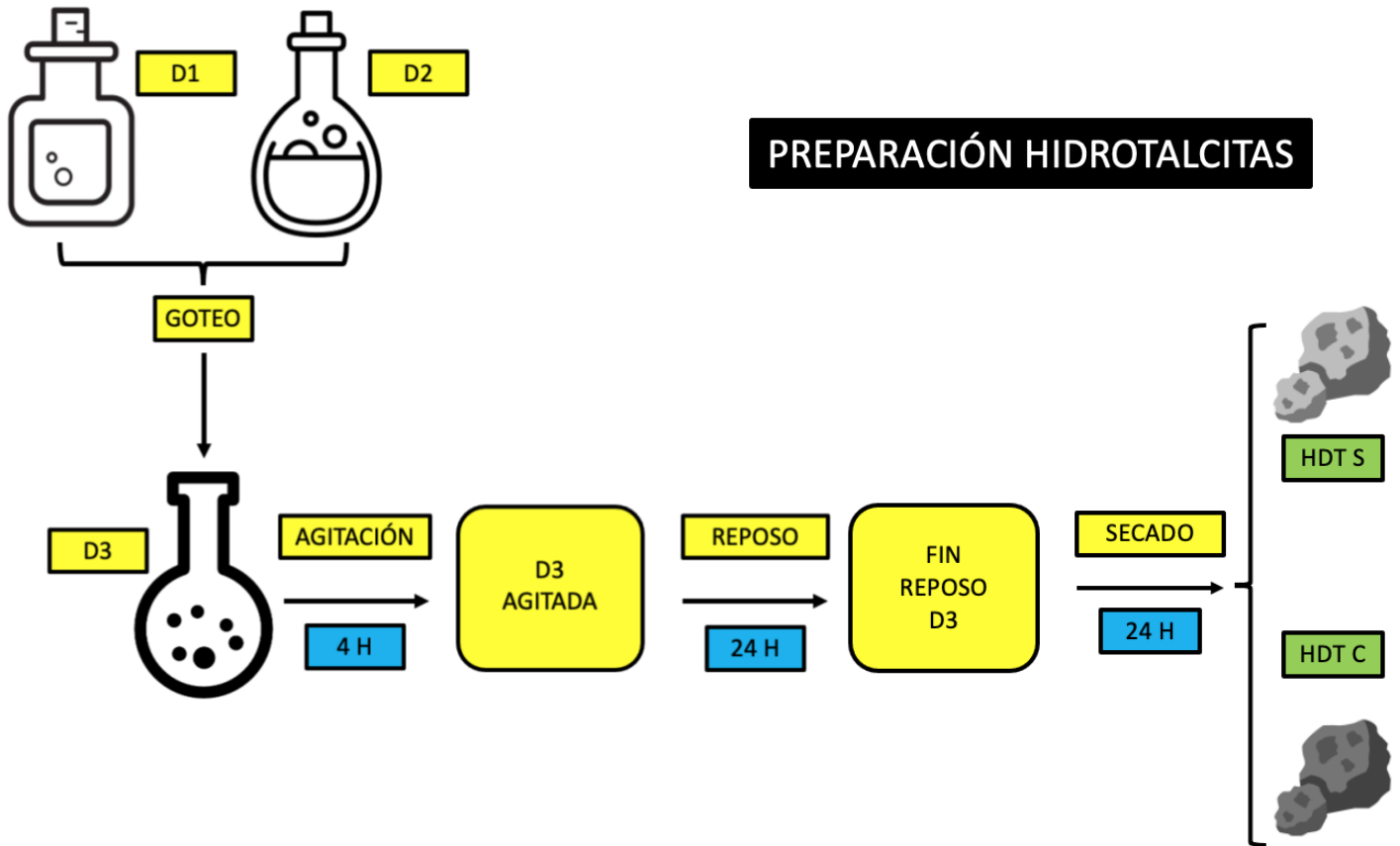
Una vez realizadas las primeras muestras, se procede a realizar la fase final del ensayo para la extracción de fosfato de las hidrotalcita utilizada. Para ello, se retiró la cantidad líquida sobrante del vaso en el que estaban mezclados el fosfato con el sólido inicialmente.

El sólido sobrante se introduce en un vaso de precipitado, al que se le añaden 5 mL de agua destilada (en este caso, también se debe añadir de nuevo las cantidades de reactivos correspondientes), como se muestra en la Figura 3-21. Una vez vertido el agua y/o los reactivos, se introduce en el agitador orbital durante un tiempo de 10 minutos. Al finalizar este período se realizará una medida en el espectrofotómetro, utilizando de nuevo una jeringuilla con filtro, obteniendo así los resultados pertinentes (utilizando una longitud de onda del espectrofotómetro de 690 nm).



**Figura 3-21** Sólido de fosfato en adición de 5 mL de agua destilada.

3.1.9 Esquema del desarrollo experimental.



## 4 RESULTADOS

El presente apartado muestra los resultados obtenidos durante la fase experimental de este Trabajo de Fin de Grado, así como los cálculos y operaciones necesarios para llegar a ellos. En primer lugar, se estructurará este apartado con el siguiente esquema principal:

- Recta de calibrado de fosfato.
- Adsorción de compuesto en hidrotalcita seca, para el fosfato e ibuprofeno.
- Adsorción de compuesto en hidrotalcita calcinada, tanto para fosfato como para ibuprofeno.

Además de presentar dicha información, se mostrarán también los valores y porcentaje de absorbancia, concentraciones iniciales y finales de cada disolución y gráficas para facilitar la comprensión de los datos. Seguidamente, se discutirán los resultados obtenidos y se compararán con otros trabajos realizados con los mismos compuestos y con diferentes técnicas.

A continuación, se mostrarán también los resultados obtenidos por termogravimetría para las muestras de 10 mg de hidrotalcita obtenida por secado y la calcinada obtenida en la mufla, realizados en el laboratorio de mecánica con el equipo LabSys Evo. Las gráficas se representan en función a la masa y a la temperatura del ciclo, para poder observar así la variación de masa de los sólidos utilizados tras haber sido sometidos a un ciclo de altas temperaturas.

Por último, se mostrarán los resultados obtenidos en el ensayo para la recuperación de fosfato a partir de la hidrotalcita calcinada obtenida en la mufla; se discutirá el resultado obtenido y se comparará con otros ensayos de recuperación del fosfato.

### 4.1 Resultados para las disoluciones de ion fosfato.

#### 4.1.1 Recta de calibrado fosfato.

Una vez listas las disoluciones de ion fosfato y previa configuración del espectrofotómetro con una longitud de onda de 690 nm, se introdujeron (por orden) cada una de las celdas en el espectrofotómetro.

$$\text{Concentración} \left( \frac{\text{mg de PO}_4^{3-}}{\text{L}} \right) = \frac{V * 50}{15 + V}$$

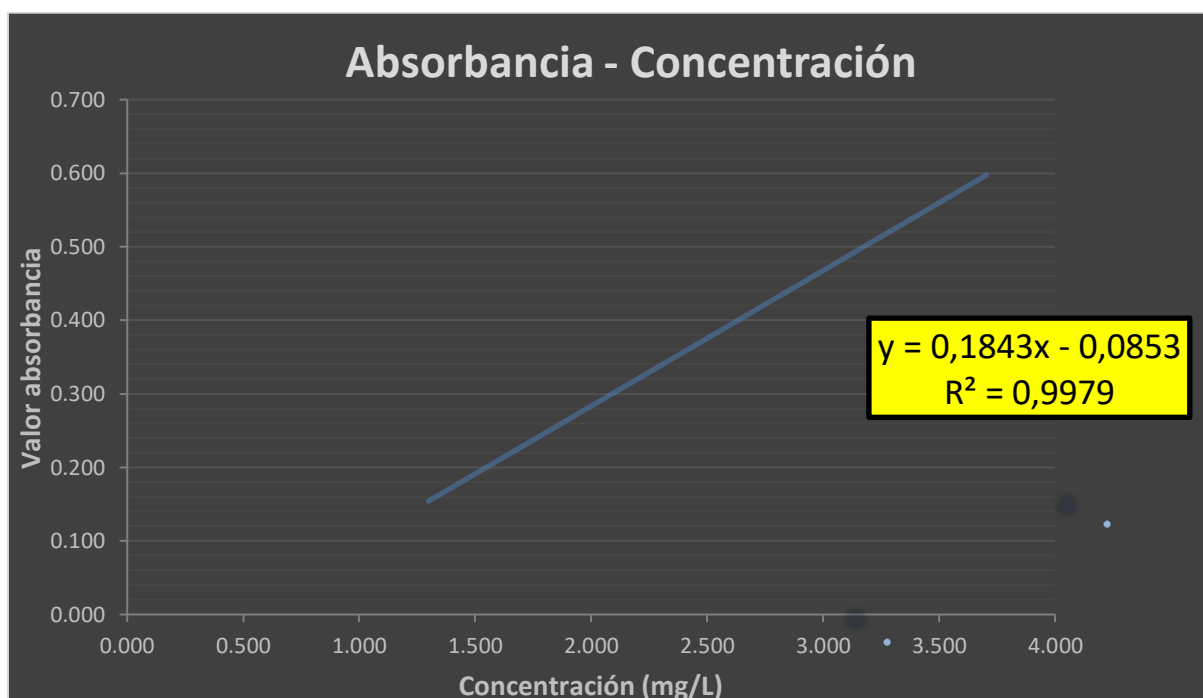
Ecuación 4-1 Expresión para el cálculo de la concentración de fosfato en disolución.

Utilizando la expresión de la Ecuación 4-1, se pudo calcular la concentración de cada muestra medida en el espectrofotómetro, donde V es el volumen de la muestra utilizado para realizar la disolución. Realizando todos los cálculos correspondientes, se obtuvo la siguiente tabla de datos:

Muestra	Volumen (mL)	Concentración (mg/L)	Absorbancia
1	0,40	1,299	0,157
2	0,60	1,923	0,268
3	0,80	2,532	0,371
4	1,00	3,125	0,502
5	1,20	3,704	0,594

**Tabla 4-1 Datos de disoluciones de fosfato.**

Con la tabla anterior (Tabla 4-1) se obtuvo la recta de calibrado correspondiente, de la que puede deducirse la recta de ajuste:  $y = 0,1843x - 0,0853$ , quedando ésta como se muestra a continuación, en la Figura 4-1. El parámetro estadístico  $R^2$  mostró un valor cercano a 1, indicando que la ecuación obtenida muestra un buen ajuste con los datos experimentales. La interpretación de este parámetro indica que existe una mínima desviación de la recta de ajuste con respecto a los puntos experimentales medidos en laboratorio: esto se conoce como la bondad del ajuste y se considera satisfactorio cuando se acerca a 1. Por tanto, esta ecuación se utilizará en adelante para la determinación de la concentración del fosfato en las disoluciones, sustituyendo en cada caso, el valor de la absorbancia obtenida en la ecuación de regresión, obteniendo en cada caso el correspondiente valor de concentración.



