

RAFAEL MARÍN GALVÍN

PROCESOS FISICOQUÍMICOS EN DEPURACIÓN DE AGUAS

TEORÍA, PRÁCTICA Y PROBLEMAS RESUELTOS

SEGUNDA EDICIÓN



RAFAEL MARÍN GALVÍN

**PROCESOS FISICOQUÍMICOS
EN DEPURACIÓN DE AGUAS**

Teoría, práctica y problemas
resueltos

Segunda edición



Madrid • Buenos Aires • México • Bogotá

© Rafael Marín Galvín, 2026
(edición digital)

2^a edición, 2026
1^a edición, 2012

Reservados todos los derechos.

“No está permitida la reproducción total o parcial de este libro, ni su tratamiento informático, ni la transmisión de ninguna forma o por cualquier medio, ya sea electrónico, mecánico por fotocopia, por registro u otros métodos, sin el permiso previo y por escrito de los titulares del Copyright.”

Ediciones Díaz de Santos
Internet: <http://www.editediazdesantos.com>
E-mail: ediciones@editediazdesantos.com

ISBN: 978-84-9052-576-0 (edición papel)
e-ISBN: 978-84-9052-577-7 (edición digital)
Depósito Legal: M-4510-2026

Diseño de cubierta y Fotocomposición: P55 Servicios Culturales

RESEÑA DEL AUTOR

Rafael Marín Galvín (1958, Córdoba, España) es Licenciado y Doctor en Ciencias Químicas, y Máster en Medio Ambiente (Universidad de Córdoba). Hasta su jubilación en 2025, ha sido Jefe de Control de Calidad de la Empresa Municipal de Aguas de Córdoba, S.A. y Director de la Cátedra EMACSA/Universidad de Córdoba. Su actividad profesional se inicia en 1982 dentro del control de calidad y procesos de tratamiento y depuración de aguas, con especial atención a los contaminantes de preocupación emergente. También, hasta 2025, ejerció como coordinador de los grupos de trabajo profesionales de *Inspección de Vertidos y Laboratorio*, de *Microplásticos* y del de elaboración de la *Encuesta periódica de Suministro y Depuración en España*, en la Asociación Española del Agua Urbana (DAQUAS), y del de *Calidad y Tratamiento del Agua* en la Asociación de Aguas y Saneamientos de Andalucía (ASA). Ha sido profesor de la Universidad de Córdoba (1999 a 2011), de la Escuela de Organización Industrial (EOI) de Sevilla, siendo actualmente profesor del Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas del Ministerio de Transición Ecológica y Reto Demográfico de España, y de la Universidad de Oviedo. Intervino como miembro en los grupos de trabajo que elaboraron entre AENOR y DAQUAS las normas UNE-EN 149002 sobre desechables en saneamientos, y la UNE-EN 149401 sobre ordenanzas de vertidos a saneamientos. También ha sido durante varios años Vicepresidente de la Asociación de Químicos de Andalucía y Vicedecano del Colegio de Químicos del Sur.

Finalmente, es revisor de varias revistas de investigación internacionales, ha dirigido varias Tesis Doctorales, de Licenciatura y de Fin de Grado, habiendo publicado 10 libros, 16 monografías, y siendo autor de más de 350 artículos técnicos, comunicaciones y clases magistrales en congresos, jornadas técnicas y cursos de aguas de diferente nivel.

Contacto:

Correo-e: margal58@gmail.com

Redes profesionales:

Perfil de linkedin: linkedin.com/in/rafael-marin-galvin

ResearchGate

ORCID ID: orcid.org/0000-0002-1601-4728

OTROS LIBROS DEL AUTOR

- ***Análisis de Aguas y Ensayos de Tratamiento (1995)***. Páginas: 719.
Editorial: GPE S.A.
ISBN: 84-86052-20-3.
- ***Química, Microbiología, Tratamiento y Control analítico de aguas: una introducción al tema (1996)***. Páginas: 243.
Editorial: Servicio de Publicaciones, Universidad de Córdoba.
ISBN: 84-7801-315-6.
- ***Fisicoquímica de Aguas (1999)***. Páginas: 466.
Editorial: Díaz de Santos S.A.
ISBN: 84-7978-382-6.
- ***Fisicoquímica y Microbiología de los Medios Acuáticos. Tratamiento y Control de Calidad de Aguas (2003)***. Páginas: 336.
Editorial: Díaz de Santos S.A.
ISBN: 84-7978-590-X.
- ***Ciclo Integral del Agua (2008)***. Páginas: 33 diapositivas (soporte digital).
Editorial: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba.
ISBN: 978-84-7801-909-0.
- ***CINETQUIM. Herramienta de Autoevaluación en Cinética Química (2008)***. Soporte digital.
Editorial: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba.
ISBN: 978-84-691-7538-5.
- ***CQTEST. Generador de exámenes test para Cinética Química (2009)***. Soporte digital.
Editorial: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba.
ISBN: 978-84-613-1113-2.
- ***Procesos fisicoquímicos en depuración de aguas. Teoría, práctica y problemas resueltos. 1ª ed. (2012)***. Páginas: 362
Editorial: Díaz de Santos, S.A.
ISBN: 978-84-9969-387-3.
- ***Fisicoquímica y Microbiología de los Medios Acuáticos. Tratamiento y Control de Calidad de Aguas (2ª edición) (2019)***. Páginas: 440.
Editorial: Díaz de Santos S.A.
ISBN: 978-84-9052-210-3.
- ***Micropolásticos en aguas de consumo: estado del arte en Europa (2024)***. Páginas: 147.
Editorial: Generis Publishing.
ISBN: 979-8-8924\$-707-\$.

ÍNDICE

Reseña del autor.....	IX
Presentación	XVII
Agradecimientos.....	XXIII
1. Procesos químicos empleados en depuración de aguas: teoría y práctica.....	1
Generalidades	1
Coagulación química	2
<i>Definiciones básicas.....</i>	2
<i>Naturaleza de las partículas presentes en las aguas residuales.....</i>	3
<i>Carga superficial en partículas coloidales: doble capa eléctrica.....</i>	3
<i>Interacciones partícula-partícula.....</i>	5
<i>Coagulación por sales metálicas hidrolizables: efecto y acción</i>	10
<i>Aproximación a la coagulación-floculación a escala práctica: decantación</i>	18
Precipitación química.....	28
<i>Eliminación de fósforo mediante precipitación química.....</i>	30
<i>Eliminación de metales pesados mediante precipitación química.....</i>	34
<i>Coprecipitación de metales pesados y fósforo.....</i>	38
Neutralización, control de incrustaciones y estabilización de efluentes	38
<i>Neutralización: ajuste de pH.....</i>	38
<i>Control de incrustaciones: equilibrio carbónico de un agua</i>	40
<i>Estabilización de efluentes.....</i>	42
Oxidación-Reducción	42
<i>Reacciones químicas de oxidación-reducción</i>	42
<i>Potenciales de semirreacción.....</i>	43
<i>Potenciales de reacciones redox completas</i>	44
<i>Aplicaciones prácticas de la oxidación-reducción</i>	45
<i>Procesos de reducción</i>	48
<i>Práctica de la oxidación.....</i>	49
<i>Oxidación mediante empleo de aire.....</i>	56
Procesos de Oxidación Avanzada (AOP)	58
<i>Ozono y UV</i>	59
<i>Ozono y peróxido de hidrógeno</i>	60
<i>UV y peróxido de hidrógeno.....</i>	60
<i>Proceso Fenton y Foto-Fenton</i>	60
Desinfección	61
<i>Mecanismo de la desinfección.....</i>	63
<i>Factores que influyen en la actividad de los desinfectantes</i>	64
<i>Aspectos prácticos de la desinfección</i>	66
Control químico de olores en las EDAR	74
<i>Tipos y fuentes de olores en aguas residuales.....</i>	75
<i>Comportamiento de los olores.....</i>	76

<i>Estrategias para control de olores</i>	77
<i>Adición de reactivos químicos al agua residual.....</i>	79
<i>Empleo de reactivos enmascarantes y neutralizantes.....</i>	79
<i>Tratamiento químico de olores en fase gaseosa.....</i>	79
<i>Adsorción de olores en fase gaseosa.....</i>	81
<i>Tratamiento térmico</i>	81
2. Procesos físicos y otros procesos químicos empleados en depuración de aguas:	
teoría y práctica.....	83
Introducción.....	83
Eliminación de sustancias groseras: desbaste y dilaceración.....	83
<i>Desbaste o tamizado</i>	83
<i>Dilaceración</i>	85
Desarenado-desengrasado.....	86
Flotación. Flotadores	89
Filtración-adsorción.....	92
<i>Filtración sobre lecho filtrante.....</i>	94
<i>Práctica de la filtración sobre lecho filtrante</i>	98
<i>Adsorción.....</i>	104
Empleo de membranas filtrantes.....	110
Intercambio iónico	116
Destilación-evaporación.....	122
<i>Evaporación de efecto múltiple</i>	124
<i>Evaporación flash multietapa</i>	124
<i>Destilación mediante compresión de vapor</i>	125
Corrección y afino.....	125
<i>Ajuste de pH.....</i>	125
<i>Remineralización</i>	126
<i>Inhibición a la corrosión</i>	126
<i>Otros fines</i>	126
3. Sistemas de apoyo en depuración de aguas: introducción a la hidráulica.....	127
Conceptos básicos de hidráulica.....	127
<i>Densidad absoluta</i>	127
<i>Densidad relativa.....</i>	128
<i>Presión.....</i>	128
<i>Altura de elevación</i>	128
Clasificación de las bombas: introducción al tema	133
<i>Bombas centrífugas</i>	134
<i>Bombas rotativas</i>	150
<i>Bombas alternativas</i>	157
<i>Bombas especiales: eyectores y bombas mammut.....</i>	158
<i>Protecciones de una bomba.....</i>	161
<i>Instalación de bombas en serie y en paralelo.....</i>	161
Tornillos de Arquímedes.....	163

4. Tratamiento fisicoquímico en depuración de aguas residuales domésticas.....	167
Generalidades	167
Esquemas de tratamiento en depuración de aguas residuales urbanas.....	169
<i>Depuración fisicoquímica integral</i>	169
<i>Tratamiento fisicoquímico previo al biológico</i>	170
<i>Tratamiento fisicoquímico paralelo al biológico</i>	171
<i>Tratamiento fisicoquímico posterior al biológico</i>	172
Algunas consideraciones sobre la depuración de las aguas residuales urbanas en un próximo futuro	174
<i>Introducción a las características de las aguas residuales</i>	175
<i>Actualización sobre las características de las aguas residuales en España.</i>	180
<i>Normas de calidad ambiental en materia de aguas...</i>	194
<i>Depuración de compuestos y sustancias de preocupación emergente (prioritarias, prioritarias peligrosas y preferentes) en las EDAR biológicas</i>	207
<i>A modo de conclusiones</i>	213
Aproximación al tratamiento cuaternario de aguas residuales urbanas derivado de la Directiva 2024/3019	213
5. Depuración fisicoquímica de aguas residuales y efluentes industriales	221
Introducción y generalidades.....	221
<i>Precipitación química</i>	221
<i>Coagulación-flocculación</i>	221
<i>Flotación</i>	222
<i>Cimentación</i>	222
<i>Complejación</i>	222
<i>Adsorción</i>	222
<i>Extracción con disolventes</i>	223
<i>Evaporación-destilación</i>	223
<i>Intercambio iónico</i>	223
<i>Tratamientos electrolíticos</i>	224
<i>Procesos de membrana</i>	224
Ejemplos prácticos de depuración de diversos vertidos industriales	225
<i>Aguas residuales de preparación de salsas y mayonesas</i>	225
<i>Aguas residuales de productos precocinados</i>	226
<i>Efluentes procedentes del aderezo y envasado de aceitunas</i>	227
<i>Efluentes de producción de conservas de pescado</i>	228
<i>Vertidos procedentes de la elaboración de zumos</i>	230
<i>Aguas residuales de cerveceras</i>	230
<i>Industria vinícola</i>	231
<i>Vertidos procedentes de fabricación de bebidas no alcohólicas</i>	231
<i>Efluentes de envasado de conservas vegetales</i>	232
<i>Industria láctea</i>	233