**Figura 4-1 Recta de calibrado de fosfatos.**

#### 4.1.2 Adsorción de fosfato en presencia de HDT seca.

Para el experimento de adsorción se pusieron en contacto 0,125 g de hidrotalcita seca con 25 mL de disolución de fosfatos de distintas concentraciones, con el objetivo de evaluar la capacidad de adsorción del sólido sintetizado. Los niveles de concentración ensayados variaron entre 2,5 y 20 mg/L. Una vez extraídos los 25 mL de cada disolución de ion fosfato, previa agitación durante 42 minutos y habiendo añadido las cantidades de reactivos A y B necesarias, se vierten en las celdas y pasan a ser medidas en el espectrofotómetro. Una vez introducidas todas éstas, se obtuvo la siguiente tabla de datos (Tabla 4-2), donde se recogen los valores de absorbancia en función de la concentración de la disolución. Se ha escogido un tiempo de agitación de 42 minutos ya que, como podemos ver en el Trabajo de Fin de Grado de Luis Domínguez Gómez (*Recuperación de fosfatos de aguas residuales con zeolitas en ensayos en discontinuo*, [23]), en el que se usa una relación sólido - solución igual que la del presente trabajo, se determinó este valor como el óptimo para el correcto desarrollo de la adsorción; en dicho trabajo se puede ver cómo se logra un mayor rendimiento cuando el tiempo de agitación tiene un valor de 42 minutos.

Medidas con HDT obtenida por secado	Longitud de onda 690 nm
Concentración (mg/L)	Valor absorbancia
2,5	0,120
5	0,396
10	0,840
20	1,506

Tabla 4-2 Datos obtenidos en el espectrofotómetro para HDT por secado.

A continuación, se calcula cuál sería el porcentaje de disminución de la absorbancia de cada disolución ensayada. Tomaremos como referencia una concentración de ion fosfato de 25 mg/L, que tiene un valor de absorbancia de 1,883. Además, se realiza una comparación de las absorbancias obtenidas en las muestras antes y después de estar en contacto con la hidrotalcita, observando el porcentaje de eliminación de fosfatos correspondiente a cada disolución (Tabla 4-3):

Muestras (mg/L)	Porcentaje de absorbancia eliminado por el sólido
2,5	68%
5	56%
10	52%
20	58%

Tabla 4-3 Porcentajes de absorbancia de cada disolución ion fosfato con HDT seca.

Además, el valor de absorbancia obtenido anteriormente en el espectrofotómetro, será introducido en la fórmula de la recta de calibrado para ver qué concentraciones finales se obtienen en cada caso. Es decir, se tienen unas concentraciones iniciales a los que le aplicaremos el sólido, que reducirá finalmente su concentración final. Teniendo en cuenta la ecuación de la recta ( $y = 0,1843x - 0,0853$ ), obtendremos las concentraciones finales de cada disolución concentrada. Introduciendo los valores de absorbancia en la "y", despejaremos los valores de la "x", obteniendo la siguiente Tabla 4-4:

Muestras (mg/L)	Absorbancia	Concentración final (mg/L)
2,5	0,120	1,11
5	0,396	2,61
10	0,840	5,02
20	1,506	8,63

Tabla 4-4 Concentraciones finales tras aplicar HDT seca.

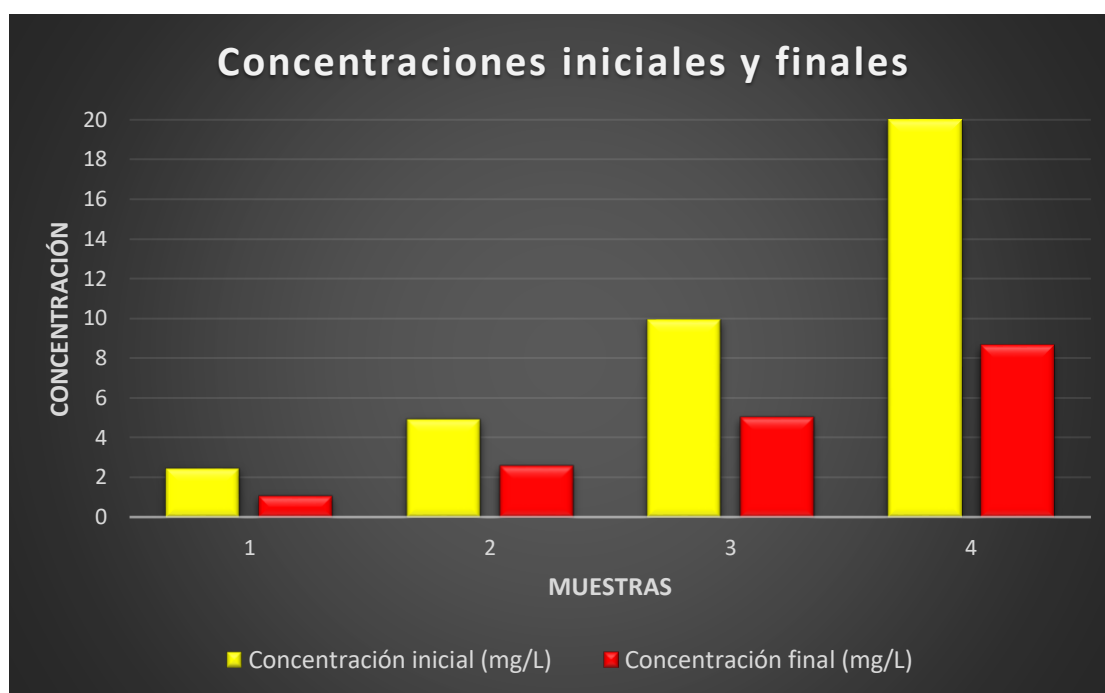


Figura 4-2 Gráfico de concentraciones iniciales y finales con HDT seca.

A partir de estos resultados obtenidos y como se puede ver en la Figura 4-2, las concentraciones iniciales de las disoluciones se ven notablemente reducidas, desde un 47,77% en la segunda muestra (5 mg/L) hasta un 56,85% en la cuarta muestra (20 mg/L), como se puede ver en la Tabla 4-5. La hidrotalcita seca consigue reducir las concentraciones en torno a un 50% de media, consiguiendo que sus concentraciones finales tengan un valor de la mitad de la inicial. Son especialmente destacables los resultados obtenidos, teniendo en cuenta que se está empleando una relación sólido:disolución de 1:200, lo que supone una cantidad de sólido muy inferior a la empleada en otros estudios con diferentes adsorbentes. Por otro lado, también debe destacarse que los precursores utilizados para la síntesis de la hidrotalcita son de bajo coste y fácilmente accesibles, lo que sin duda supone otra gran ventaja de este sólido. En cambio, como punto negativo hay que mencionar el elevado tiempo que supone su síntesis, siendo este uno de los aspectos que debería ser optimizado en un futuro.

Como ya se ha comentado en la Introducción del presente trabajo, las directivas en vigor 91/271/CEE [21] y 2000/60/CE [22] establecen los límites de fosfato y nitrógeno permitidos. Tienen como objetivo el establecimiento de un marco de protección de aguas (éstas pueden ser de distintos tipos: continentales, costeras, subterráneas... etc.) para prevenir el deterioro de los ecosistemas acuáticos, sus habitantes y condiciones, reducir la contaminación de sus aguas y lograr el mantenimiento de las condiciones óptimas de vida en ellos.

De este modo, la Unión Europea limita el vertido de fosfatos a las aguas a menos de que se haya logrado reducir al menos un 75% del total inicial, con la Directiva 91/271/CE [21]. A la vista de los resultados obtenidos, podemos concluir que esta condición no se llega a cumplir con ninguna muestra concentrada ensayada; si bien es cierto que, conforme aumenta la concentración inicial también lo hace el porcentaje de reducción de concentración de fosfato. La muestra que más se consigue reducir es la de 20 mg/L, con un porcentaje de reducción de 56,85%. Esto nos lleva a pensar que, si hubiéramos utilizado una concentración superior a la de 20 mg/L, podríamos haber alcanzado el 75% necesario para entrar dentro de los límites permitidos.

Por otro lado, con el Real Decreto 509/1996 [24], donde se especifican los requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de depuración aguas residuales, tampoco se llegan a cumplir las condiciones. Vemos como el porcentaje mínimo de reducción del fosfato tiene que ser de 80% para una concentración de 2 mg/L; en nuestro ensayo se consigue reducir el 55,6%, no llegando al valor mínimo de esta forma. En este sentido se planean dos alternativas: por un lado, sería conveniente ensayar una relación sólido:disolución menor, ya que la cantidad de sólido ensayada alcanza la saturación, no siendo capaz de asumir más contaminante; por otro lado, sería de gran interés ensayar otro tipo de hidrotalcita de mayor porosidad, como por ejemplo, las que presentan iones carbonato intercalados en su estructura, lo que crea una estructura más abierta y con mayor capacidad de adsorción.

Realizar un estricto proceso de adsorción de contaminantes es fundamental y el control de las cantidades de fosfatos vertidos en las aguas debe ser estrictamente regulada, ya que uno de los efectos negativos más importantes que conlleva es la eutrofización; tan solo 1 gramo de fosfato-fósforo (PO<sub>4</sub>-P) provoca un crecimiento de las algas del fondo del ecosistema marino de hasta 100 g. Esto supone un gran problema medioambiental, como anteriormente se ha mostrado; los procesos de descomposición derivados de la eutrofización provocan una demanda de oxígeno de 150 g. La Directiva 91/271/CE [21] establece los límites máximos permitidos de fosfatos en las aguas residuales, para impedir que éstos puedan superar las cantidades de:

- Entre 0,1 y 0,2 mg/L en agua corriente.
- Entre 0,005 y 0,01 mg/L en aguas tranquilas.

Como podemos ver con la Tabla 4-5, todas las concentraciones iniciales son superiores a los límites europeos establecidos para el vertido de fosfatos en las aguas, tanto para las aguas corrientes y las tranquilas.

Muestras	Concentración inicial (mg/L)	Concentración final (mg/L)	Concentración adsorbida (mg/L)	Porcentaje adsorción
1	2,5	1,11	1,39	55,6%
2	5	2,61	2,39	47,77%
3	10	5,02	4,98	49,79%
4	20	8,63	11,37	56,85%

Tabla 4-5 Porcentaje de adsorción de las disoluciones con HDT seca.

Como ha quedado reflejado en las tablas anteriores, la adición de la hidrotalcita obtenida por secado a nuestras disoluciones concentradas permite reducir con notabilidad las concentraciones finales de éstas; los niveles de fosfato presentes en ellas se ven mermados por la acción del sólido, aunque no eliminados por completo. A modo resumen, en la Tabla 4-5, se puede apreciar el porcentaje de adsorción dado en cada disolución concentrada gracias al efecto de la hidrotalcita seca. A continuación, se calcularán los mismos resultados para las disoluciones con hidrotalcita calcinada, para poder comparar datos y obtener conclusiones.

### 4.1.3 Adsorción de fosfato en presencia de HDT calcinada.

Realizando el mismo procedimiento anterior, pero utilizando ahora la hidrotalcita calcinada en lugar de la obtenida por secado, obtenemos la siguiente tabla (Tabla 4-6) de valores de absorbancia de cada disolución dependiendo de la concentración de éstas.

Medidas con HDT obtenida por calcinación	Longitud de onda 690 nm
Concentración (mg/L)	Valor absorbancia
2,5	0,109
5	0,180
10	0,404
20	0,751

**Tabla 4-6 Datos obtenidos en el espectrofotómetro para HDT calcinada.**

Del mismo modo que antes, se volvió a calcular el porcentaje de absorbancia eliminado por el sólido de cada una de las disoluciones concentradas. Una vez realizados los cálculos, y teniendo en cuenta que el valor de absorbancia de la disolución de 25 mg/L es de 1,883 (valor que se toma como el 100% de absorbancia), se calcula el resto de porcentajes de las disoluciones (Tabla 4-7):

Muestras (mg/L)	Porcentaje de absorbancia eliminado por el sólido
2,5	71%
5	78%
10	77%
20	80%

**Tabla 4-7 Porcentajes de absorbancia de cada disolución de ion fosfato con HDT calcinada.**

Comparando los valores obtenidos en cuanto a porcentaje de absorbancia eliminado por el sólido en ambos casos (con la hidrotalcita seca y, finalmente, con la hidrotalcita calcinada) se puede apreciar el porcentaje de mejora resultante; dicho valor evoluciona de manera ascendente a medida que aumenta la concentración en la que se aplique la hidrotalcita calcinada. De este modo, se experimenta una mejora en la absorbancia eliminada por el sólido, que oscila entre un 71% y un 80% en todos los casos. En este sentido cabe recordar las elevadas concentraciones ensayadas, que alcanzaron hasta 20 mg/L, como se muestra en las Tabla 4-8. En la Figura 4-3 se puede ver gráficamente cómo se produce dicho aumento en el porcentaje de absorbancia, en función del sólido con el que se realicen los ensayos y mediciones.

Muestras (mg/L)	Mejora de absorbancia
2,5	3%
5	22%
10	25%
20	22%

Tabla 4-8 Porcentaje de mejora de absorbancia con el uso de HDT calcinada en fosfatos.

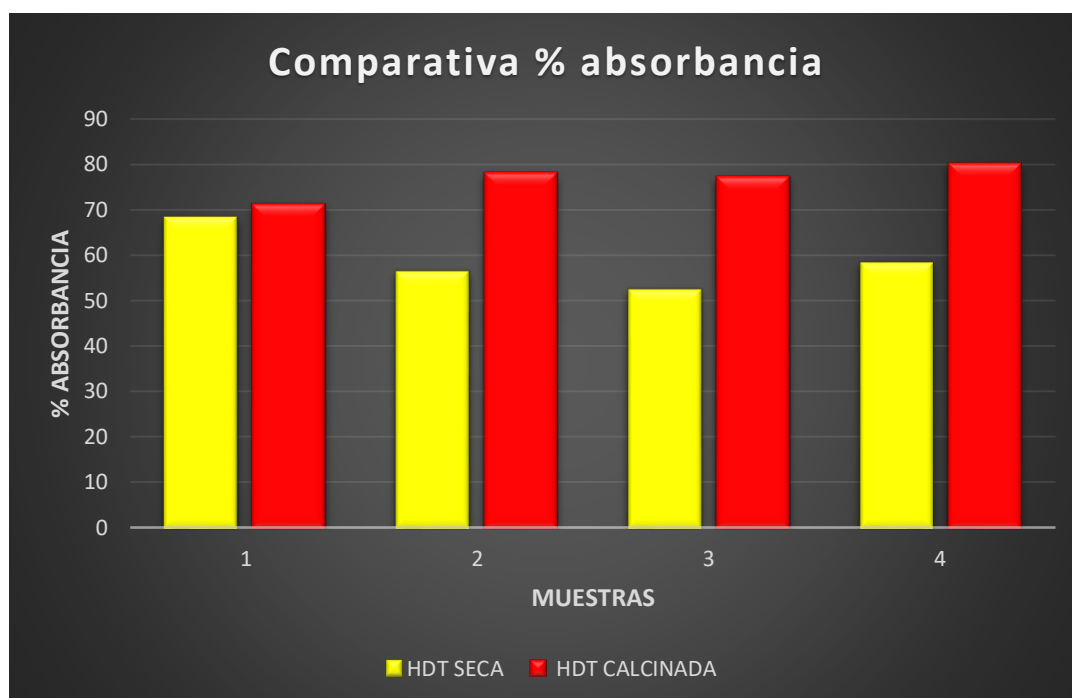


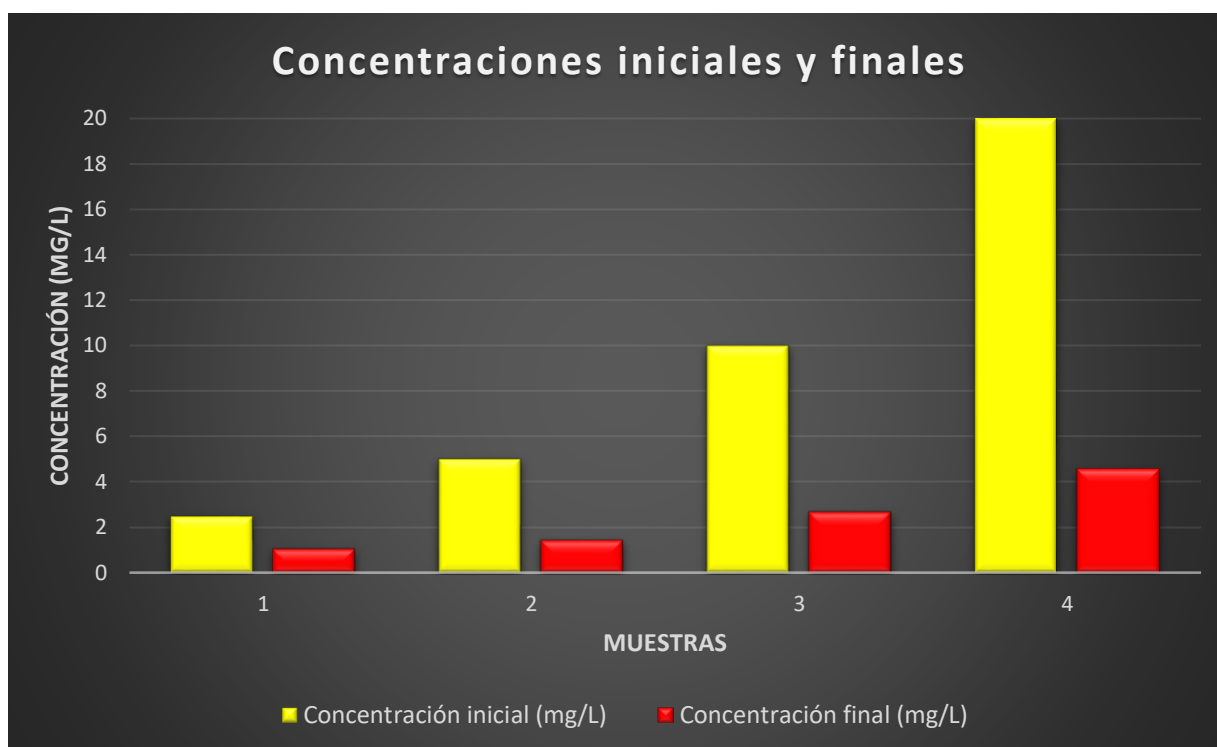
Figura 4-3 Comparativa de porcentaje de absorbancia en fosfatos.

A continuación, se volvieron a introducir los valores de absorbancia de las disoluciones de ion fosfato con la hidrotalcita calcinada en la ecuación de la recta; de esta manera hallamos las concentraciones finales de cada una de las muestras ensayadas.

Tras introducir cada valor de absorbancia en la ecuación de la recta ( $y = 0,183x - 0,0853$ ), resultan los siguientes valores de la Tabla 4-9:

Muestras (mg/L)	Absorbancia	Concentración final (mg/L)
2,5	0,109	1,05
5	0,180	1,44
10	0,404	2,65
20	0,751	4,54

Tabla 4-9 Concentraciones finales tras aplicar HDT calcinada.



**Figura 4-4 Gráfico de concentraciones iniciales y finales con HDT calcinada.**

A partir de estos valores se puede expresar de nuevo el porcentaje de reducción, pero esta vez en unidades de concentración. Como se puede ver en la Figura 4-4, las concentraciones de las disoluciones se ven reducidas con más notabilidad gracias al uso de la hidrotalcita calcinada. El porcentaje de adsorción varía desde el 58% en la primera muestra (2,5 mg/L) hasta el 77,3% en la última muestra (20 mg/L); estos resultados son mejores que los obtenidos con el uso de la hidrotalcita obtenida por secado, en los que ninguna disolución cumplía con los requisitos mínimos de la Directiva 91/271/CE [21].

Por otro lado, se refleja cómo ahora sí se cumplen los límites de fosfatos permitidos en las aguas residuales. Recordando que el límite establecido por la Directiva 91/271/CE [21] es del 75% de reducción de la concentración inicial de fosfato, se puede comprobar cómo dicho requisito con la muestra 4, la disolución de concentración 20 mg/L. Dicha muestra, como se puede ver en la Tabla 4-10, se redujo hasta un 77,3% desde la concentración inicial hasta los 4,54 mg/L finales. Con la disolución de 10 mg/L y 5 mg/L estamos muy cerca de cumplir los requisitos, ya que se consigue reducir el fosfato hasta el 73,5% y 71,2%, quedando ésta a tan solo 1,5% y 3,8% de los mínimos requeridos, como se puede apreciar en la Tabla 4-10.

Sin embargo, el porcentaje de reducción mínimo del 80% establecido en el Real Decreto 509/1996 [24] tampoco es satisfecho por la hidrotalcita calcinada, aunque por escaso porcentaje: la disolución concentrada de 20 mg/L tiene un porcentaje de adsorción total del 77.3%, quedando distante este mínimo requerido a menos de un 3% de reducción.

En cuanto a las cantidades de fosfato permitidas para ser vertidas al agua corriente y a las aguas residuales, con la hidrotalcita calcinada no se cumplen tampoco los requisitos establecidos por la Directiva 91/271/CE [21]: la concentración final más reducida que obtenemos es la de 1,05 mg/L (a partir de la disolución de 2,5 mg/L), que es un valor muy superior a los intervalos de 0,1-0,2 mg/L y 0,005-0,01 mg/L de las aguas corrientes y tranquilas, respectivamente.

Muestras	Concentración inicial (mg/L)	Concentración final (mg/L)	Concentración adsorbida (mg/L)	Porcentaje adsorción
1	2,5	1,05	1,45	58%
2	5	1,44	3,56	71,20%
3	10	2,65	7,35	73,50%
4	20	4,54	15,46	77,30%

**Tabla 4-10 Porcentaje de adsorción de cada disolución con HDT seca.**

Como se ha podido comprobar, la adición de hidrotalcita calcinada favorece en mayor medida a la reducción de las cantidades de fosfato presente en las disoluciones; se puede ver que las concentraciones finales de las disoluciones son más notablemente reducidas por la hidrotalcita calcinada (los valores de éstas son reducidas casi a la mitad, en comparación con las concentraciones finales de la hidrotalcita seca).

Además, queda reflejado que las concentraciones adsorbidas por efecto de la hidrotalcita calcinada son mayores que las que puede adsorber la hidrotalcita obtenida por secado.

Con el porcentaje de adsorción calculado en última instancia para cada hidrotalcita (Tabla 4-10), se puede ver que los datos otorgan una mayor eficacia a la hidrotalcita calcinada en términos de adsorción, ya que los porcentajes de ésta son superiores a los correspondientes a la HDT seca; al tener una mayor capacidad para reducir la concentración final, aumenta el valor de la concentración absorbida y con ello el porcentaje de adsorción total. El porcentaje de adsorción para la muestra de 20 mg/L con HDT calcinada es de 77,3%, mientras que para la HDT seca tiene un valor de 56,83% para la misma concentración.