<i>Industria cárnica y mataderos</i>	234
<i>Explotaciones porcinas</i>	235
<i>Industria del curtido</i>	235
<i>Aguas residuales procedentes de instalaciones de RSU</i>	236
<i>Vertidos de la industria vidriera</i>	237
<i>Aguas procedentes de la industria papelera</i>	238
<i>Minería y extracción de metales.....</i>	240
<i>Efluentes de industrias siderúrgicas y del hierro.....</i>	240
<i>Efluentes de la industria del cobre.....</i>	242
<i>Aguas residuales del procesado de aluminio.....</i>	243
<i>Aguas residuales de la industria del automóvil</i>	244
<i>Acabado de superficies.....</i>	247
<i>Vertidos de talleres de automoción</i>	248
<i>Talleres mecánicos</i>	250
<i>Efluentes de la industria cerámica.....</i>	250
<i>Aguas residuales de producción de jabones y detergentes.....</i>	252
<i>Efluentes de producción de microcelulosa.....</i>	252
<i>Aguas residuales de industrias farmaceúticas</i>	253
<i>Efluentes de producción de TNT.....</i>	255
<i>Efluentes de producción de pesticidas</i>	256
<i>Efluentes de producción de pinturas, barnices y tintas.....</i>	257
<i>Aguas residuales de la industria del fosfato</i>	258
<i>Vertidos de la industria de los plásticos y resinas.....</i>	259
<i>Sector de la joyería</i>	263
<i>Petroquímica y refino</i>	263
<i>Industria química fina</i>	263
<i>Industria textil</i>	265
<i>Lavanderías industriales.....</i>	267
<i>Industria de la madera y del mueble.....</i>	267
<i>Lavado de cisternas.....</i>	268
<i>Centros sanitarios y hospitales</i>	268

6. Procesos químicos parásitos en saneamiento y depuración de aguas:

corrosión y agresión a redes de colectores y EDAR	271
Fenómenos de corrosión y agresión en saneamientos.....	271
<i>Procesos químicos parásitos: corrosión electroquímica.....</i>	272
<i>Otros procesos químicos parásitos.....</i>	277
<i>Corrosión microbiana.....</i>	281
Tipología de los agentes corrosivos y agresivos en saneamientos: generalidades	285
<i>Agentes químicos.....</i>	285
<i>Agentes microbianos.....</i>	288
<i>Hongos.....</i>	289
<i>Localización de los agentes productores de corrosiones y agresividad en los sistemas de saneamiento y las EDAR</i>	290

Materiales afectados por fenómenos de corrosividad y agresividad en saneamientos: ejemplos prácticos	293
<i>Elementos metálicos</i>	293
<i>Hormigones y similares</i>	294
<i>Elementos plásticos</i>	295
<i>Efectos prácticos de los fenómenos corrosivos y agresivos</i>	295
Costes asociados a los fenómenos de corrosividad y agresividad en saneamientos	309
<i>Costes no económicos</i>	309
<i>Costes económicos</i>	310
Lucha eficaz contra los fenómenos corrosivos y agresivos en los saneamientos y las EDAR.....	310
<i>Empleo de materiales adecuados</i>	310
<i>Control eficaz de vertidos tanto industriales como domésticos</i>	314
<i>Implantación de prácticas sostenibles</i>	318
7. Práctica del tratamiento fisicoquímico de aguas a escala de laboratorio.....	319
Ensayos de coagulación-flocculación: <i>jar-test</i>	319
<i>Cálculo de disoluciones de reactivos comerciales</i>	323
<i>Ensayos de flocculación</i>	326
Ensayos de cloración.....	326
Ensayos con permanganato potásico (permanganación)	329
Ensayos con dióxido de cloro.....	330
Ensayos con ozono.....	331
Ensayos de filtración	332
Ensayos de adsorción	334
Ensayos de ajuste de pH	335
Ensayos de desendurecimiento.....	337
Plantas piloto	337
8. Problemas básicos de dosificación de reactivos y cálculos hidráulicos de proceso resueltos	341
9. Sobre la adaptación del sector español de las aguas residuales a las nuevas normativas recientemente implantadas	403
Generalidades e introducción.....	403
Vertidos por desbordamientos de redes de saneamiento a cauces.....	405
<i>Eliminación de contaminantes gruesos en aliviaderos</i>	406
<i>Concienciación de la ciudadanía</i>	406
<i>Mejora y automatización del control de vertidos y funcionamiento hidráulico del sistema</i>	408
Carga contaminante vertida al medio ambiente.....	409
Reutilización y gestión de lodos de las EDAR.....	412
Energía: aprovechamiento del gas de digestión anaerobia generado en las EDAR.....	417

Sobre la potenciación del empleo de las aguas regeneradas	418
Sobre sobre los retos tecnológicos, económicos e instalaciones	436
Aproximación a la Directiva (UE) 2024/3019 sobre aguas residuales.....	439
10. Bibliografía de interés. Libros y revistas técnicas	447
Introducción.....	447
Fisicoquímica y química del agua.....	447
Microbiología del agua. Biología y limnología	449
Tratamiento-depuración de aguas residuales.....	450
Aguas en general y tratamiento de aguas. Instrumentación e hidráulica	451
Revistas técnicas más importantes del sector	452
Anexo I. Glosario de los términos más frecuentemente empleados en el sector de las aguas residuales y regeneradas.....	455
Anexo II. Algunos de los polímeros plásticos encontrados más frecuentemente en las aguas	481
Breve introducción al origen y naturaleza de los materiales plásticos y su impacto ambiental	495

PRESENTACIÓN

El tratamiento de aguas usadas es una garantía de preservación de un entorno acuático aceptablemente limpio erigiéndose como una herramienta crítica en la lucha contra la contaminación. También muestra su utilidad en el campo, cada vez más en desarrollo, de la regeneración de aguas depuradas con vistas a su reutilización puesto que este recurso, una vez que ya se cuenta con un texto legislativo europeo que fue incorporado a la normativa nacional en 2024, es una fuente de agua insustituible tanto a escala global, como especialmente en geografías deficitarias en aportes naturales, cual es la de nuestro entorno.

Si bien las aguas residuales cuando son de procedencia doméstica mayoritariamente admiten procesos depuradores biológicos dado su alto contenido en materias orgánicas de desecho, ricas en carbono y nitrógeno y, por tanto, fuentes típicas de alimento y energía para muchos microorganismos, el incremento en su contenido en otras sustancias más refractarias al tratamiento biológico hace que estos sistemas se muestran claramente ineficaces en muchas ocasiones para lograr niveles de depuración eficientes y admisibles. Además, los nuevos tratamientos dimanados de la nueva Directiva Europea de Aguas Residuales de 2024, bajo el formato de tratamientos cuaternarios, enfocados a mejorar el medio ambiente acuático de la Unión Europea, son mayoritariamente de fundamento químico.

El presente libro, que es una segunda edición de otro publicado en 2012, aborda la cuestión de los diferentes procesos de carácter fisicoquímico y las técnicas desarrolladas en base a los mismos que actualmente son aplicados o están en curso de implantación en la mayoría de las estaciones depuradoras de aguas, tanto de procedencia urbana como industrial, a fin de lograr la depuración eficaz y conforme a la normativa de este tipo de efluentes. En este sentido, los procesos fisicoquímicos, particularmente los de base puramente física, también son empleados habitualmente como pretratamientos o tratamientos primarios en todas las depuradoras biológicas convencionales (tamizados, rejillas de desbastes, desarenados y desengrasados), así como el sistema de secado térmico también aplicado para el tratamiento de fangos de depuración o *biosólidos* en otras muchas depuradoras.

Para la elaboración de esta obra se ha contado con la importante labor docente y divulgativa sobre tratamiento de aguas en general, y de aguas residuales en particular, que el autor ha llevado a cabo durante su ya dilatada carrera profesional (desde 1982) impartiendo periódicamente numerosos cursos e interviniendo en jornadas, seminarios y máster de ámbito tanto universitario como no universitario.

Con este bagaje se ha intentado aproximar al lector al tema del tratamiento fisicoquímico de aguas actualizado a 2025, desde una óptica muy práctica, aportando fundamentos y explicaciones sobre los fenómenos involucrados que puedan

ser seguidos por profesionales o estudiantes de diferentes rutas formativas de procedencia, pero teniendo en cuenta que se debe partir de una base de conocimiento medio (equivalente al primer ciclo de estudios universitarios) en química, física e hidráulica. El objetivo perseguido es el de actuar como primera fuente de consulta ante problemas de tratamiento fisicoquímico que puedan presentarse al lector tanto a escala teórica como práctica, allanando el camino para la consulta de otras obras de mayor profundidad que la presente, y huyendo por consiguiente de un excesivo academicismo reservado a las anteriores.

Todas las premisas anteriores se han reevaluado con la óptica de 2025 teniendo en cuenta que desde la primera edición de este libro en 2012 se han experimentado sensibles cambios en cuanto a la depuración fisicoquímica de aguas, especialmente desde el punto de vista de la normativa aplicable, que afecta tanto a depuración, como a lodos de depuración, regeneración de aguas depuradas y aspectos energéticos. Como resumen, se ha revisado exhaustivamente toda la obra de 2012 actualizando contenidos e incorporando otros nuevos.

En este sentido, en el primer Capítulo se ha pasado revista al fundamento y práctica de los procesos de tratamiento puramente químicos aplicados en depuración; téngase en cuenta al respecto que lo dicho aquí también puede ser aplicado a la potabilización de aguas, en realidad, pues el tratamiento de un agua, tanto sea su depuración como su tratamiento para destinarla a consumo humano, se basa en idénticos procesos. Considerando la *coagulación-flocculación* como un tema esencial para comprender qué es el tratamiento químico de un agua, también se familiariza al lector con la *precipitación química* (de amplio uso en eliminación de metales pesados, por ejemplo, o en la reducción del contenido en fósforo de un efluente) y con la práctica de la *neutralización de aguas residuales*, una técnica de bajo coste y que resuelve muchos problemas en el día a día.

Constituyendo en cierto modo una segunda parte de este Capítulo, se tratará del fundamento y la aplicación de los procesos de *oxidación-reducción*, siendo los primeros la base de la *desinfección* de un agua, con especial atención a los *procesos de oxidación avanzada*, que cada vez más se usan para eliminación de sustancias refractarias a tratamientos convencionales, bien sean biológicos o químicos. En relación con la primera edición de este libro, se ha completado la cuestión de los subproductos de cloración de aguas incorporando a los ácidos haloacéticos. Para finalizar, se hablará del *control químico de olores* en depuradoras, actuación con una fuerte demanda social cuando hablamos de depuración, y en cuyo apartado se ha incluído más información de interés al respecto para el lector.

En el Capítulo 2 se abordarán, primero, procesos puramente físicos de depuración que conforman el pretratamiento de cualquier EDAR, *desbastes, tamizados, desengrasados (flotación) y desarenados*, así como tratamientos posteriores o finales de un agua ya depurada, caso de la *filtración y adsorción*. Asimismo, se incluyen aquí, por seguir la línea de tratamiento habitual de una depuradora avanzada (no

convencional), tratamientos de base química como el *intercambio iónico* y el *empleo de membranas* de diferente tipología, cuya práctica puede asemejarse a la de la *filtración* más que a la de la *decantación* (tratamiento químico) en base a los equipos industriales utilizados a tal fin.

Finalizará el Capítulo con la revisión de la *destilación y evaporación* (técnicas usadas en depuración de aguas industriales y en tratamiento de fangos, especialmente la segunda), reservando un punto final a los procesos de *corrección y afino*, que técnicamente no se consideran como procesos de depuración o tratamiento de un agua. En este Capítulo, como en el anterior, se han incluido referencias a equipos y otras más actualizadas al respecto.

El tercer Capítulo está dedicado a una aproximación conceptual a la *Hidráulica*, familiarizando al lector con los fundamentos de la misma y con los sistemas de apoyo habituales en cualquier estación depuradora, como son las *bombas centrífugas* (indispensables para el trasvase de aguas), *rotativas* (aplicadas para dosificación de reactivos químicos, por ejemplo) y las *alternativas*. Como aspecto de interés se considerarán tanto cuestiones meramente teóricas como de funcionamiento práctico. También nos acercaremos a los *tornillos de Arquímedes*, que es el segundo gran elemento de trasvase de aguas existente en cualquier depuradora, y en realidad en cualquier red de saneamiento.

Para el Capítulo 4 se ha preparado una breve introducción a los esquemas típicos de tratamiento químico de aguas residuales aplicados en la mayoría de las depuradoras urbanas de nuestro entorno. Dado que el libro no tiene como prioridad la depuración convencional de aguas urbanas (eminentemente biológica como ya se ha repetido anteriormente) no se ha pensado de interés extender más el tema, habida cuenta de que existen obras (recogidas en la Bibliografía) de conocida validez y utilidad, tanto académica, como teórica y práctica para estas cuestiones.

No obstante, en la segunda parte del Capítulo se ha planteado una reflexión sobre la realidad actual de la depuración de aguas residuales urbanas a tenor de dos cuestiones: la primera, el *progresivo enriquecimiento* en nuestras aguas residuales domésticas de sustancias químicas hasta hace poco privativas de las aguas residuales industriales (*sustancias prioritarias y preferentes*), revisando la normativa sobre Normas de Calidad Ambiental de 2015; la segunda, en que en orden a lo anterior, la Directiva Europea sobre aguas residuales de 2024 presta especial atención a estos compuestos, muchos de ellos refractarios a los procesos actuales de depuración de aguas residuales urbanas, limitando su contenido y marcando un cambio de escenario para nuestras próximas depuradoras.