Los resultados obtenidos durante esta primera fase del trabajo experimental coinciden con los resultados obtenidos en otros ensayos. Por ejemplo, en el Trabajo de Fin de Grado de Carlota Astasio de la Iglesia (*Estudio del proceso de Adsorción de fosfatos en hidróxidos dobles laminares*, [11]) se obtienen resultados similares; tras haber utilizado hidrotalcitas obtenidas por secado y por calcinación, concluye que la hidrotalcita calcinada tiene una eficiencia superior a la seca, en términos de reducción de las concentraciones iniciales de los diferentes fosfatos ensayados. La calcinada presenta rendimientos que varían entre el 98 y 100% de efectividad, mientras que la obtenida por secado presenta unos valores de rendimiento comprendidos entre 55 y 98%, dependiendo del tipo de fosfato experimentado.

Lo que hace más eficaz a la hidrotalcita calcinada es su mayor disponibilidad superficial para atrapar el fosfato. Durante la primera fase de la calcinación se consigue reducir la cantidad de agua presente en la hidrotalcita, mientras que en la segunda fase se eliminan los aniones interlaminares y los grupos hidroxilo. Pero el proceso de adsorción conlleva un proceso de regeneración de la estructura laminar cuando el adsorbente está calcinado. Es por ello que, una vez calcinado y puesto en contacto con estas disoluciones ensayadas, el compuesto se vuelve a regenerar y atrapa el fosfato (que tendrá mayor facilidad para introducirse en la estructura calcinada que en la seca). Uno de los procesos que podría ser estudiado en futuros trabajos es el análisis de cómo el proceso de calcinación afecta a la regeneración de la estructura tridimensional. Puesto que se ha comprobado que el efecto de la temperatura y el tiempo ejerce un efecto claramente positivo en su comportamiento como adsorbente, sería de utilidad determinar si el empleo de una rampa de calentamiento más lenta o la variación de la temperatura de calcinación podrían mejorar el rendimiento global del proceso.

En el caso de la eliminación del fósforo utilizando zeolitas, el resultado es parecido. En experimentos ya ensayados, como por ejemplo en el trabajo realizado por Tamara Ferrando Beneyto (*Uso de zeolitas para la reducción de fosfatos en el agua*, [72]), se muestra también la mayor eficacia de las zeolitas sometidas a altas temperaturas frente a las obtenidas por secado. En dicho trabajo, se demuestra cómo la zeolita modificada (es decir, la sometida a altas temperaturas) tiene un porcentaje de

reducción mínimo del 50% de fosfatos para todas aquellas disoluciones con una concentración mínima o igual a 4 mg/L. Para todas aquellas concentraciones menores se obtendrían mayores tasas de reducción; en el caso de tener concentraciones superiores, se debe someter la disolución a un proceso de acondicionamiento previo.

En cuanto a la eliminación de ibuprofeno y otros fármacos, otra alternativa que presenta buenos resultados en la reducción de dichas concentraciones es el carbón activo. En el trabajo experimental realizado por Mario Requena Molina (*Diseño de un sistema combinado de carbón activo y reactor biológico secuencial para eliminación de compuestos farmacéuticos presentes en aguas residuales urbanas*, [73]), se comprobó la eficacia del carbón activo para la eliminación de ibuprofeno y otros fármacos presentes en aguas residuales, mediante técnicas de Jar-Test. Los resultados de reducción fueron excelentes para el caso del ibuprofeno, en las que se llega a lograr eliminaciones de hasta casi el 100%, variando la cantidad de carbón utilizado.

En resumen y con estos resultados obtenidos, se puede concluir que la hidrotalcita calcinada es la mejor opción para la descontaminación de las aguas residuales en las que los fosfatos estén presentes.

## 4.2 Resultados para las disoluciones de ibuprofeno.

### 4.2.1 Adsorción de ibuprofeno en presencia de HDT seca.

Una vez extraídos los 25 mL de cada disolución de ibuprofeno y previa agitación durante 42 minutos en el agitador orbital, se hace uso del espectrofotómetro para la toma de medidas, obteniendo los datos de la Tabla 4-11:

Medidas con HDT obtenida por secado	Longitud de onda 220 nm
Concentración (mg/L)	Valor absorbancia
2,5	2,084
5	2,094
10	2,113
20	2,118

Tabla 4-11 Valores obtenidos en el espectrofotómetro para HDT por secado.

Del mismo modo que se hizo con las disoluciones de ion fosfato, se calculó el porcentaje de absorbancia total eliminado por el sólido en cada una de las disoluciones concentradas. A modo de comparación se midió la absorbancia de una disolución de 25 mg/L y, resultando que el valor de éste es de 2,647, se obtuvieron los siguientes resultados de la Tabla 4-12:

Muestras (mg/L)	Porcentaje de absorbancia eliminado por el sólido
2,5	21,26%
5	20,89%
10	20,17%
20	19,98%

Tabla 4-12 Porcentajes de absorbancia de cada disolución ibuprofeno con HDT seca.

#### 4.2.2 Adsorción de ibuprofeno en presencia de HDT calcinada.

Al repetir el mismo proceso anterior, pero con la hidrotalcita calcinada en la mufla, obtenemos la siguiente tabla de valores de absorbancia de cada disolución concentrada (Tabla 4-13), tras haber utilizado el espectrofotómetro con las celdas de cuarzo y la configuración específica:

Medidas con HDT obtenida por calcinación	Longitud de onda 220 nm
Concentración (mg/L)	Valor absorbancia
2,5	0,227
5	0,291
10	0,438
20	0,842

Tabla 4-13 Valores obtenidos en el espectrofotómetro para HDT calcinada.

Una vez hemos obtenido estos valores, se procedió al cálculo de los porcentajes de absorbancia eliminada por el sólido en cada una de las muestras ensayadas. Recordando que el valor de absorbancia para una disolución de concentración de 25 mg/L es de 2,647, concluimos con los siguientes resultados mostrados en la Tabla 4-14:

Muestras (mg/L)	Porcentaje de absorbancia eliminado por el sólido
2,5	91,43%
5	89,01%
10	83,46%
20	68,2%

Tabla 4-14 Porcentajes de absorbancia de cada disolución ibuprofeno con HDT calcinada.

Analizando nuevamente los valores del porcentaje de absorbancia eliminado por los distintos sólidos ensayados, se calculó el margen de mejora que se obtiene al utilizar la HDT calcinada en lugar de la HDT seca. Al igual que en el caso del fosfato, vemos cómo el sólido calcinado supone una mejora sustancial al aumentar los porcentajes desde un 48,22% como mínimo en la disolución de 20 mg/L, hasta un máximo de 70,17% en la muestra de 2,5 mg/L, como se puede ver en la Tabla 4-15:

Muestras (mg/L)	Porcentaje de mejora de absorbancia
2,5	70,17%
5	68,12%
10	63,29%
20	48,22%

Tabla 4-15 Porcentaje de mejora de absorbancia con el uso de HDT calcinada en ibuprofeno.

Como se puede apreciar en la Figura 4-5, el uso de la hidrotalcita calcinada supone un aumento notable en el valor del porcentaje de absorbancia eliminado por el sólido. Sin embargo, y al contrario que en el caso del fosfato, este aumento es inversamente proporcional a la concentración de las muestras; el aumento será más sustancial cuanto más pequeña sea la concentración de la disolución ensayada, logrando la máxima mejora con la disolución menos concentrada (2,5 mg/L). También se puede comprobar cómo la adición de dicho sólido calcinado tiene reducciones mayores de las concentraciones de ibuprofenos en las aguas en las que sea vertido.

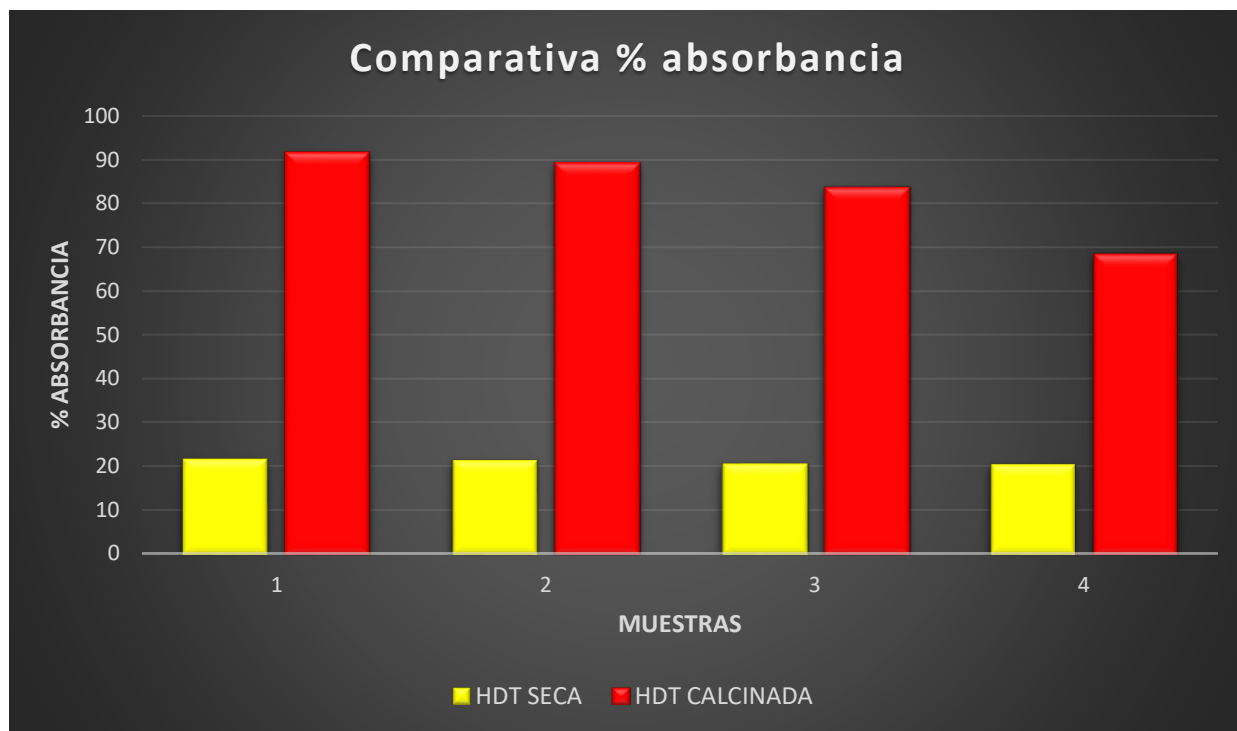


Figura 4-5 Comparativa de porcentaje de absorbancia en ibuprofeno.

### 4.3 Gráficas de estudio gravimétrico.

Tras haber sometido las muestras de las hidrotalcitas (obtenidas por secado y calcinación) a los análisis termogravimétricos para conocer la variación de masa de dichas muestras, se obtuvieron los resultados gráficos que a continuación se presentan.