En este Capítulo se incluye asimismo una actualización sobre las características de las aguas residuales en España, con los datos más recientes disponibles de los últimos años, donde hablamos de compuestos orgánicos, metales, microplásticos, radiología, drogas de abuso, así como de microorganismos, incluyendo aquí el coronavirus origen de la pandemia de 2020. También se llevará a cabo

una aproximación a lo que es y significa el tratamiento cuaternario de las aguas residuales que implicará un salto cualitativo hacia adelante en la depuración de aguas de la Unión Europea de la mano de la nueva Directiva de aguas residuales ya referida.

El Capítulo 5 se ha elaborado con la filosofía práctica de presentar al lector una amplia variedad de ejemplos prácticos de sistemas de depuración de aguas residuales de diferentes sectores de actividad, considerando aguas industriales procedentes de *industrias alimentarias, fabricación de bebidas, vidrieras, papeleras, metalúrgicas y afines, cerámicas*, finalizando con un repaso a las más importantes *industrias químicas*. En este sentido, se han incorporado nuevas actividades industriales a las ya recogidas en la primera edición de este libro, con ejemplos prácticos en que se exponen las líneas de tratamiento de depuración aplicadas y algunas cuestiones de funcionamiento básico al respecto. Toda la información ha sido revisada y actualizada en la medida de lo posible.

El Capítulo 6, y pidiendo perdón por la ironía, se ha enfocado a tratar el tema de los *procesos químicos y microbiológicos parásitos* en saneamiento y depuración de aguas. Es decir, todos aquellos que provocan fenómenos de corrosión y agresión en materiales de redes de saneamiento y depuración de aguas residuales. Hablaremos de corrosión electroquímica, de corrosión y agresividad química, de corrosiones microbianas, de la tipología de los agentes corrosivos y agresivos, de dónde se ubican, y de los efectos negativos que provocan, presentando una extensa galería documental de los mismos. Finalizaremos el Capítulo reflexionando sobre los métodos de lucha eficaz contra estos fenómenos tanto en la fase previa a la ejecución de instalaciones, como en la fase posterior a las mismas. Incluso en este tema no debe perderse de vista el aspecto de la *sostenibilidad ambiental*. También aquí se ha actualizado la información incluyendo actualización de contenido.

Por otro lado, y dado que cualquier depuradora en su práctica diaria se apoya en los datos de calidad de aguas y de explotación suministrados por el correspondiente *laboratorio de proceso*, se ha conformado un Capítulo, el séptimo, en que se recopilan los más habituales *ensayos de tratamiento a escala de laboratorio* normalmente ejecutados en el laboratorio de proceso de cualquier depuradora, para que el lector tenga cumplida información al respecto y pueda, en su caso, y ayudado de ejemplos sacados de la práctica del autor, establecer la pauta que en un determinado momento pueda ilustrarle para superar una situación concreta. Aquí se han considerado algunos ensayos de tratamiento que actualmente se aplican, como son los de desinfección mediante cloraminación.

Relacionado con este apartado, se desarrolla el tema de los *cálculos de dosificación de reactivos químicos*, tanto líquidos como sólidos, y su conversión en magnitudes aplicables en planta. Si bien en principio es un tema de interés menor, la experiencia indica que, en muchas ocasiones, no se tiene suficientemente claro qué cantidad concreta de reactivo (en peso o volumen), considerando su riqueza con-

creta y calidad específica (densidad, etc.), corresponde a una determinada cantidad (o flujo) de agua a depurar.

Otro tema importante y que se piensa es adecuado colofón a lo dicho en los capítulos anteriores, es el de *problemas resueltos de dosificación de reactivos y cálculos hidráulicos de proceso básicos*. Por ello, el Capítulo ocho se reserva para presentar una extensa colección de problemas, cuya resolución práctica se detalla minuciosamente, lo que sin duda despejará dudas al lector sobre el particular. La filosofía aplicada ha sido la de considerar cada problema de forma independiente, con lo que su resolución no dependerá del cuerpo general de todos los presentados con anterioridad o posterioridad al mismo.

Como en realidad no se trata de un libro sobre Química o Hidráulica puras, sino aplicadas, se ha huido de profundizar en demasía sobre estequiométrías de reacciones químicas y similares, o sobre cálculos más complejos de hidráulica, apoyándonos en lo que la rutina diaria nos indica se requiere en la explotación habitual de cualquier sistema de depuración fisicoquímica de aguas usadas: conversiones entre dosis de reactivos a escala de laboratorio y pesos o volúmenes por unidad de tiempo a aplicar en la estación de tratamiento, sus costes, producción de fangos, así como velocidades ascensionales en decantación, sedimentación y filtración, rendimientos hidráulicos y afines. Para problemas más específicos ya se reseñan en la Bibliografía libros de contrastada solvencia en estos temas, si bien se ha optado por finalizar el Capítulo con un extenso y atractivo problema que disecciona una EDAR provista de la mayoría de los procesos de tratamiento desarrollados en los capítulos anteriores.

Como un Capítulo nuevo en la actual obra se ha incluido el nueve, dedicado a cómo enfocará el sector español de las aguas residuales las normativas implantadas en los últimos años. Así, se ha prestado atención a la modificación del Reglamento del Dominio Público Hidráulico (RDPH) mediante el RD 665/2023, a la nueva Directiva de Aguas Residuales 2024/3019 (Directiva TARU) aprobada en noviembre de 2024, al RD 1085/2024 sobre reutilización del agua en nuestro país (emanado de la normativa comunitaria y que en un plazo de dos años debe ser incorporada al ordenamiento normativo español), al RD 1051/2022 por el que se establecen las normas de nutrición sostenible de suelos agrarios, y al procedimiento de garantías de origen de gases renovables (RD 376/2022). En todos estos textos se introducen nuevos conceptos y requerimientos de gestión y calidad en el ciclo completo del saneamiento y depuración, que suponen unos retos tecnológicos a abordar por el sector de forma inmediata.

A renglón seguido hemos incorporado dos Anexos, que se juzgan de indudable interés para el lector preocupado por las aguas residuales. El Anexo I, con un completo glosario de términos usuales para el sector, tanto los habituales como los derivados de la Directiva Europea sobre aguas residuales, así como los incluidos en el RD sobre aguas regeneradas.

En cuanto al segundo Anexo, se recopilan características e informaciones de interés acerca de una serie de polímeros plásticos que habitualmente se usan en instalaciones de saneamiento y depuración, y que de forma acaso insconsciente, se constituyen como las fuentes originarias de los microplásticos que se encuentran en nuestro medio ambiente y en nuestras aguas.

Para finalizar esta obra, en el Capítulo final de Bibliografía, se mencionan, actualizados y agrupados en cuatro apartados, libros de *fisicoquímica y química de aguas, microbiología, biología y limnología, tratamiento y depuración de aguas residuales, aguas en general y tratamiento de aguas* (tanto destinadas a consumo —potabilización—, como aguas usadas) e *instrumentación e hidráulica*, finalizando con una relación de revistas del sector que se entiende pueden ser particularmente útiles al lector si quiere mantenerse al día sobre todo lo relacionado con el ciclo integral del agua. En este sentido, las revistas técnicas son un yacimiento insustituible a la hora de pulsar el *estado del arte* en el tema del tratamiento y depuración de aguas, así como en el del control de calidad de estas.

Ha sido mi objetivo que este libro pueda mejorar el interés de la primera edición, con lo cual el esfuerzo realizado habrá merecido la pena.

Rafael Marín Galvín
Octubre de 2025

AGRADECIMIENTOS

Llegado este momento, no debo pasar página sin mencionar con especial gratitud a todas aquellas personas, compañeros y colegas en lo profesional, y con los que además comparto lazos de amistad, que en cierto modo han colaborado, bien aportando ideas y puntos de vista (a veces lo más difícil), o en otras ocasiones material y documentos gráficos, de los cuales me he permitido la libertad (aceptada de buen grado por ellos) de incorporar a este libro.

En la primera edición de este libro en 2012 ya se hizo mención de diferentes personas tanto del ámbito universitario como profesional a las que mostraba mi agradecimiento y por tanto, no voy a repetirlos ahora.

En esta segunda edición es de ley citar a todos los compañeros de la Comisión de Depuración y Economía Circular de la Asociación Española de Empresas Gestoras de Abastecimiento y Saneamiento (DAQUAS) —heredera de la antigua AEAS— y a todos los compañeros del Grupo de Trabajo de Inspección de Vertidos Industriales y Laboratorio de DAQUAS, con los cuales hemos compartido muchas vivencias y muchas investigaciones en materia de aguas residuales.

Y especialmente quiero citar entre los segundos a Agustín Lahora Cano, de la Entidad de Saneamiento de la Región de Murcia; a Íñigo González Canal, del Consorcio de Aguas de Bilbao; Miguel Ángel Doval Aguirre, de la Empresa Metropolitana de Aguas de Sevilla; Félix Ripollés Pascual, de IPROMA; Ernesto Santateresa Forcada, de FACSA-Castellón; Francisco Escribano Romero, de la Entidad Pública de Saneamiento de la Comunidad Valenciana; y a Francisco Balsera Cubero, de J. Huesa Water Technology y Lantania, Sevilla.

Y con respecto a los compañeros de la Comisión de Depuración y Economía Circular de DAQUAS, a Enrique Baquerizo, de la Empresa Metropolitana de Aguas de Sevilla y Presidente de la Comisión; a María Casanova Sanjuán, del Canal de Isabel II de Madrid; Pere Aguiló, del Consorcio de Aguas del Besós-Tordera; Elena Aspichueta, del Consorcio de Aguas Bilbao-Bizkaia; María Casao y Fernando del Amo, de FCC-Aqualia; Joaquín Climent, de FACSA; Román López y Pedro Simón, de ESAMUR (Murcia); Roberto Ferrández, de NILSA, (Pamplona); Asier López Etxebarria, de la Agencia Vasca del Agua; Carmen Hernández y Belén Ramos, de DAQUAS; y a Fernando Estévez Pastor (expresidente de la Comisión de Aguas Residuales de la antigua AEAS).

Además, en el tema concreto de los microplásticos en aguas, agradezco la ayuda recibida de Antonio Rosado Sanz (ex de EUROFINS-IPROMA); Miquel

Paraira Faus de Aguas de Barcelona; Julio Llorca Porcel y Débora Rosario, de La-bagua; Carol Cortada, Cortés de Aguas de Alicante; y Amparo Fernández Benito, de Captoplastic; y también a José Antonio Escalona Navarro de ALJARAFESA, en el tema de los ácidos haloacéticos.

Todos ellos reciban una vez más mi sincera gratitud y afecto.

Rafael Marín Galvín

Octubre de 2025

1

PROCESOS QUÍMICOS EMPLEADOS EN DEPURACIÓN DE AGUAS: TEORÍA Y PRÁCTICA

GENERALIDADES

Los procesos químicos (que fueron los primeros empleados en tratamiento de aguas —tanto en potabilización como en depuración—) son cada vez más empleados en depuración de aguas residuales, sobre todo por la creciente exigencia de implantación generalizada de eliminación de nutrientes y de aplicación del tratamiento cuaternario en depuración de aguas residuales urbanas derivados, como ya se comentará más adelante, de la Directiva (UE) 2024/3019 sobre tratamiento de aguas residuales urbanas. Estos procesos químicos, junto a varios procesos físicos, completan el tratamiento secundario y terciario de aguas usadas, incluyendo también aquí la separación de nitrógeno y fósforo. A continuación, se reseñan los principales procesos químicos de depuración de aguas aplicados actualmente:

- *Coagulación química*, que se emplea para eliminación de coloides y materias en suspensión, y reducción de carga biodegradable (DBO_5 , DQO y COT —carbono orgánico total—).
- *Precipitación química*, que reduce materias en suspensión, contenido global en sales, y carga biodegradable, actuando sobre fósforo y metales pesados, y el control de corrosión en colectores y elementos de depuradoras. Se considera como el tratamiento fisicoquímico general en depuración.
- *Neutralización (control de pH), control de incrustaciones y estabilización de efluentes*.
- *Oxidación-desinfección*, que aplicando diferentes reactivos químicos (cloro, dióxido de cloro, cloraminas, ozono) se emplea para control de microorganismos en aguas y fangos, control de olores, eliminación de carga biodegradable, grasas, amonio y reducción del contenido en compuestos orgánicos diversos.
- *Procesos de Oxidación Avanzada* (AOP en sus siglas inglesas) aplicados para reducir el contenido en compuestos orgánicos de síntesis, habitualmente refractarios a otros tipos de depuración química o biológica.

- *Intercambio iónico*, que se enfoca a separación de amonio, metales pesados, sales disueltas e incluso a eliminar algunos compuestos orgánicos concretos.

A tomar contacto con todas estas posibilidades existentes en depuración química de aguas (a excepción de la última, que se incluirá dentro del Capítulo 2, más por su ubicación en el esquema habitual de depuración de aguas residuales que por su fundamento) se enfocará este tema. Como introducción, indiquemos que los procesos químicos complementan a los biológicos y ayudan, o incluso, mejoran notablemente en muchas ocasiones a los primeros. Como contrapartida suelen representar costes económicos adicionales e incluso producción suplementaria de fangos de depuración, con contenidos más altos en materia no orgánica en las depuradoras que los implementen.

COAGULACIÓN QUÍMICA

Los procesos de coagulación-flocculación tienen como misión la de sustraer de un agua las sustancias coloidales cuya extraordinaria estabilidad (basada en su repulsión electrostática, al poseer cargas eléctricas de superficie de igual signo) hace que no puedan ser eliminadas por decantación simple ya que esto supondría tiempos de tratamiento realmente inviables a escala industrial, como puede observarse en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Tiempos de decantación no forzada (profundidad 1 m) para diferentes partículas en función de su tamaño (diámetro).

Diámetro en micras	Tipo partícula	Tiempo
<10	Arcillas	2 horas
10 a 1	Bacterias	8 días
1 a 0,1	Coloides gruesos	2 años
0,1 a 0,001	Coloides finos	20 años

La coagulación es el proceso de desestabilización de los coloides presentes en un agua y su conversión en partículas o *flóculos* de un determinado tamaño susceptibles de decantación. Dado que el proceso de coagulación es sumamente complejo vamos a abordarlo mediante varios apartados a fin de intentar clarificar su comprensión.

Definiciones básicas

La *coagulación química* se define como el proceso químico de desestabilización de coloides, mientras que los *coagulantes* son aquellos reactivos químicos que la llevan a cabo.

Por su parte, los *floculantes* son sustancias químicas que mejoran la coagulación, posibilitando la *floculación*, que es el proceso siguiente al de la coagulación, y que tiene que ver con la sedimentación y decantación de los coloides previamente desestabilizados.

Existen dos tipos de floculación: *floculación pericinética* o *microfloculación* desarrollada mediante el movimiento browniano o al azar de las partículas, y *floculación ortocinética* o *macro-floculación*, que promueve la agregación de partículas induciendo gradientes de velocidad y mezcla en el flujo que contiene las partículas a flocular.

Naturaleza de las partículas presentes en las aguas residuales

En general suelen ser menores que 1,0 µm y no decantan de forma natural al ser en un elevado porcentaje, además, de carácter orgánico. El tamaño suele discriminar las partículas entre *coloides* (<1,0 µm) y *partículas en suspensión* (>1,0 µm). Las características de las partículas coloidales de un agua residual vienen definidas por varios factores:

- Tamaño y cantidad.
- Forma.
- Propiedades superficiales y de carga eléctrica.
- Interacciones partícula-partícula.
- Interacciones con el disolvente.

El *tamaño* de los coloides oscila entre 1,0 µm y 10⁻³ µm (Tabla 1.1) y su cantidad en un agua sometida a sedimentación física simple suele variar entre 10⁶ y 10¹² por mL.

En cuanto a su *forma*, los coloides y partículas en suspensión en general pueden tener distinta geometría, siendo esféricos, semiesféricos, elipsoidales, filamentosos de distinta longitud, en forma de disco y de formas indeterminadas (aquí hay que considerar también a los microorganismos), siendo las partículas más difíciles de agregar las longitudinales. Además, su forma puede variar debido a interacciones eléctricas, *partícula-partícula* y *partícula-disolvente*.

Suelen distinguirse entre tres tipos generales de coloides en los líquidos: *hidrofóbicos*, *hidrofilicos* y *coloides asociados*. Los dos primeros tipos definen a partículas que son, o bien débil o bien fuertemente atraídas por el agua, respectivamente. En cuanto al tercer tipo se trata de aglomeraciones entre partículas coloidales y otras moléculas del tipo de tensoactivos, detergentes y aceites y grasas, que generan agregados en forma de micelas.

Carga superficial en partículas coloidales: doble capa eléctrica

Un factor sumamente importante de los coloides es poseer *carga superficial*. La carga de superficie puede adquirirse por varios mecanismos: sustitución isomorfa, imperfecciones estructurales, adsorción preferencial e ionización.

La *sustitución isomorfa* comporta que existan reemplazamientos de iones de la estructura del coloide (arcillas, por ejemplo) con similar tamaño y distinta carga (sustitución de átomos de Si^{4+} por Al^{3+}).

A su vez, la *rotura de estructuras cristalinas* provoca desplazamientos locales de carga eléctrica en la superficie de las partículas coloidales.

Por su parte, partículas coloidales de un agua, tales como gotículas de aceites, gases, arcillas y otras sustancias químicas inertes pueden *adsorber aniones* presentes en el agua, con lo que adquirirían carga negativa.

Finalmente, en el caso de sustancias tales como proteínas o microorganismos, la carga superficial se adquiriría mediante *ionización* especialmente, de sus grupos carboxilo y amino superficiales. A valores de pH inferiores al punto isoeléctrico de la sustancia (es decir, aquel donde habría tanta cantidad de sustancia con cargas positivas como negativas) existirían grupos $\text{R}-\text{COO}^-$, y a valores de pH superiores, se acumularían grupos $\text{R}-\text{NH}_4^+$.

La existencia de carga eléctrica superficial efectiva en los coloides de un agua supone la formación de una doble capa eléctrica entre la superficie de separación de las dos fases consideradas: el coloide como molécula unitaria y el agua libre (como se observa en la Figura 1.1).

La doble capa antes establecida se comporta como un condensador eléctrico de placas paralelas que consta de dos zonas interconectadas, pero a su vez suficientemente diferenciadas. La primera, con un espesor de aproximadamente el propio coloide, permanece unida con poca capacidad de fluctuación, y casi fija a la superficie de la partícula sólida. En esta zona (*capa de Stern*) se experimenta una caída de potencial definida y constante en función del coloide concreto y de las otras características del agua (temperatura, fuerza iónica, cantidad de solutos, etc.).

La segunda zona que se extiende dentro de la propia fase líquida (agua libre) es de carácter difuso (de ahí su denominación como *capa difusa*). Si bien los procesos de agitación térmica permiten el libre movimiento de las partículas, tal circunstancia provoca que la distribución de los iones positivos y negativos no sea uniforme debido al campo electrostático existente en la superficie.

De esta manera, se produce una caída gradual de potencial en la masa del líquido en dos etapas: una definida, que se experimenta entre la superficie del líquido y la capa fija (en la Figura 1.1, B-C) y otra entre este punto y la capa difusa (en la Figura 1.1, A-C). La caída de potencial en la capa difusa depende de la naturaleza del coloide y de los iones en disolución.

A esta caída de potencial en la capa difusa se la conoce como “potencial Z” y determinará la posibilidad práctica de que se dé el proceso de coagulación. Esta magnitud es especialmente importante y gobierna el tratamiento y la depuración de aguas.

En general, suele experimentar una dinámica de carácter exponencial en un agua sin ningún reactivo. Indíquese que cuánto más pequeña se haga en valor absoluto, el proceso de coagulación discurrirá más eficazmente.

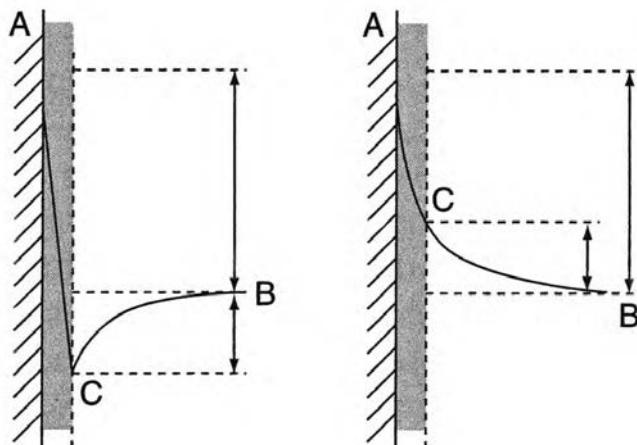


Figura 1.1. Visualización de la doble capa eléctrica definida entre un coloide y el medio que lo rodea (agua).

En la práctica, casi todos los coloides del agua son electronegativos, presentando un valor del potencial Z comprendido entre -14 mV y -30 mV. La medida del potencial Z se efectúa a través de las movilidades electroforéticas de las partículas según la ecuación:

$$Z = k \cdot \delta \cdot (\mu/D)$$

donde “ δ ” es la viscosidad dinámica en ($dPa \cdot s$), “ D ” representa la constante dieléctrica del medio, “ μ ” la movilidad iónica de la partícula en $\mu s/V \cdot cm$ y “ k ” es un término que es función de los valores relativos del diámetro de la partícula y del espesor de la propia doble capa eléctrica. Para partículas gruesas “ k ” vale 4π aplicando la ecuación de Helmholtz y para partículas pequeñas y esféricas vale 6π según la expresión de Hückel.

Interacciones partícula-partícula

En general las interacciones partícula-partícula se pueden estudiar considerando dos modelos: el de dos placas planas cargadas y el de dos esferas cargadas. Dado que ninguno de estos modelos puede aplicarse totalmente para las partículas existentes en un agua residual, el más ilustrativo puede ser el de placas cargadas (Figura 1.2).

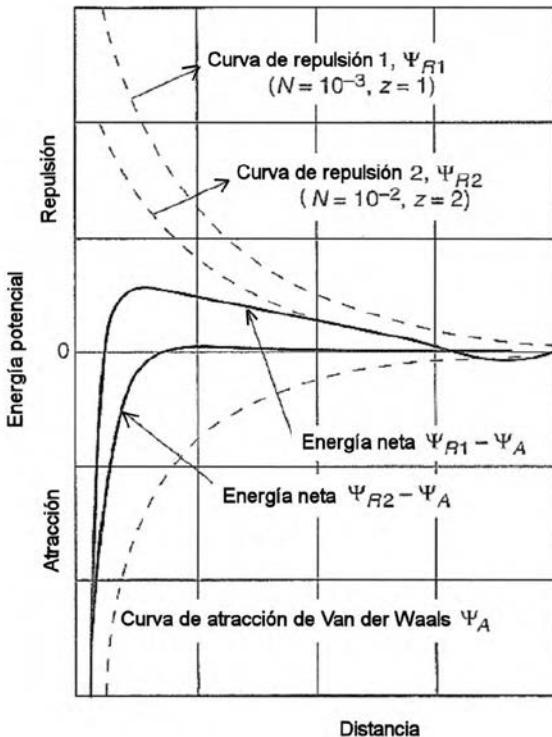


Figura 1.2. Modelo del condensador de placas paralelas para estudiar las interacciones partícula-partícula.

Como se aprecia en la figura existen dos tipos de fuerzas en el proceso, unas de repulsión derivadas de las propiedades de las placas cargadas, y otras de atracción debidas a fuerzas de Van Der Walls (eléctricas de corto alcance). De la potencia de cada contribución, teniendo en cuenta que la atracción de Van Der Walls es constante, saldrá la energía total del proceso.

En este sentido, se pueden dar dos casos (1 y 2, *curvas de repulsión 1 y 2*, en la Figura 1.2) dependiendo de que la repulsión sea más o menos fuerte, con lo que la agregación será más fácil o más dificultosa, es decir, se extenderá hasta distancias más cortas o más largas desde la superficie de cada coloide considerado.

En realidad, nos estamos refiriendo a conseguir la reducción del valor del potencial Z de un agua, efecto que se puede lograr mediante dos vías, como se comenta a continuación: acción de contraíones o mediante polielectrolitos.

Desestabilización de partículas mediante adición de iones y polielectrolitos

Para conseguir la agregación de las partículas mediante microfloculación pueden emplearse iones que contrarresten la carga eléctrica de la doble capa, o bien

adicinar al medio electrolitos cuyo efecto sea el de reducir la anchura de la capa difusa, y consiguientemente, el potencial Z asociado.

El efecto de los iones añadidos (*contraiones*) se puede visualizar en la Figura 1.3, en que se comprueba cómo la adición de ácidos o bases fuertes a un agua reduce la carga de los óxidos u oxihidróxidos metálicos presentes de forma que la energía potencial de superficie del coloide tiende a cero.

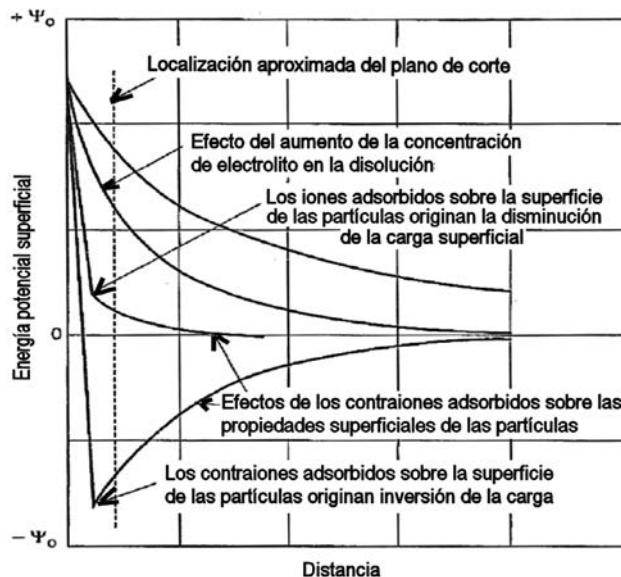


Figura 1.3. Efecto de la adición de contraíones a un medio acuoso sobre la doble capa eléctrica asociada a un coloide.