En primer lugar, se analizó la muestra blanco (es decir, sin hidrotalcita en su interior). A continuación, se introdujo la primera muestra, la de la hidrotalcita obtenida por secado; una vez realizado el análisis termogravimétrico de estos 10 mg de HDT seca (Figura 4-6), se obtuvo la siguiente gráfica, representada en función de la masa y la temperatura de cada instante del ciclo:

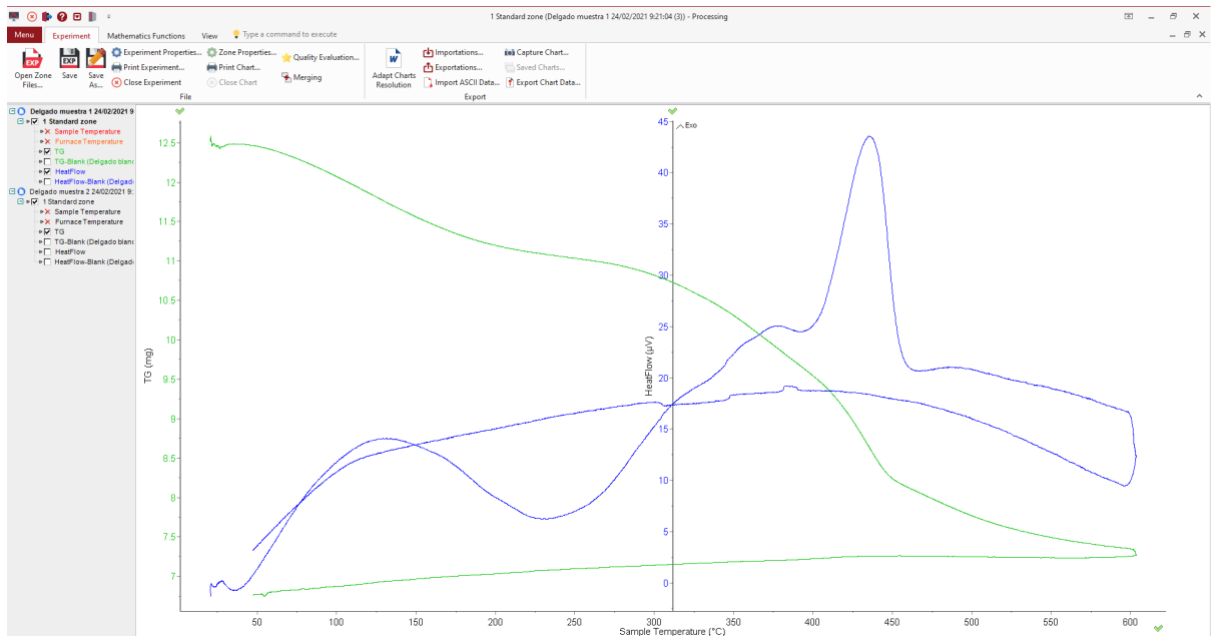


Figura 4-6 Gráfica de muestra de HDT seca.

Como se puede apreciar en dicha gráfica, la hidrotalcita seca experimenta una pérdida de masa (línea verde) más o menos constante desde el inicio de su calentamiento hasta los 350°C, aproximadamente. Es en este punto donde se produce una pérdida de masa significativamente mayor hasta los 450°C, donde se vuelve a recuperar la constancia en la pérdida de masa de la muestra. Una vez llegados a la temperatura máxima de 600°C, se puede apreciar en la gráfica cómo se estabiliza la masa de la hidrotalcita hasta llegar a la temperatura de partida. La pérdida de masa de la HDT seca, como se puede observar en la Figura 4-7, es de 5,7 mg. En cuanto al flujo de calor (línea azul), se puede ver que para temperaturas de 125 y 430°C se producen los picos de calor más pronunciados. De este modo, podemos ver cómo desde el inicio del ciclo hasta los 125°C se acumula calor en la muestra, para luego “expulsarlo”. Del mismo modo, se aprecia cómo a partir de los 250 hasta los 430° se produce la segunda acumulación significativa de calor hasta llegar a su pico, volviendo a dispersarlo hasta acabar el ciclo de altas temperaturas.

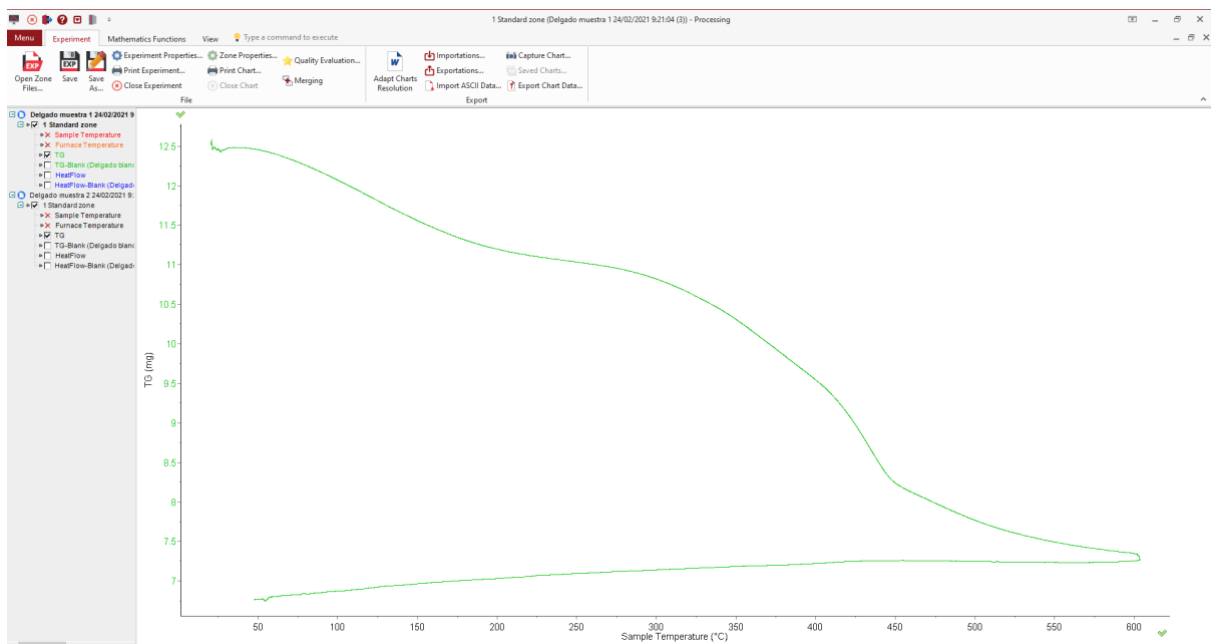
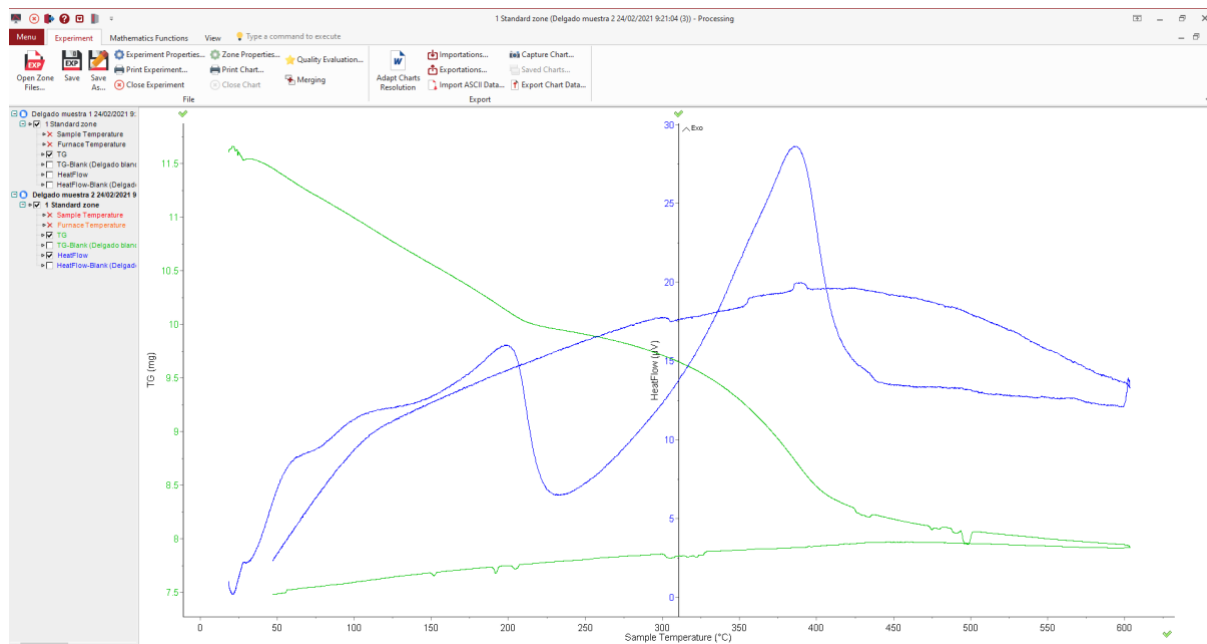


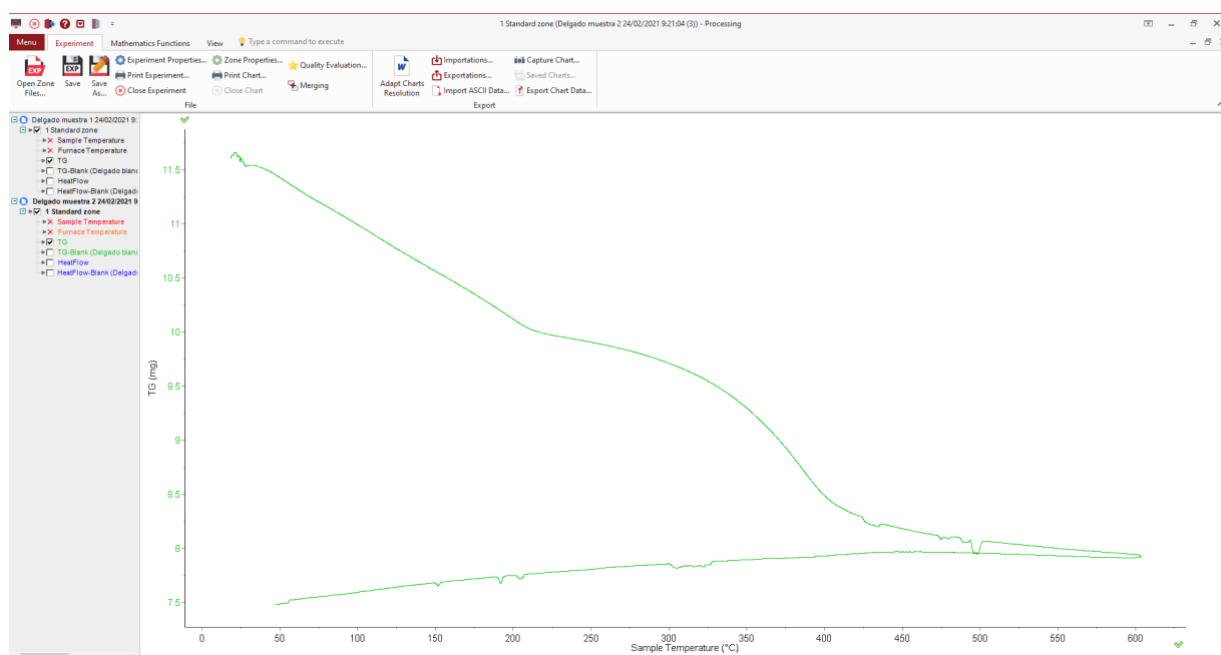
Figura 4-7 Gráfica de variación de masa HDT seca.