La magnitud del efecto dependerá de la concentración y de los iones añadidos. A medida que la carga del contraíon sea más alta, también lo será su capacidad de coagulación logrando una compresión más efectiva de la doble capa. Según la regla de Shultz-Hardy, la efectividad en función de la valencia del metal sigue la secuencia “ $100(+3) / 1,6(+2) / 0,13(+1)$ ”. El proceso es reversible y el incremento de contraíones provoca la redisolución del agregado formado (Figura 1.3, zona inferior).

Con respecto a los electrolitos, su incremento de concentración en el medio provocará la disminución del potencial Z. En este sentido, se denomina *concentración crítica de coagulación* a la requerida para desestabilizar la suspensión coloidal y es privativa de cada electrolito.

Más efectivos en muchas ocasiones que los electrolitos en aguas residuales son los polielectrolitos, sustancias que pueden ser naturales o sintéticas. Entre los

naturales citense como ejemplos diversos polímeros biológicos derivados de la celulosa, así como los alginatos, en este caso derivados de las algas.

Entre los sintéticos se trata de sustancias de alto peso molecular. Dependiendo del carácter de su carga (+) ó (-) global cuando se añaden a un agua, pueden clasificarse en tres tipologías: aniónicos (carga -), catiónicos (carga +) o no iónicos (sin carga neta).

Acción química de los polielectrolitos en un agua

Se basa en tres acciones secuenciadas: neutralización de carga, formación de puentes y acción conjunta de las dos anteriores.

Los *polielectrolitos neutralizan o reducen la carga eléctrica de los coloides* de forma similar a los iones. Al ser los coloides de las aguas mayoritariamente negativos, los polielectrolitos catiónicos suelen ser los más eficaces a fin de lograr la coagulación. Para llevar a cabo la neutralización, el producto debe primero adsorberse sobre el coloide, lo que, si el agua está muy cargada de partículas no presenta más problema. No obstante, en aguas poco cargadas esta acción podría potenciarse mediante un proceso de agitación a fin de evitar que los propios coloides interactúen preferencialmente y actúen repeliéndose entre ellos mismos. Además, la dosis de cada producto a emplear será crítica en el proceso y propia para cada producto y tipo de agua a tratar concreta.

El segundo modo de acción es el de *ser de puentes de enlace entre partículas*. En este caso los polielectrolitos aniónicos o no iónicos se fijan sobre sitios de adsorción de las partículas, enlazándose posteriormente cada unidad formada (Figura 1.4).

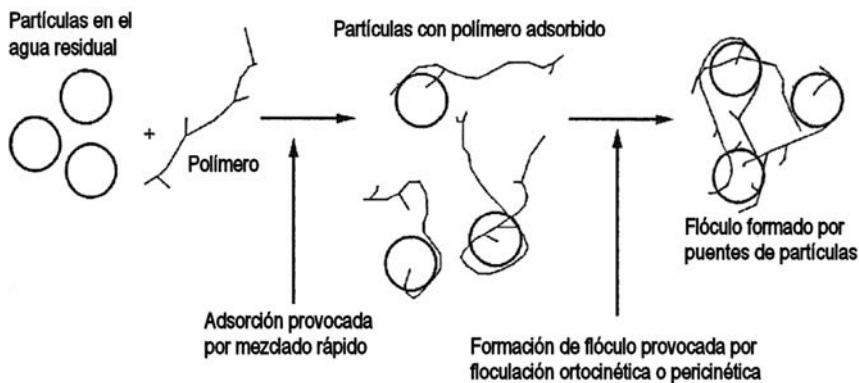


Figura 1.4. Formación de flóculos por adsorción entre coloides y polielectrolitos.

Al final el tamaño alcanzado por las partículas formadas posibilita que puedan ser fácilmente separadas del agua residual mediante sedimentación. Para que el proceso discorra adecuadamente debe existir una mezcla adecuada entre agua y

producto a fin de que se puedan establecer los enlaces al cabo de pocos segundos. En el caso de sales metálicas, que se verán a continuación, la mezcla deberá ser más intensiva. Por el contrario, si la mezcla fuese demasiado enérgica se produciría la rotura de enlaces y partículas agregadas con un efecto negativo para el proceso global.

La tercera forma de acción, mezcla de las dos anteriores y denominada como *neutralización de carga y generación de enlaces*, se produce al emplear polielectrolitos catiónicos de muy alto peso molecular. Por una parte, neutralizan eficazmente la carga opuesta del coloide, y paralelamente, forman potentes puentes entre partículas.

Electrocoagulación

Este proceso se basa en la aplicación del electrón como reactivo químico coagulante. El uso del electrón es una tecnología limpia que evita el uso de reactivos químicos que generen subproductos.

El procedimiento convencional emplea electrodos de Al o Fe (que se constituyen como elementos catódicos del sistema) los cuales son oxidados mediante la corriente eléctrica en el ánodo de un sistema de celda electrolítica.

Esta oxidación provoca la generación de oxihidróxidos (bien de aluminio o bien de hierro) cuya acción se comentará a renglón seguido en el apartado siguiente.

Finalmente, en el cátodo del sistema electrolítico se produce la generación de hidrógeno molecular que puede provocar un fenómeno de electroflotación de sólido (Figura 1.5): con ello el proceso global provoca la separación de sólidos en dos vías, decantación en el fondo y flotación en superficie.

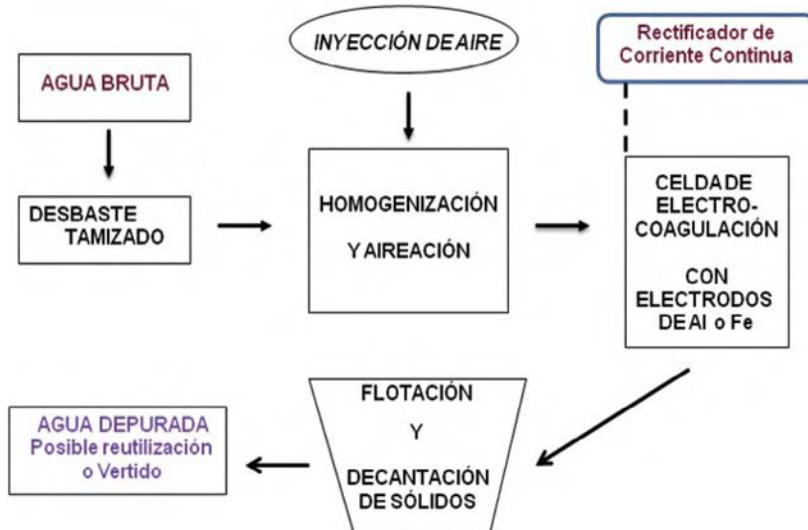


Figura 1.5. Esquema de un sistema típico de electrocoagulación.

Coagulación por sales metálicas hidrolizables: efecto y acción

El proceso de coagulación mediante el uso de sales metálicas hidrolizables, particularmente sales de aluminio y hierro, es sensiblemente distinto y mucho más complejo que el desarrollado por el contrario iones y electrolitos. Como preámbulo indíquese que desde muy antiguo se conocía que la adición a un agua turbia o coloreada de sales de aluminio, y en general, de iones polivalentes, provocaba la precipitación de las sustancias colorantes o relacionadas con la turbidez del agua (algo ya conocido por los antiguos egipcios). En el orden práctico, este resultado se debe a la generación de hidróxidos insolubles de fácil decantación.

Varios factores intervienen en el proceso de coagulación-floculación y decantación subsiguiente: pH, salinidad del agua, turbidez y color, temperatura y tipo y dosis de coagulante añadido. Además, habrá de considerarse el tipo concreto de decantador usado, como se comentará en un apartado posterior.

Se dispone de varios reactivos industriales eficaces para coagulación y floculación de aguas (como se indicó más arriba): sulfato de alúmina, cloruro férrico, policloruros de aluminio, policlorosulfatos de aluminio y sales clorosulfatadas de aluminio y hierro son los más usuales, tanto en tratamiento como en depuración de aguas. Como fase previa a entender el proceso de coagulación por aluminio y hierro, hemos de familiarizarnos con la dinámica de la formación de productos de hidrólisis.

Formación de productos de hidrólisis

Cuando se añaden iones metálicos hidrolizables a un agua se forma un *complejo de coordinación* (un tipo de molécula química en la que un átomo central —cargado o no— se une a otros periféricos —o ligandos— mediante enlaces covalentes; consultese Bibliografía en el Capítulo 10). En esta situación las moléculas de agua actúan como *ligandos* del metal central, estando este complejo de coordinación a su vez afectado por un equilibrio ácido-base. Considérese como ejemplo un complejo de coordinación genérico de un metal trivalente (en este caso cargado positivamente):



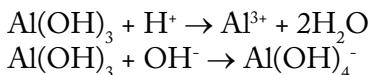
El complejo estará asimismo cargado positivamente. No obstante, si se añade mucha cantidad de reactivo alcalino al agua, podría formarse por sucesiva sustitución de moléculas de agua por grupos OH^- un ion negativo del tipo:



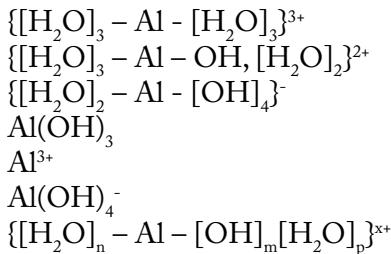
En un agua real (natural o residual), además de las moléculas de agua existen otros ligandos tales como iones OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

(oxalato) y NH_4^+ . Todos pueden unirse al ion central mediante enlaces covalentes.

Por otro lado, los hidróxidos metálicos ionizables, por ejemplo, de aluminio, pueden redissolverse tanto en medio ácido como en medio básico presentando lo que se denomina *carácter anfótero* (es decir, comportándose como ácidos o como bases dependiendo del pH del medio):



De todo lo dicho se infiere que la química del comportamiento de iones como Al y Fe en un agua es sumamente compleja, y lógicamente, en un agua residual se complica aún más por la notoria presencia de sólidos. Como aproximación a la cuestión, indíquese como ejemplo que la adición de aluminio a un agua genera una serie de equilibrios químicos interconectados que suponen la coexistencia, en función de los valores concretos del pH del medio, de las siguientes especies aluminosas, entre otras:



El último tipo de compuestos corresponden a polímeros entre moléculas de agua, iones hidroxilo y aluminio, con diferentes formulaciones. Entre los polímeros de Al se han detectado hasta 6 y 8 átomos de Al. A destacar compuestos en que se dan asociaciones entre unidades monoméricas del tipo de las anteriores unidas entre sí por grupos OH^- .

Finalmente, si a esto sumamos la posibilidad de formar otros compuestos de coordinación con los demás ligandos presentes en un agua, la situación se volvería mucho más prolífica desde el punto de vista químico.

De esta manera, en la coagulación mediante el uso de sales de Al y Fe, así como en la del propio proceso a escala industrial, influyen muchos factores: tiempo de contacto reactivo-agua, temperatura del agua, concentración de la sal empleada, características químicas, conductividad y pH del agua y contenido en sólidos, sin olvidar el tipo concreto de decantador que se emplee, como ya se indicó antes.

Acción de los iones metálicos hidrolizables

Este tipo de iones actúan sobre las partículas coloidales atendiendo a tres categorías (que pueden actuar solas o en paralelo):

- Adsorción y neutralización de carga.
- Adsorción y formación de puentes entre partículas.
- Incorporación a partículas floculadas.

La *adsorción y neutralización de carga* involucra la adsorción de especies metálicas hidrolizables mononucleares y polinucleares. También hay que tener aquí en cuenta la neutralización de carga según se explicó para la acción de los contraíones (especies no hidrolizables) frente a los coloides.

El proceso de *adsorción y formación de puentes entre partículas* involucra a especies polinucleares y poliméricas que al final forman puentes entre ellas. Una vez los requerimientos de adsorción y neutralización de carga del coloide son satisfechos por el coagulante, se produce la generación de precipitados hidróxidos u oxihidróxidos, que requerirán de concentraciones adecuadas de metal para generar cantidades suficientes de flóculos hidróxidos susceptibles de ulterior precipitación.

Tras la macrofloculación se formarán considerables cantidades de partículas floculadas de rápida precipitación que a su vez actuarán sobre el resto de partículas en suspensión, aunque no estén coaguladas. El efecto práctico de lo reseñado más arriba se puede visualizar en la Figura 1.6 observando el comportamiento de la turbidez de un agua sometida a tratamiento con sulfato de alúmina.

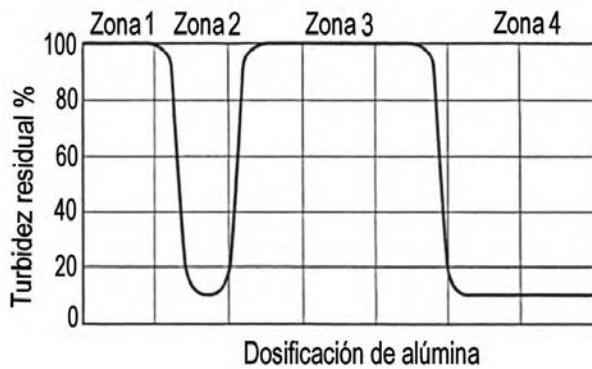


Figura 1.6. Evolución de la turbidez residual de un agua sometida a coagulación con alúmina.

En la zona 1 hay un déficit químico de coagulante para desestabilizar totalmente los coloides, pero se da en alguna medida la reducción de carga superficial debido a la presencia de Fe^{3+} o Al^{3+} y algunas especies de hidrólisis mononuclea-

res. En la zona 2 (con más aporte de coagulante) sí se ha producido una primera desestabilización de los coloides mediante la adsorción de especies de hidrólisis mono y polinucleares, y puede observarse la ocurrencia de floculación y sedimentación, por lo cual la turbidez del agua se reduce drásticamente.

En la zona 3, coincidiendo con un mayor aporte de coagulante, se observa cómo se invierte el proceso de la neutralización de la carga superficial de los coloides, motivada por la continua adsorción de especies de hidrólisis mono y polinucleares. Esto es así puesto que al cargarse las partículas coloidales positivamente es imposible su separación mediante floculación pericinética.

Finalmente, en la zona 4, cuando se añade más coagulante al medio, se generan grandes cantidades de hidróxidos u oxihidróxidos metálicos. Al producirse la sedimentación de los flóculos, los coloides también son separados gracias a su interacción con los propios flóculos ya formados, con lo que se observa una fuerte reducción de la turbidez del agua y consiguientemente su clarificación. Dependiendo del tipo de coloides, del pH y temperatura del agua residual, se requerirán distintas dosis de coagulante dentro de cada una de las zonas de coagulación antes referidas.

Todo el proceso reseñado también viene influido por el tiempo de mezcla e intensidad de la misma. Así, para conseguir la desestabilización de las partículas coloidales mediante especies metálicas mono y polinucleares (cuya formación se da en fracciones de segundo) se requiere una mezcla inicial entre el agua residual y el coagulante que sea rápida e intensa.

Solubilidad de sales metálicas

A fin de comprender todo el proceso de la coagulación mediante Al y Fe es útil considerar la solubilidad de las especies metálicas involucradas. Esto se recoge en la Figura 1.7, en la que se representa la concentración de diferentes especies químicas de Al (a) y Fe (b) disueltas en un agua en función del pH del medio.

Así, por ejemplo (Figura 1.7 (a)), para la especie química $[Al^{3+}]$ su concentración como especie disuelta, suponiendo en el medio solo el equilibrio " $Al^3+ \leftrightarrow Al(OH)_3$ ", está definida por la ecuación

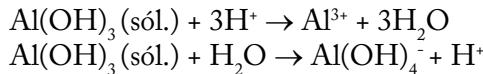
$$\log [Al^{3+}] = 10,8 - 3 \cdot pH$$

lo que indica que a un pH=6, existirían en el medio $10^{-7,2}$ moles de Al^{3+} .

Por su parte, la zona de mínima solubilidad para todo el Al presente considerando todas las especies aluminosas solubles (es decir, Al^{3+} , $AlOH^{2+}$ y $Al(OH)_4^-$) corresponderá a la definida por la intersección de las tres líneas rectas de la figura (trazo grueso zona superior del apartado (a)): así, a pH 6 existirán unos 10^{-6} mol/L de Al, dándose aquí el óptimo de precipitación de especies aluminosas como la especie poco soluble, $Al(OH)_3$.

Similares consideraciones podrían hacerse en el caso del Fe (Figura 1.7 (b)): aquí la mínima solubilidad de todo el Fe presente (Fe^{3+} , FeOH^{2+} , Fe(OH)_2^+ , y Fe(OH)_4^-) se daría a pH=8, con una concentración total de unos 10^{-10} mol/L, siendo también el punto de máxima generación de hidróxido sólido de Fe con elevada facilidad de precipitación.

En todo caso, estas figuras recogen los correspondientes equilibrios químicos que se podrían dar entre las diferentes especies químicas mononucleares (un solo átomo de Al o Fe) que además podrían estar afectadas por equilibrios ácido-base, como por ejemplo en el caso del aluminio (en realidad, el hidróxido de aluminio y el ion aluminato):



En el caso del Fe, el pH de óptima precipitación se daría a valores de pH entre 7 y 9, en que se encontrarían concentraciones residuales de metal del orden de 10^{-9} mol/L, y una concentración mínima de 10^{-10} mol/L a pH 8, como se indicó más arriba.

Obsérvese que, con estos datos, la precipitación de coloides con Fe daría un mejor resultado que con aluminio al generar, en principio, unas más bajas concentraciones de Fe residual que de Al residual desde el punto de vista teórico.

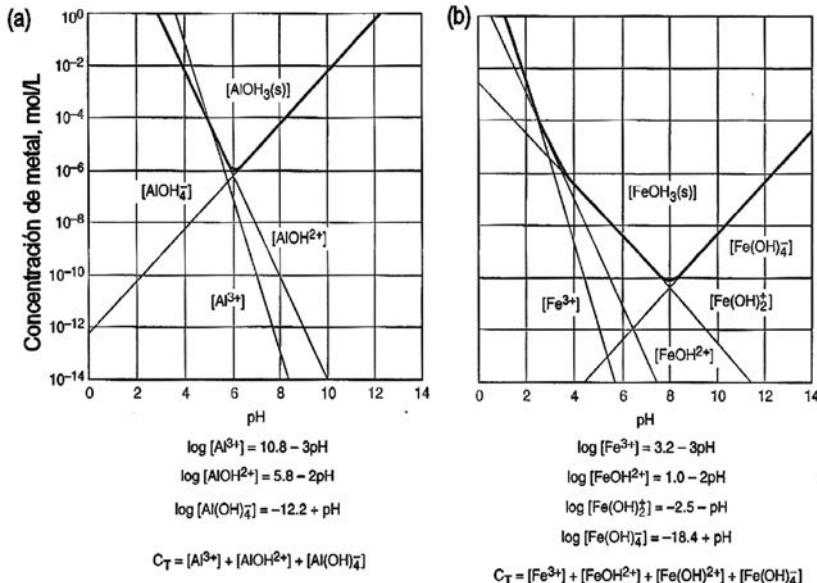


Figura 1.7. Concentración residual de Al (a) y Fe (b) frente al pH, en función de la solubilidad de sus especies químicas mayoritarias solubles y poco solubles (hidróxidos). Fuente: Metcalf y Eddy.

Operativa para el uso práctico de sales metálicas hidrolizables

A pesar de la complejidad del proceso que estamos abordando, es posible una aproximación al comportamiento práctico de una disolución cuando a la misma se añaden sales metálicas de Al o Fe. En la Figura 1.8 se observa esta aproximación.

La Figura 1.8 presenta en su ordenada derecha dosificaciones de alúmina (mg/L) y en su ordenada izquierda solubilidades del Al disuelto (\log de la concentración en mol/L). Todas las líneas de solubilidad de los productos aluminosos considerados (incluso un octámero de Al, el $[\text{Al}_8\text{OH}_{20}]^{4+}$) definen zonas comunes de corte entre ellas en las que se aprecian los mecanismos prácticos de precipitación de las especies poco solubles, que se denotan por las zonas punteadas de la figura.

De este modo, se pueden observar zonas en que actúan mecanismos de adsorción-desestabilización, zonas de coagulación por barrido, zonas que conjugan barrido y adsorción, y finalmente, una zona de redisolución de coloides formados.

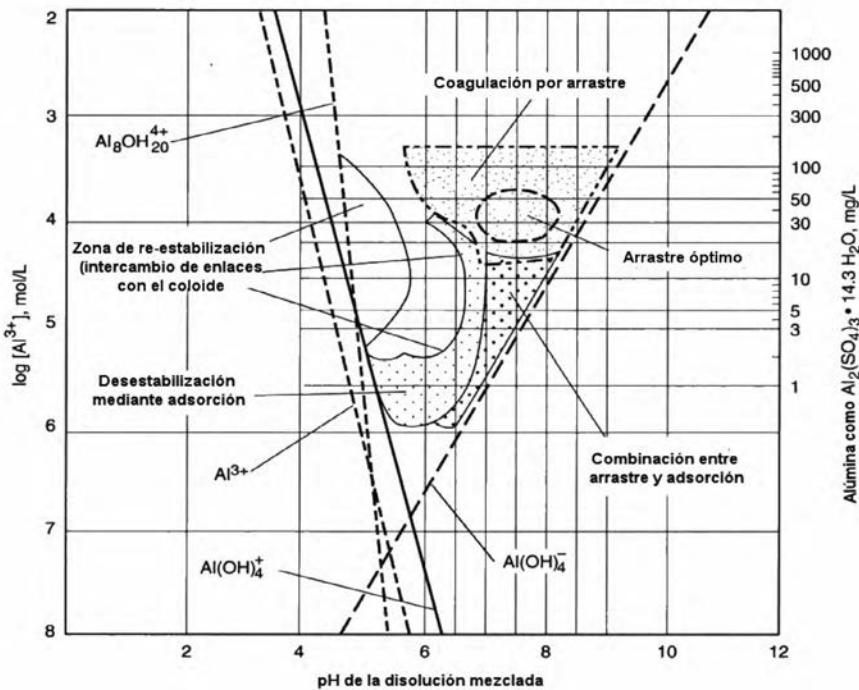


Figura 1.8. Estudio teórico de la solubilidad de Al en función de los equilibrios químicos de precipitación de sus especies químicas mayoritarias y del pH del medio, así como de la dosis de alúmina dosificada. Fuente: Metcalf y Eddy.

Dicho lo anterior, los principales reactivos comerciales empleados en coagulación industrial de aguas son los derivados del sulfato de alúmina, y del cloruro

y sulfato férricos. En las Tablas 1.2, 1.3 y 1.4 se recogen, respectivamente, las características técnicas de los principales productos de los que se puede disponer en el mercado: sulfato de alúmina (líquido y sólido), diversos polímeros orgánicos de aluminio y varias sales de hierro.

De las dos variedades de sulfato de alúmina, suele emplearse preferencialmente el líquido, puesto que evita los problemas derivados de la disolución previa del sólido antes de su dosificación.

Con respecto a los polímeros inorgánicos de aluminio, los policloruros también se suelen denominar usualmente como *polihidroxicloruros de aluminio*, mientras que los policlorosulfatos reciben asimismo el nombre de *polihidroxiclorosulfatos de aluminio*.

En este sentido, la experiencia práctica indica que los policloruros tienen un mayor efecto coagulante que el sulfato de alúmina convencional, eficacia que se potencia a medida que el contenido en sales y en sólidos en suspensión del agua a tratar, así como su temperatura, es más baja. Como contrapartida, también suponen un mayor coste económico.

Tabla 1.2. Características técnicas del sulfato de aluminio comercial.

	Líquido	Sólido
Aspecto	Amarillo-verdoso	Blanco-crema
% Al ₂ O ₃	8,2-8,3	17-17,2
% Fe total (Fe ₂ O ₃)	0,15-0,20	0,20-0,30
Densidad (g/cc)	1,335 (15 °C)	0,91-0,97
Punto congelac. (°C)	-17	-
pH	2,40	3,50 (disol. al 1%)
% Insolubles	0,03	0,05-0,08
Fórmula	Al ₂ (SO ₄) ₃ + 14H ₂ O	Al ₂ (SO ₄) ₃ + 14H ₂ O
Peso molecular	594	594
% Riqueza prod. puro	48	98
Viscosidad	26 cps (15,5 °C)	-

Como comentario adicional, actualmente existe un número importantísimo de formulaciones de derivados poliméricos de aluminio que se fabrican para resolver problemas muy concretos en tratamiento químico de aguas: pH ácidos o básicos, valores extremos de turbidez y sólidos presentes, aguas con temperaturas relativamente altas o bajas, con diferentes grados de salinidad, etc.

Tabla 1.3. Polímeros inorgánicos de aluminio: características técnicas.