Una vez obtenidos los resultados de la primera muestra, se procede a analizar la segunda muestra (hidrotalcita obtenida por calcinación en la mufla, Figura 4-8). Transcurrido el experimento en el equipo termogravimétrico, obtenemos los siguientes resultados:



**Figura 4-8 Gráfica de muestra de HDT calcinada.**

Como se puede apreciar en la gráfica, en el caso de la hidrotalcita calcinada también existen un período de pérdida de masa constante y otro más pronunciado. Este primer período de calentamiento produce una pérdida de masa de manera constante desde el inicio del calentamiento hasta los 350°C, donde se acentúa y produce una pérdida significativamente mayor hasta los 400°C, aproximadamente. A partir de ahí, continúa con la cadencia de pérdida del primer período hasta llegar a los 600°C máximos, donde se estabiliza la masa de la hidrotalcita hasta volver a la temperatura inicial. La variación de masa refleja una pérdida de 4,05 mg de la muestra inicialmente analizada (Figura 4-9). Respecto al flujo de calor, se puede ver que la hidrotalcita calcinada presenta unos valores de picos máximos superiores a los de la hidrotalcita seca. En este caso se observan 3 picos diferentes, el primero en 80°C, el segundo en 350°C y el último cerca de los 600°C.



**Figura 4-9 Gráfica de variación de masa HDT calcinada.**

En cuanto a pérdida de masa: la HDT seca pierde más masa (5,7 mg) que la HDT calcinada (4,05 mg). También se puede sacar en claro que la HDT seca tiene una pérdida de masa más lenta que la HDT calcinada, acentuándose aún más a medida que se acercan las temperaturas altas; sin embargo, la HDT calcinada presenta mayor regularidad en cuanto a la cadencia de dicha pérdida, y una estabilización de la masa más temprana que en la HDT seca.

Respecto al flujo de calor, se puede apreciar cómo tienen picos de calor en temperaturas muy similares, con la diferencia que la HDT calcinada experimenta 3 picos de calor, mientras que la HDT seca solo experimenta 2. Estos picos flujos de calor tienen origen cuando se produce la retención de calor y la liberación de este, por parte de las muestras analizadas.

Como conclusión, se tiene que la HDT calcinada tiene una pérdida de masa menor y a un ritmo más constante que la presentada en el caso de la HDT obtenida por secado, no sufriendo decrementos de masa tan pronunciados como en esta última; esto es en parte a que la HDT calcinada cuenta con más disponibilidad superficial en su estructura (lo que la hace más eficaz a la hora de atrapar las concentraciones de fosfatos). La HDT calcinada también presenta mayor sensibilidad a la temperatura a la que se le somete; el último ascenso de la temperatura en la HDT calcinada se produce en su tercer pico (600°C), mientras que en el caso de la HDT seca se da para una temperatura de 430°C (segundo pico de calor).

#### **4.4 Resultados de la recuperación de fosfato.**

Primeramente, se analizaron los datos obtenidos en la primera fase de nuestro experimento, es decir, en el proceso de adsorción. Tras haber realizado el proceso anteriormente detallado, se introdujeron de una en una las distintas celdas en el interior del espectrofotómetro. Tras realizar las mediciones, se obtuvieron los datos recogidos en la Tabla 4-16.

PROCESO DE ADSORCIÓN	
Tiempo de agitación (min)	Valor absorbancia
1	0,034
5	0,021
10	0,017
20	0,007
40	0,002

Tabla 4-16 Valores de absorbancia para el fosfato con HDT calcinada.

Con ello, se concluye con que el valor de absorbancia obtenida en cada muestra depende del tiempo de agitación al que éstas se sometan. A medida que aumenta el tiempo, se puede observar una reducción en el líquido, ya que el sólido está adsorbiendo a éste. De este modo, vemos como el valor de absorbancia de la muestra de 1 minuto de agitación es de 0,034 hasta llegar al valor ínfimo de 0,002 de la que lleva 40 minutos introducida en el agitador orbital (Figura 4-10). De este experimento podemos deducir que una fracción significativa del fosfato se adsorbe en los primeros 16 minutos de experimento, disminuyendo los valores de forma marcada a partir de ese momento. Debido al proceso de adsorción observado, podría exponerse un estudio de adsorción en continuo, que se realizaría a pequeña escala en columnas de adsorción; de esta forma, se podría estudiar la viabilidad para su implantación en sistemas de depuración donde los tiempos de residencia son relativamente cortos.



Figura 4-10 Gráfica absorbancia - tiempo para el fosfato con HDT calcinada (42 min).

Una vez obtenidos dichos valores y habiendo demostrado la relación inversamente proporcional entre el tiempo de agitación y la absorbancia, se procede a realizar la fase de desorción. Tras haber añadido el agua destilada y reactivos a la hidrotalcita calcinada, se agita durante 10 minutos y se introduce en el espectrofotómetro (configurado con una longitud de onda de 690 nm). Una vez realizada la medición, se obtiene un valor de absorbancia de 2,084 (Tabla 4-17).

DESORCIÓN
Valor absorbancia con HDT + 5 mL agua destilada + reactivos
2,084

**Tabla 4-17 Valor absorbancia para desorción de fosfato.**

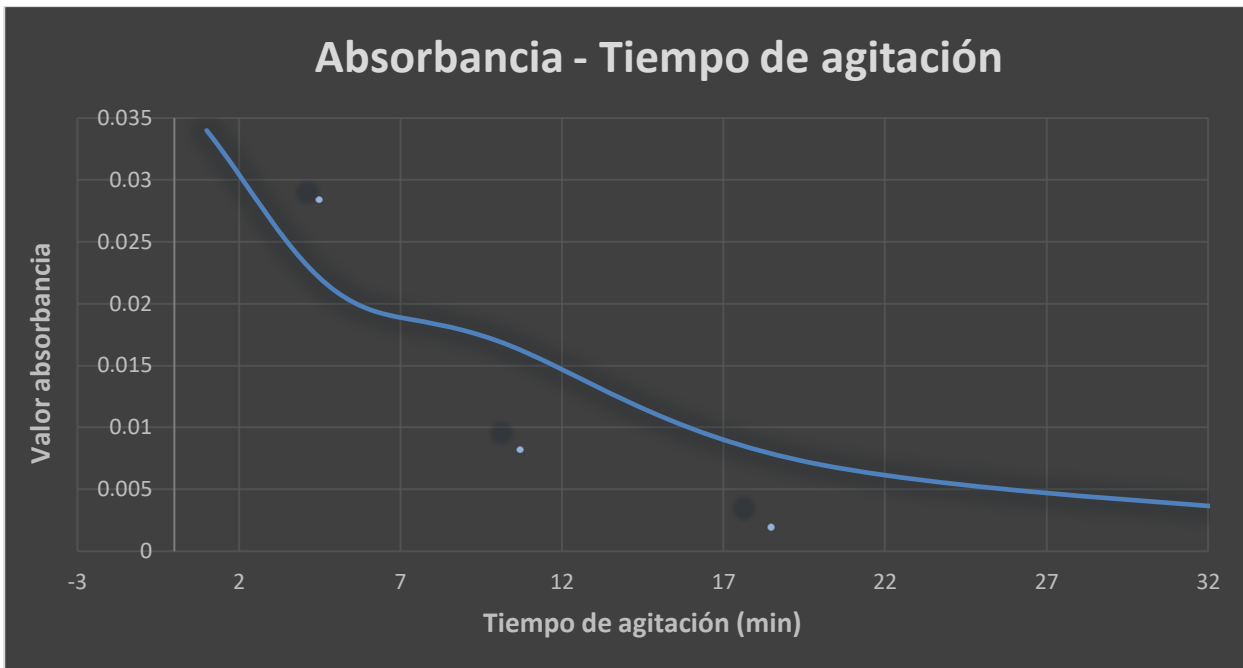
Con este valor obtenido tras la medición, se procedió calcular la concentración de fosfato que se puede recuperar tras este análisis de adsorción y desorción del fosfato adsorbido. El modo de proceder es el mismo que se ha hecho anteriormente en la adsorción de fosfatos con la presencia de la hidrotalcita calcinada. Recordamos que la ecuación de la recta de calibrado obtenida para el fosfato es de  $y = 0,1843x - 0,0853$  y sustituyendo la “y” por el valor obtenido, resulta una concentración final de 11,77 mg/L de fosfato.

A la vista está que este resultado es significativamente bueno, ya que se ha conseguido recuperar más de la mitad de concentración de fosfato que la utilizada inicialmente en este ensayo, una disolución concentrada de 20 mg/L. La recuperación del fósforo es un proceso delicado y puesto a prueba a menudo en la actualidad, debido a la importancia de controlar y regularizar los vertidos de fosfato en los ecosistemas acuáticos. Los métodos actuales para la recuperación del fosfato adsorbido en las EDAR, mayoritariamente, rondan una capacidad de adsorción de entre el 40 y 60%, en su mayoría.

Este ensayo ofrece un resultado similar a otros estudios para la recuperación de fósforo, como por ejemplo el trabajo de Mireia Illana Gregori (*Estudio de la adsorción de fosfatos en aguas de depuradora mediante intercambiadores iónicos*, [61]). En dicho estudio, se desarrolla experimentalmente el proceso de adsorción de los fosfatos usando unas resinas básicas con contenido en hierro. Se procedió a analizar distintas aguas residuales, con distintas concentraciones de contaminantes como fosfatos, sulfatos, nitratos...etc. Mediante un ensayo en Batch, se introdujo 1 g de las resinas en dichas aguas para determinar la cinética de adsorción de fosfatos. Una vez introducidas y agitadas durante 24 horas, se dejaron en reposo. Cuando las resinas estuvieron saturadas de fosfatos, se procede a la desorción de los intercambiadores presentes en las resinas; se lavaron las resinas con abundante agua para desprender cualquier resto de fosfato que pudieran atrapar. Tras unas 4 horas aproximadamente, se concluyó que los análisis de Batch establecían un valor de adsorción del fosfato de entre 50 y 60%, coincidiendo con el resultado obtenido en este ensayo experimental.

En el trabajo experimental de Mikel Sanz Valencia (*Estudio de la recuperación de fósforo en la EDAR de Arazuri-Pamplona*, [74]) se estudiaron diferentes opciones para la eliminación del fósforo presente en dicha EDAR. La opción principal se basa en el uso de los lodos activos, consiguiendo que las corrientes de rechazo alcancen concentraciones de hasta 350 mg/L de fosfato. Las simulaciones hechas a partir de esta técnica permiten extraer un total de 75 kg de fósforo diario con caudales de 377,7 m<sup>3</sup>/día. Para los caudales inferiores a 1600 m<sup>3</sup>/día, se consiguen concentraciones superiores a los 100 mg/L de fósforo, eliminando así más de 150 kg de fósforo diarios.

Analizando los datos obtenidos durante esta fase experimental, es posible la implantación de una mejora futura para la realización de dicho experimento. Teniendo en cuenta los datos y valores de absorbancia obtenidos en la Figura 4-10, se puede establecer un tiempo de agitación de 32 minutos, en lugar de los 42 que se han establecido inicialmente. Esta diferencia de 10 minutos no aporta grandes diferencias en los resultados obtenidos, ya que en el minuto 40 se obtiene un valor de absorbancia de 0,002 y en el minuto 30 se tiene un valor de, aproximadamente, 0,004. De modo que, esta diferencia de absorbancia de 0,002 como mucho, puede considerarse despreciable para la obtención de los resultados deseados (Figura 4-11).



**Figura 4-11 Gráfica absorbancia - tiempo para el fosfato con HDT calcinada (32 min).**

Con esta reducción de 10 minutos en el tiempo de agitación, se consigue reducir el tiempo de trabajo experimental, el uso energético de los equipos y el gasto económico que todo ello conlleva.

## 5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

### 5.1 Conclusiones.

La temática del presente trabajo es la reducción y eliminación de los fosfatos e ibuprofeno presentes en las aguas residuales. Durante el desarrollo del trabajo experimental se llevaron a cabo diferentes procesos de adsorción con fosfatos e ibuprofeno, para comprobar la eficiencia de las hidrotalcitas utilizadas (por secado y calcinada) para la reducción de las concentraciones de fármacos y contaminantes más abundantes en las aguas contaminadas.

1. A la hora de la obtención de sólido, se puede ver que la masa de éste variará en función de la técnica utilizada para ello. Se utilizaron cantidades de sólido filtrado similares, sometiendo una de ellas a calcinación en una mufla durante 2 horas y otra fue introducida en la estufa durante 24 horas. El resultado fue de 2,33 gramos para la HDT obtenida por secado y 1,34 gramos para la HDT calcinada; durante la calcinación, gran parte del agua que contenía el sólido se evapora y reduce su masa.
2. Sobre los sólidos utilizados para la depuración del agua, podemos concluir que la hidrotalcita calcinada en la mufla es más eficaz que la hidrotalcita obtenida por secado. Los porcentajes de adsorción son mayores con ésta, logrando reducir más notablemente las concentraciones de fosfatos tras los ensayos de adsorción.
3. Con el estudio termogravimétrico se demuestra que el sólido obtenido por calcinación presenta una pérdida de masa constante y de menor valor que la hidrotalcita obtenida por secado durante el ciclo de temperaturas al que es sometido. A su vez, también se ha podido comprobar que el calcinado tiene un comportamiento más sensible a la temperatura que la hidrotalcita seca, ya que presenta mayor número de picos en las gráficas del flujo de calor.
4. Con respecto al tiempo de agitación para el desarrollo experimental: se partió de un tiempo de agitación de 42 minutos de la disolución en contacto con el sólido. Sin embargo, como se ha podido comprobar en el laboratorio, la reducción de 10 minutos a este tiempo inicial no altera significativamente los resultados obtenidos; esto supone una reducción del tiempo de desarrollo experimental, ahorro energético de los equipos y un ahorro económico.
5. Con el ensayo de adsorción de fosfato a partir de la hidrotalcita calcinada utilizada para la descontaminación de las disoluciones se obtuvieron resultados satisfactorios. Tras haber aplicado el proceso experimental con 25 mL de una disolución de 20 mg/L de fosfato con hidrotalcita calcinada, se realizó una medida del valor de absorbancia de 2,084; esto corresponde con una concentración de fosfato de 11,77 mg/L. De este modo, se consigue recuperar al menos algo más del 50% del fosfato presente en la disolución concentrada inicial.

## 5.2 Líneas futuras.

Como se ha demostrado en este Trabajo de Fin de Grado, las hidrotalcitas presentan una serie de propiedades adecuadas para la reducción de las concentraciones de fosfatos e ibuprofeno presentes en las aguas residuales. Sin embargo, existen diferentes variantes y posibilidades que se pueden aplicar para conseguir un rendimiento mayor en cuanto a depuración de las aguas contaminadas. Entre estas posibles opciones, destacan:

1. Posibilidad de utilizar diferentes hidrotalcitas para la depuración de las aguas. Existen hidrotalcitas más complejas a las utilizadas en este trabajo, las cuales fueron obtenidas a partir de hidróxido de sodio (NaOH) y las disoluciones de nitrato de magnesio ( $Mg(NO_3)_2$ ) y nitrato de aluminio ( $Al(NO_3)_3$ ), como por ejemplo las obtenidas a partir de carbonato de sodio  $Na_2CO_3$  o a partir de diferentes compuestos de hierro.
2. Se podría realizar este mismo ensayo con diferentes compuestos y cantidades de cada uno, obteniendo unas hidrotalcitas de diferentes propiedades; de este modo se podrían comparar con las utilizadas en este ensayo, en cuanto a términos de efectividad y rendimiento. El objetivo de todo ello es determinar qué hidrotalcita es la idónea para la depuración de los diferentes tipos de aguas.
3. También podrían realizarse los ensayos de desorción con diferentes disolventes, para comprobar la efectividad de éstos y poder hacer una comparativa con los resultados obtenidos a partir de su uso con los de este trabajo.
4. Como ya se ha visto anteriormente, se podría intentar reducir el tiempo de trabajo experimental sin mermar la efectividad del ensayo. Esta mejora supondría el ahorro de tiempo, energía y dinero a la hora de la realización del experimento.
5. Por último, y si se tiene la posibilidad, sería interesante introducir las diferentes hidrotalcitas en un filtro físico para ser utilizadas en los reactores. Esta última sería una línea futura interesante para tener en cuenta ya que esto es una aplicación muy demandada actualmente.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Lenntech, «FAQ de la Contaminación del Agua,» 2020. [En línea]. Available: <https://www.lenntech.es/faq-contaminacion-agua.htm>.
- [2] Zarza, Laura F., «¿Qué es la contaminación del agua?,» [En línea]. Available: <https://www.iagua.es/respuestas/que-es-contaminacion-agua>.
- [3] Iberdrola, «La contaminación del agua: cómo no poner en peligro nuestra fuente de vida,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.iberdrola.com/sostenibilidad/contaminacion-del-agua>.
- [4] Markleen, «Nuevas barreras autoinflables para el puerto de Oslo,» 2020. [En línea]. Available: <https://markleen.com/es/barreras-autoinflables-puerto-oslo/>.
- [5] G. García, «La contaminación del agua,» 2002.
- [6] BOE, «Real Decreto 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas.,» 2011.
- [7] AgenciaSic, «El fósforo ha pasado de ser un nutriente a ser un contaminante,» 2017. [En línea]. Available: <https://www.agenciasinc.es/Noticias/El-fosforo-ha-pasado-de-ser-un-nutriente-a-ser-un-contaminante-global>.
- [8] Tintorería & Lavandería, «Contaminación de las Aguas. Fosfatos,» [En línea]. Available: <https://www.tintoreriaylavanderia.com/lavanderia/61-jabon-detergente/269-contaminaguas.html>.
- [9] Malen Ruiz de Elvira, «Los detergentes sin fosfatos provocan una polémica científica y ecológica,» 1990. [En línea]. Available: [https://elpais.com/diario/1990/03/04/sociedad/636505201\\_850215.html](https://elpais.com/diario/1990/03/04/sociedad/636505201_850215.html).
- [10] Montse Peirón, «El impacto ambiental de los detergentes convencionales,» 2018. [En línea]. Available: <https://opcions.org/es/consumo/impacte-ambiental-dels-detergents/>.
- [11] C. A. D. I. Iglesia, «Estudio del proceso de adsorción de fosfatos en hidróxidos dobles laminares,» 2019.

- [12] BBC, «Medicamentos, los nuevos contaminantes de las aguas,» 2012. [En línea]. Available: [https://www.bbc.com/mundo/noticias/2012/12/121210\\_ciencia\\_medicamentos\\_oceano\\_dp](https://www.bbc.com/mundo/noticias/2012/12/121210_ciencia_medicamentos_oceano_dp).
- [13] Página12, «El efecto colateral inesperado del ibuprofeno,» 2018. [En línea]. Available: <https://www.pagina12.com.ar/138449-el-efecto-colateral-inesperado-del-ibuprofeno>.
- [14] Eroski, «Medicamentos en el agua, los nuevos contaminantes,» 2017. [En línea]. Available: <https://revista.consumer.es/portada/medicamentos-en-el-agua-los-nuevos-contaminantes.html>.
- [15] Centro de agua, «Un estudio compila hallazgos de contaminación por fármacos en el agua,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.iagua.es/noticias/centro-agua-america-latina-y-caribe/estudio-compila-hallazgos-contaminacion-farmacos-agua>.
- [16] elDiario.es, «Cuál es el máximo diario de Ibuprofeno recomendable?,» 2017. [En línea]. Available: [https://www.eldiario.es/consumoclaro/cuidarse/maximo-diario-ibuprofeno-recomendable\\_1\\_3075893.html](https://www.eldiario.es/consumoclaro/cuidarse/maximo-diario-ibuprofeno-recomendable_1_3075893.html).
- [17] S. Ibérica, «Eutrofización: Causas, consecuencias y soluciones,» 2018. [En línea]. Available: <https://www.iagua.es/noticias/sewervac-iberica/eutrofizacion-causas-consecuencias-y-soluciones>.
- [18] Germán Portillo, «Eutrofización,» [En línea]. Available: <https://www.renovablesverdes.com/eutrofizacion/>.
- [19] Sociedad, «Un problema urgente. La contaminación del agua.,» 2020. [En línea]. Available: [https://www.clarin.com/sociedad/contaminacion-del-agua-causas-consecuencias-y-todo-lo-que-hay-que-saber\\_0\\_awALjNQd.html](https://www.clarin.com/sociedad/contaminacion-del-agua-causas-consecuencias-y-todo-lo-que-hay-que-saber_0_awALjNQd.html).
- [20] El Heraldo, «Colombia, España y otros 30 países confiscan 1.346 toneladas de pesticidas,» [En línea]. Available: <https://www.elheraldo.co/colombia/colombia-espana-y-otros-30-paises-confiscan-1346-toneladas-de-pesticidas-731283>.
- [21] Parlamento Europeo, «Directiva 91/271/CEE: tratamiento de las aguas residuales urbanas,» 2008. [En línea]. Available: <https://eurlex.europa.eu/legalcontent/ES/TXT/?uri=LEGISSUM%3A128008>.
- [22] BOE, «Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas,» 2000.
- [23] Luis Domínguez Gómez, «Recuperación de fosfatos de aguas residuales con zeolitas en ensayos de discontinuo,» 2020.
- [24] BOE, «REAL DECRETO 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-/ey 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.,» 1996.
- [25] BOE, «REAL DECRETO 2116/1998, de 2 de octubre, por el que se modifica el Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales,» 1998.
- [26] Spena Group, «El tratamiento de las aguas residuales,» [En línea]. Available: <https://spenagroup.com/tipos-tratamiento-agua-aguas-residuales/>.