	Policloruro	Policloruro	Policlorosulfato
Aspecto	Líquido incoloro	Líquido verdoso	Líquido amarillento
% Al ₂ O ₃	9,5-10,1	18	10
%Fe tot., mg/L	25	-	0,02(%)
Densidad a 20 °C (g/cc)	1,20	1,37	1,20
Punto cong. (°C)	-10	-15	-12
pH	2,35	1,60	2,70
Impurezas (metales, mg/L Pb); otros	-	-	<20 mg/L Cl ⁻ :9,2%; SO ₄ ²⁻ :2,9%
Fórmula	[Al _n (OH) _m Cl _{3n-m}] _x	[Al _n (OH) _m Cl _{3n-m}] _x	[Al _n (OH) _m (SO ₄) _k Cl _{3n-m-2k}] _x
Peso molecular	211,5 (n=2;m=3;x=)	211,5 (n=2;m=3;x=)	236,5 (n=2;m=3;k=1;x=1)
% Riqueza prod. puro	33	33	-
Viscosidad	-	-	25 cps (25 °C)

Por su parte, en cuanto a los coagulantes de hierro (Tabla 1.4) no se ha extendido tanto la práctica de elaboración de polímeros ferrosos o férricos, pues el resultado obtenido con los productos convencionales en depuración química de aguas residuales urbanas suele dar un rendimiento elevado.

Tabla 1.4. Coagulantes de hierro: características técnicas.

	Cloruro férrico	Sulfato férrico	Sulfato ferroso
Aspecto	Líquido amarillento	Líquido amarillento	Sólido verdoso
% Fe ₂ O ₃	13,7	12,3	30
Densidad a 20 °C (g/cc)	1,42	1,60	1,90
Punto congelación (°C)	-10	-15	-
pH	1,0	-	-
Impurezas	Trazas metales pesados	Trazas metales pesados	<20 mg/L (como Pb)
Fórmula	FeCl ₃ + 6H ₂ O	Fe ₂ (SO ₄) ₃	FeSO ₄
Peso molecular	162,2	399,7	151,9
% Riqueza prod. puro	40	44	50,8
Viscosidad	12 cps (10 °C)	60 cps (15 °C)	-

Aproximación a la coagulación-floculación a escala práctica: decantación

Desde un punto de vista formal, podemos distinguir dos tipos de partículas que pueden separarse vía decantación: *partículas granulares* y *partículas floculadas*. Las primeras decantan independientemente unas de otras, sin interaccionar entre sí, siendo su velocidad de decantación función directa de su masa, e indirecta del número de Reynolds del fluido (agua).

Para que una partícula discreta decante, su velocidad de sedimentación habrá de superar a la velocidad ascensional del agua. Estos aspectos permiten un tratamiento matemático útil para el diseño de decantadores industriales de aguas. En este sentido, la decantación de partículas discretas sigue una secuencia lineal de velocidad constante (Figura 1.9, I).

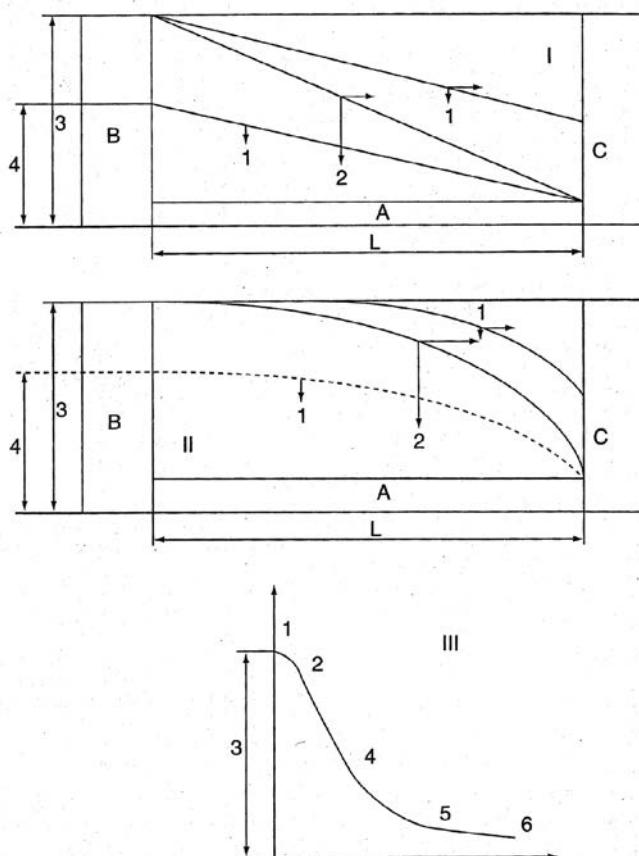


Figura 1.9. Estudio teórico de la sedimentación de partículas: (I) partículas discretas; (II) partículas floculadas (L, longitud del decantador; 3, altura inicial de las partículas frente al fondo; C, altura final de las partículas); (III) sedimentación en pistón.

Dependiendo del tamaño (o densidad) concreto en la figura se recogen dos casos (1) y (2) en que la línea de decantación exhibe pendiente distinta.

Con relación a las partículas floculadas (conseguidas mediante adición al agua de coagulantes y/o floculantes) experimentan diversas interacciones entre ellas, aglutinándose vía coalescencia y depositándose con una velocidad creciente por fenómenos de arrastre; a este proceso se lo denomina como “sedimentación difusa”. En la Figura 1.9, apartado II, también se representan dos casos de partículas de diferente tamaño (1) y (2), que decantan con distinta velocidad.

Llegado este punto, debe comentarse la denominada como “sedimentación en pistón” o sedimentación frenada de partículas floculadas, que, sin entrar en más detalles supone el máximo de interacción entre partículas: al comienzo del proceso se experimenta una mínima sedimentación (zona 1-2 de la figura, apartado III), la cual se incrementa exponencialmente al poco tiempo por una dinámica de arrastre forzado entre partículas (zona 2-4), sedimentación que se va frenando al principio de forma gradual (zona 4-5) para hacerlo drásticamente después (zona 6 de la Figura 1.9, apartado III).

Una vez tratado extensivamente el tema de los coagulantes, debe indicarse que respecto a los reactivos floculantes (también denominados como *ayudantes de floculación o coadyuvantes*), de los que los más usados son las poliacrilamidas de carácter no iónico o ligeramente aniónico y las polidacmas —un tipo de almidones modificados más reservadas para potabilización de aguas— o las poliacrilamidas de carácter catiónico para depuración, también cabe citar como muy empleada (si bien ha caído en desuso) a la sílice activada obtenida *in situ* por reacción entre silicato sódico y ácido sulfúrico. En cualquier caso, el empleo de poliacrilamidas está claramente en declive al presentar el monómero de estos productos, acrilamida, características carcinogénicas con lo cual existe una restricción de uso en potabilización de aguas, pero que también se amplía cada vez más a la depuración.

En cualquier caso y a escala industrial, los procesos de coagulación-floculación y decantación subsiguiente se consiguen en la práctica industrial llevada a cabo en las estaciones de depuración en los equipos denominados “decantadores”.

Un decantador es un sistema que está dotado de tres elementos esenciales:

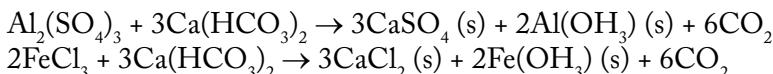
1. Una zona de adición de reactivos, en que por turbulencia y/o agitación rápida se provoca la mezcla completa e íntima entre el agua a decantar y el reactivo químico dosificado.
2. Una zona donde existe una cierta estabilidad del agua y el régimen ya no es turbulento, para conseguir que se produzca el fenómeno de floculación o crecimiento de macroflóculos susceptibles de decantación.
3. Finalmente, una zona de decantación o sedimentación, en donde en función de las distintas velocidades ascensionales, o lo que es igual, de la di-

ferente densidad entre los flóculos (pesados) y el agua relativamente libre de flóculos (menos densa) se produce el “ascenso” del agua decantada y clarificada, que se recoge desde la superficie del decantador, acumulándose por su parte el fango en la zona inferior, desde donde es retirado periódicamente desde el fondo del equipo.

Ya se dijo antes que la coagulación consiste en dosificar un producto a un agua capaz de neutralizar la carga de los coloides y comenzar la formación de un precipitado. Como ampliación al tema, además de esta acción los coagulantes también reaccionan con la alcalinidad de un agua, posibilitando la formación de carbonato cálcico o hidróxido de magnesio entre otros.

Las reacciones químicas provocadas por los dos coagulantes probablemente más aplicados en tratamiento de aguas, sulfato de alúmina y cloruro férrico, son^(*):

^(*)(s), producto sólido o poco soluble, en adelante en el texto.



Obsérvese que la teórica formación de hidróxido de aluminio o férrico no se detendría, sino que proseguiría para generar polímeros de aluminio y hierro con mayor capacidad coagulante que los simples hidróxidos.

De cualquier forma, las dosis generalmente aplicadas de estos dos reactivos en tratamiento (potabilización) de aguas se mueven entre 10 y hasta 100 g/m³, en función de calidad del agua bruta (color, turbidez, pH, temperatura, contenido salino, etc.) mientras en depuración de aguas suelen ser apreciablemente superiores, pudiendo incluso superar los 500 g/m³.

En cuanto a la dosis óptima de coagulante pasa por la realización de ensayos de nivel de laboratorio o *jar-test*. En estos, se dispone de un sistema de agitación (en general mediante varillas acabadas en aspas en su extremo inferior) insertas en una serie de vasos de precipitados de 1 litro de forma alta. Se dosifica el reactivo en dosis crecientes, y se observa la calidad obtenida tras la coagulación después de un determinado tiempo normalizado (véase al respecto el Capítulo 7).

Por otro lado, cada vez se emplean más en grandes estaciones de tratamiento equipos automáticos que en función de la variación del potencial Z (o magnitudes relacionadas) de un agua, ajustan en continuo la dosis óptima de coagulante a dosificar. A estos equipos se los suele denominar *medidores de corriente circulante*.

La Figura 1.10 presenta el esquema de estos sistemas.

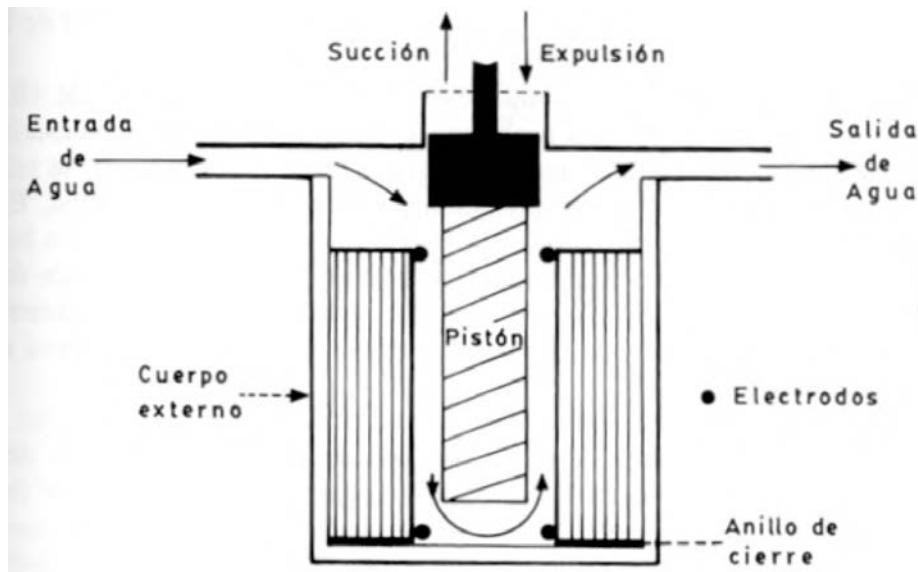


Figura 1.10. Esquema de un medidor de corriente circulante para optimizar la dosificación de coagulante en coagulación-floculación. Fuente: autor.

Iguales consideraciones (*jar-test* o *medidores de corriente circulante*) pueden comentarse para la obtención de las dosis prácticas de ayudantes de floculación.

Dicho esto, citemos que existen dos tipos de decantación: *estática* y *dinámica*. En el primer caso, se usan depósitos o estanques de fondos inclinados para favorecer la recogida de los fangos, depósitos que se pueden llenar intermitentemente con el agua a decantar manteniéndolos un determinado tiempo en reposo. Después de este, se recoge el agua desde un nivel superior al ocupado por los fangos decantados. Estos equipos no se usan en la actualidad más que en circunstancias excepcionales o en instalaciones provisionales.

Esta variedad de decantación, arcaica desde la óptica de su operatividad industrial, plantea asimismo los inconvenientes de que su producción de agua tratada es mínima, su rendimiento deficiente a no ser que el agua bruta de origen tenga alta calidad y de que para poder ser operada en continuo, y a fin de que la velocidad de sedimentación fuera efectiva (es decir, superior en valor absoluto a la velocidad ascensional del agua), se requerirían vastas superficies de construcción, prohibitivas en la sociedad actual. Además, su rendimiento se resiente mucho ante pequeños cambios de caudal de alimentación y temperatura del agua (esto también ocurre, si bien muy atenuado, para los decantadores dinámicos).