- [27] TAMECO, «Tipos de tratamiento de aguas residuales,» 2020. [En línea]. Available: <https://tameco.es/tipos-de-tratamiento-de-aguas-residuales/>.
- [28] Ariadna García-Astillero, «Tipos de tratamiento de aguas residuales,» 2018. [En línea]. Available: <https://www.ecologiaverde.com/tipos-de-tratamiento-de-aguas-residuales-1448.html>.
- [29] Feria Virtual, «Puente decantador circular: diseñado para realizar una separación mecánica de sólidos y partículas en suspensión,» [En línea]. Available: <http://www.interempresas.net/Agua/FeriaVirtual/Producto-Puente-circular-Daga-MR06-114184.html>.
- [30] «Cómo funcionan los Equipos DAF para depuradoras,» [En línea]. Available: <http://aguasindustriales.es/como-funcionan-los-equipos-daf-para-depuradoras/>.
- [31] «Sistemas de dosificación o neutralización para el tratamiento de aguas residuales,» [En línea]. Available: <https://zaragozaonline.com/20170731/sistemas-de-dosificacion-o-neutralizacion-para-el-tratamiento-de-aguas-residuales/>.
- [32] iagua, «¿Qué es el proceso de lodos activados?,» 2015. [En línea]. Available: <https://www.iagua.es/noticias/espana-mexico-portugal/soluciones-medioambientales-y-aguas/16/02/15/que-es-proceso-lodos>.
- [33] José Manuel Castro Moreno, Manuel Jesús López Pérez, Carlos Martín Rodríguez, Alfonso Muñoz Vicente, « Sistema de reducción de lodos en tratamientos de aguas residuales,» 2011.
- [34] AguasResiduales, «Digestión anaerobia de fangos de EDAR, problemas y soluciones,» [En línea]. Available: <https://www.aguasresiduales.info/revista/blog/digestion-anaerobia-de-fangos-de-edar-problemas-y-soluciones>.
- [35] «Depuración biológica de las aguas residuales urbanas,» 2017.
- [36] María Juliana Knobelsdorf Miranda, «Eliminación biológica de nutrientes en un ARU de baja carga orgánica mediante el proceso VIP,» 2005.
- [37] Tecpa, «Filtros verdes en depuración de aguas residuales,» [En línea]. Available: <https://www.tecpa.es/filtro-verde-depuracion-aguas-residuales/>.
- [38] Elena Caballero Moreno, «Eliminación de nutrientes mediante el uso de filtros verdes en el río Choluteca (Tegucigalpa),» Sevilla, 2017.
- [39] Filtros Verdes, «Bioingeniería,» [En línea]. Available: <https://sites.google.com/site/bioingenieriauv15/unidad-1-sistemas-de-depuracion-de-agua/1-3-filtros-verdes>.
- [40] Smasa, «¿Qué son los lechos bacterianos y cómo funcionan?,» [En línea]. Available: <http://www.smasa.net/que-son-lechos-bacterianos/>.
- [41] AguasResiduales, «Eliminación de Nitrógeno y Fósforo en EDARs con Biodiscos "Evaluación de la formación de estruvita",» 2014. [En línea]. Available: <https://www.aguasresiduales.info/revista/articulos/eliminacion-de-nitrogeno-y-fosforo-en-edars-con-biodiscos-evaluacion-de-la-formacion-de-estruvita>.

- [42] Sergio Tuset, «LA ELECTROCOAGULACIÓN, UN TRATAMIENTO ECONÓMICO Y EFICAZ PARA LAS AGUAS RESIDUALES,» 2014. [En línea]. Available: <https://blog.condorchem.com/electrocoagulacion-aguas-residuales/>.
- [43] GEDAR, «Bioreactor de membrana MBR,» [En línea]. Available: <https://www.gedar.com/residuales/tratamiento-biologico-aerobio/bioreactor-membrana-mbr.htm>.
- [44] Sefiltra, «Esterilizador de agua por radiación ultravioleta,» [En línea]. Available: <https://www.sefiltra.com/esterilizador-de-agua-por-luz-ultravioleta/>.
- [45] ANA MARÍA GARCÍA MORA, «ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA,» 2015.
- [46] Marcela Papamija y Victor Sarria, «Degradación fotocatalítica del ibuprofeno empleando dióxido de titanio».
- [47] FluenceCorp, «¿Qué es el Intercambio Iónico?,» 2016. [En línea]. Available: <https://www.fluencecorp.com/es/que-es-el-intercambio-ionico/>.
- [48] ÓSCAR BARCELÓ GARCÍA , «ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DEL IBUPROFENO MEDIANTE ENSAYOS DE OZONIZACIÓN CATALIZADA,» 2018.
- [49] Natalia De La Cruz González, «Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante Procesos de Oxidación Avanzados».
- [50] Guillermo Estanques, «Métodos o tipos de tratamiento de aguas residuales,» 2016. [En línea]. Available: <https://tratamientodeaguasresiduales.net/tipos/>.
- [51] Sergio Tuset, «Cristalización de sal y agua (tratamiento de efluentes,» [En línea]. Available: <https://blog.condorchem.com/cristalizacion-de-sal/>.
- [52] Elena Rama Huecas, «Estruvita, el problema que se convirtió en solución,» [En línea]. Available: <https://www.iagua.es/blogs/elena-rama/estruvita-el-problema-que-se-convirtio-en-solucion>.
- [53] LAURA PASTOR ALCANIZ, «Estudio de la precipitación y recuperación del fósforo presente en las aguas residuales en forma de estruvita,» 2008.
- [54] Lenntech, «Eliminación del fósforo del agua residual,» [En línea]. Available: <https://www.lenntech.es/eliminacion-del-fosforo>.
- [55] G. C. F. D. Rafael D, «Aplicación de hidrotalcitas como adsorbentes para la reducción de la contaminación por plaguicidas de aguas y suelos.,» 2010.
- [56] Mikel Sanz Valencia, «Eliminación biológica de Nitrógeno y Fósforo en EDAR's,» 2014. [En línea]. Available: <https://www.aguasresiduales.info/revista/blog/eliminacion-biologica-de-nitrogeno-y-fosforo-en-edars>.
- [57] Sergio Tuset, «Adsorción en carbón activado para el tratamiento de aguas residuales,» 2015. [En línea]. Available: <https://blog.condorchem.com/adsorcion-en-carbon-activado-para-el-tratamiento-de-aguas-residuales/>.
- [58] «Sistema de adsorción».

- [59] ProcesosHidráulicos, «Desmineralización de Aguas Industriales,» [En línea]. Available: <https://tratamientosydepuraciondelagua.com/aguas-industriales/>.
- [60] Condorchem, «Resinas de intercambio iónico,» [En línea]. Available: <https://condorchem.com/es/resinas-intercambio-ionico/>.
- [61] Mireia Illana Gregori, «Estudio de la adsorción de fosfatos en aguas de depuradora mediante intercambiadores iónicos,» 2014.
- [62] WetCorp, «Resinas de intercambio iónico,» [En línea]. Available: <https://www.wet-corp.com/soluciones/resinas-de-intercambio-ionico/>.
- [63] Camfil, «Historia del carbón activo,» [En línea]. Available: <https://www.camfil.com/es-es/insights/innovation-technology-and-research/journey-of-activated-carbon>.
- [64] Lenntech, «Activated carbon adsorption,» [En línea]. Available: <https://www.lenntech.com/library/adsorption/adsorption.htm>.
- [65] D. Serrano, S. Suárez, J. Lema, F. Omil, «Uso de carbón activo para la eliminación de microcontaminantes farmacéuticos y cosméticos en reactores biológicos de tratamiento de aguas».
- [66] Gestor de Residuos, «Carbón activo de alta eficiencia y bajo coste para el tratamiento de aguas residuales industriales,» 2016. [En línea]. Available: <https://www.gestoresderesiduos.org/noticias/carbon-activo-de-alta-eficiencia-y-bajo-coste-para-el-tratamiento-de-aguas-residuales-industriales>.
- [67] Sercalia, «Descripción de la Zeolita Sintética,» [En línea]. Available: <https://www.sercalia.com/zeolita-sintetica/>.
- [68] GranjaLaPaz, «Zeolita: ¿Qué es? ¿Para qué sirve? ¿Beneficios?,» 2020. [En línea]. Available: <https://www.granjalapaz.com/2020/09/18/zeolita-qué-es-para-qué-sirve-beneficios/>.
- [69] C. David R Martínez, «Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología,» 2012.
- [70] Esperanza Durán Reina, «Arcillas y biocarbones para la eliminación de contaminantes de origen agrícola en aguas: ensayo en filtro a escala precomercial,» 2017.
- [71] J. Suárez y A. Jácome, «Eliminación de fósforo en los procesos de depuración de aguas residuales,» 2007.
- [72] Tamara Ferrando Beneyto, «Uso de zeolitas para la reducción de fosfatos en el agua,» Gandía, 2020.
- [73] Mario Requena Molina, «Diseño de un sistema combinado de carbón activo y reactor biológico secuencial para eliminación de compuestos farmacéuticos presentes en aguas residuales urbanas,» Valencia, 2018.
- [74] Mikel Sanz Valencia, «Estudio de la recuperación de fósforo en la EDAR de Arazuri-Pamplona,» Valencia, 2014.
- [75] «Infografía impacto contaminación agua,» 2017.
- [76] Jairo Fernández, «Ríos de Ibuprofeno,» 2012. [En línea]. Available: <https://www.iagua.es/blogs/Jairo-Fernández/rios-de-ibuprofeno>.

- [77] Noticias Parlamento Europeo, «Eliminar los fosfatos de los detergentes para mejorar la calidad del agua,» 2011. [En línea]. Available: <https://www.europarl.europa.eu/news/es/headlines/society/20110610STO21210/eliminar-los-fosfatos-de-los-detergentes-para-mejorar-la-calidad-del-agua>.
- [78] «Diario oficial de las comunidades europeas,» 2018.
- [79] «Neutralización,» [En línea]. Available: <https://www.lapsolite.com.mx/productos/?pro=64&producto=Neutralizaci%C3%B3n&id=1>.
- [80] David Nuevo, «Cloración en tratamientos de aguas,» 2018. [En línea]. Available: <https://www.tecpa.es/cloracion-tratamiento-aguas/>.
- [81] AguasIndustriales, «Manual básico de ósmosis inversa en la industria,» [En línea]. Available: <http://aguasindustriales.es/manual-basico-de-osmosis-inversa-en-la-industria/>.
- [82] Gustavo Col, «Filtros lentos de arena: una alternativa de depuración de agua en pequeñas comunidades,» [En línea]. Available: <https://www.iagua.es/blogs/gustavo-florez/filtros-lentos-arena-alternativa-depuracion-agua-pequenas-comunidades>.
- [83] O. Calviño, «Filtración de aguas residuales para reutilización,» 2009.
- [84] USAL, «Depuración de vertidos,» [En línea]. Available: [https://cidta.usal.es/contamin\\_agua/www1/www1.ceit.es/Asignaturas/Ecologia/Hipertexto/11CAgu/180Depur.htm](https://cidta.usal.es/contamin_agua/www1/www1.ceit.es/Asignaturas/Ecologia/Hipertexto/11CAgu/180Depur.htm).
- [85] Rodríguez A, Ovejero G, García J., «Eliminación de contaminantes emergentes mediante adsorción empleando xerogel de carbón».
- [86] Yúbal Fernández, «Qué son y para qué sirven las bolsitas de gel de sílice,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.xataka.com/otros/que-son-y-para-que-sirven-las-bolsitas-de-gel-de-silice-que-vienen-en-algunas-cajas-de-electronica>.
- [87] Sercalia, «Qué es el Gel de Sílice – Propiedades básicas,» [En línea]. Available: <https://www.sercalia.com/gel-de-silice/>.
- [88] Camen-q, «Alumina Activada,» [En línea]. Available: <https://camen-q.com/es/alumina-activada-desecamen/>.
- [89] RETEMA, «Arcillas para eliminar contaminantes emergentes de las aguas residuales industriales,» 2017. [En línea]. Available: <https://www.retema.es/noticia/incorporan-arcillas-para-mejorar-los-procesos-de-depuracion-de-aguas-industriales-iCPAT>.
- [90] RETEMA, «Incorporan arcillas para mejorar los procesos de depuración de aguas industriales, RETEMA,» 2017. [En línea]. Available: <https://www.retema.es/noticia/incorporan-arcillas-para-mejorar-los-procesos-de-depuracion-de-aguas-industriales-iCPAT>.
- [91] Juan Peribañez, «Los microporos y los mesoporos,» 2014. [En línea]. Available: <http://explicaciones-simples.com/2014/10/25/los-microporos-y-los-mesoporos/>.
- [92] BOE, «Directiva 91/271/CE,» 2000.