Para terminar este punto, si el decantador estático operase con adición de reactivos, se debería contar con un mezclador de agua en donde se produjese el aporte y mezcla de aquellos con el fluido a tratar. Estos mezcladores o tanques de reac-

ción en esencia son depósitos de dimensiones sustancialmente más pequeñas que el decantador, provistos de sistemas para agitación del agua, en general mediante turbinado.

En todo caso, la decantación útil y aplicada actualmente en cualquier estación de tratamiento o depuración es la *decantación dinámica*, que de principio opera en continuo y mejora de forma muy ostensible la floculación posterior. Como nota distintiva con relación a la anterior, los decantadores dinámicos suelen incorporar un *reactor* o parte más o menos definida en donde se produce la verdadera floculación y comienzo subsiguiente de la precipitación de sustancias.

Este tipo de aparatos, en general cilindro-cónicos tienen una zona central cilíndrica o *torre* en que se inyecta el agua con reactivos por su parte superior, descendiendo el flujo hidráulico hacia el fondo campaniforme de la torre, y permitiendo de este modo que los fangos se queden retenidos en el fondo del decantador, mientras el agua ya clarificada emigraría preferencialmente hacia la parte superior en donde se recogería. Nótese que en estos decantadores todo el fango producido se evacúa. Este tipo de equipos se usan en la precipitación del contenido salino del agua, eliminación de dureza, sulfatos, etc., así como también en estaciones de tratamiento antiguas.

Sin embargo, los decantadores dinámicos más empleados en el presente son los de *contacto de fangos*, es decir, aquellos en que se reutiliza parte del fango ya formado, que se mantiene junto al agua del decantador a fin de favorecer la formación de nuevos fangos. En este sentido, si el fango procede de la adición de coagulantes será un fango fundamentalmente de hidróxidos metálicos y, por tanto, inorgánico, mientras que si se trata de decantación biológica el fango consistirá en un cultivo biológico esencialmente.

La *reutilización* de fangos, con abstracción de su origen, permite mejorar el funcionamiento del decantador facilitando y acelerando la formación de nuevos fangos; también consigue aumentar el rendimiento del proceso, así como reducir en su caso el aporte de reactivos químicos de coagulación-floculación.

Ligado a lo anterior, nota distintiva de los modernos decantadores con recirculación de fangos es la de incluir en su diseño, lógicamente, una zona de interacción de agua y reactivos con los fangos antiguos o recirculados. En este sentido, el decantador contará con las tres zonas operativas (*reacción, mezcla de agua y fangos, y sedimentación*) ya comentadas en un punto anterior.

La eliminación de los fangos excedentarios de decantación puede abordarse por diversos sistemas denominados genéricamente como *purgas* de decantación. Pueden ser mediante descarga forzada (bombeo) o no forzada (por gravedad) en función del nivel de las tuberías de desagüe respecto a la lámina total de agua y de fango en particular. Estas tuberías han de poseer, como es lógico, válvulas de apertura, cierre e incluso de regulación de caudal, operadas bien neumática bien eléctricamente.

En general, la acumulación de fangos se dirige hacia unas partes especiales del equipo, que se denominan *concentradores de fangos*, con estructura más o menos cónica, sobre las cuales a menudo se colocan láminas inclinadas para favorecer el descenso de los fangos y evitar su ascenso incontrolado e indeseable. Este es el principio de los *decantadores lamelares* que se describirán después. Otra forma de descargar fangos es mediante bombeo cuando debe salvarse un desnivel, es decir, cuando la evacuación final está situada a cota piezométrica superior de la de evacuación del fango.

Finalmente, en la mayoría de los decantadores empleados en depuradoras se aplican sistemas de barrido mecánico de fangos tanto en superficie como en profundidad. Esto es debido a que los fangos de depuración, biológicos, suelen ser poco densos y tienden a acumularse en superficie cuando están suficientemente frescos.

Decantadores típicos en tratamiento de aguas suelen ser los *Accelerator* o *Circulator* (nombres comerciales), sujetos a amplias variaciones en su estructura y operativa. No obstante, suelen ser circulares, con una parte central en general de disposición tronco-cónica invertida o cilíndrica, en la que entra el agua a tratar ya con el reactivo dosificado en su caso (Figura 1.11).

En esta zona de reacción (zonas E-F en la Figura 1.11) se desarrolla el proceso químico entre agua y coagulante y/o floculante; aquí, además, se inserta una turbina que agita lentamente la mezcla (D). Posteriormente, el agua pasa a una zona de clarificación (G) donde el régimen se estabiliza y se posibilita la separación del fango hacia el fondo del aparato, recolectándose el agua clarificada por la parte superior (B).

Los *Accelerator* poseen una zona intermedia entre la de mezcla y la de sedimentación, con lo cual el proceso se optimiza (véase en Figura 1.11, derecha, los vertederos de salida del agua decantada).

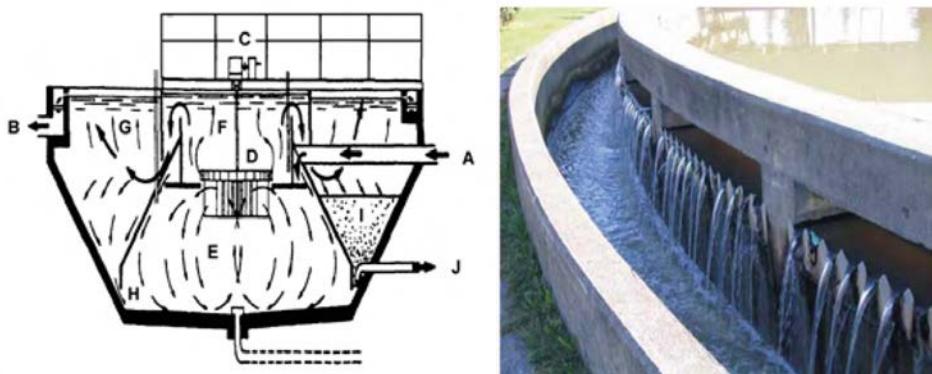


Figura 1.11. Esquema de un Accelerator (izquierda); detalle de vertederos de recogida de agua decantada (derecha).

Obsérvese que, por la parte inferior, existen unas *ventanas* de entrada del fango a recircular (detalle H) desde los concentradores (detalle I), siendo la recirculación también accionada por la turbina. Además, la conexión entre las zonas hidráulicas del aparato se lleva a cabo tanto por la parte inferior como por la superior

Parámetro crítico de funcionamiento de estos decantadores es la velocidad de agitación de la turbina central que dirige, en realidad, la tasa de recirculación de fangos.

Las velocidades de turbinado suelen oscilar, en general, entre 0,5 y 2 minutos por revolución, y no deben ser ni demasiado bajas como para provocar la sedimentación indeseada del fango, ni demasiado altas como para que la floculación inducida por el fango antiguo sea inapreciable, e incluso que se lleguen a romper los flóculos antiguos ya formados.

La Figura 1.12 presenta una panorámica de un decantador industrial de recirculación de fangos con retirada de fangos por el fondo, mientras que la Figura 1.13 presenta la de un decantador también de recirculación de fangos, pero con retirada de fangos tanto por el fondo como a media altura.



Figura 1.12. Decantador *Accelerator* ETAP-EMACSA (Córdoba).



Figura 1.13. Decantador EDAR-EMACSA (Córdoba).

Obsérvese en la Figura 1.13 el puente radial de movimiento periódico circular (estructura rectangular en el centro de la figura) que posibilita la retirada efectiva de fangos al mover solidariamente al mismo, una serie de tubos de succión que se encuentran accionados por sus correspondientes sistemas de bombeo.

Otro tipo muy empleado de decantadores dinámicos son los de *lecho de fangos*, que también aplican el principio de la reutilización de fangos antiguos para mejorar el proceso. Suelen ser rectangulares en este caso y, en ellos, la entrada de agua se produce desde el fondo del aparato, distribuyéndose homogéneamente desde aquí mediante un sistema inferior de emparrillado de tubos.

El agua y los reactivos deben inexcusablemente atravesar un *lecho o colchón de fangos* existente en el fondo del decantador, lo que provoca una mayor producción a su vez de nuevos fangos. Un ejemplo típico de este sistema es el *Pulsator* (nombre comercial, véase Figura 1.14).

El agua entra por (1) hacia una torre central (2) que se va llenando paulatinamente al hacer el vacío en ella hasta alcanzar un determinado nivel (superior en 1 a 2 m la lámina de agua libre en el decantador). En este momento, la torre se pone a la presión atmosférica provocando la salida del volumen de agua almacenado en una *pulsación* periódica que la impulsa a través de los tubos distribuidores del fondo (obsérvense los *elementos tranquilizadores triangulares* en su parte superior para evitar turbulencias del agua), alcanzando tras un determinado tiempo hidráulico la superficie del decantador, por donde se recoge el agua tratada mediante unas cañerías al efecto (5). El fango excedentario se retira desde unos conos de acumulación de fangos o concentradores (3).

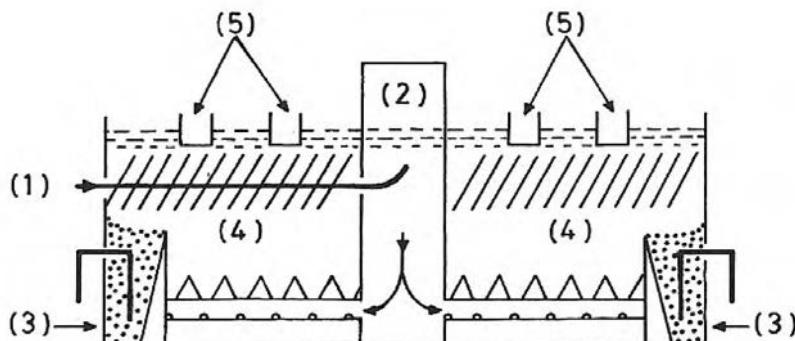


Figura 1.14. Esquema de un decantador Pulsator lamelar.

Finalmente, indíquese que en estos decantadores debe optimizarse acompañándose el tiempo de llenado y el de vaciado de la torre central, a fin de conseguir los rendimientos más adecuados.

Cualquiera de los dos tipos de decantadores dinámicos reseñados suele operar con velocidades ascensionales del orden de 3-5 m/h (la velocidad ascensional práctica se calcula del cociente entre el caudal de tratamiento, en m³/h, que alimenta al decantador y su superficie útil expresada en m², véase Capítulo 7).

Decantación lamelar

Una forma de mejorar sensiblemente el rendimiento de decantación, que en realidad se refiere fundamentalmente a la reducción de color, turbidez (o sólidos en suspensión totales) y materia orgánica, lograda con respecto a la del agua bruta, es la de aplicar el principio de la *decantación lamelar* (véase Figura 1.15).

El efecto *lamelar* es un proceso de separación de partículas desde una suspensión que fluye entre láminas o *lamelas* inclinadas un determinado ángulo respecto a la horizontal. De este modo, las partículas sedimentan más fácilmente ya que pueden deslizarse a través de estas láminas hacia el fondo del aparato, favoreciéndose la clarificación del influente.

En este sentido, en la anterior Figura 1.14, parte superior, puede apreciarse un sistema de lamelas instalado en el decantador de lecho de fangos allí representado (detalle (4)).

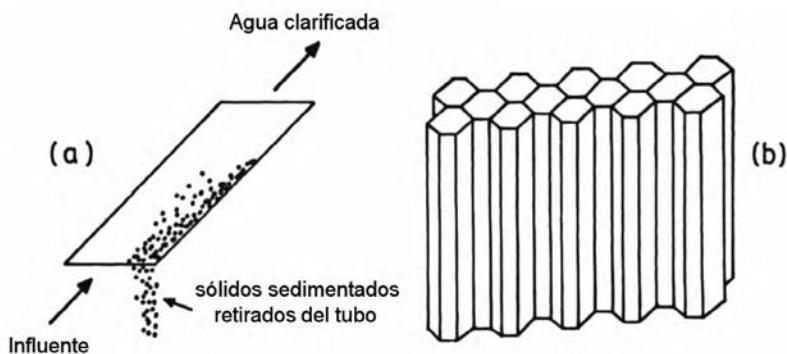


Figura 1.15. (a) detalle interno de un canal lamelar; (b) conjunto de lamelas hexagonales.

La sedimentación lamelar responde a tres categorías según que sea la trayectoria del fango que se desliza y la del agua clarificada: (a)*contra-corriente*; (b)*perpendicular* y (c)*a favor de corriente*. Estas variaciones posibilitan una amplia gama de equipos disponibles.

La eficacia de sedimentación de un sistema lamelar es proporcional a la proyección horizontal de sus unidades lamelares consideradas individualmente. Este parámetro puede ser determinado de la siguiente ecuación:

$$A = L \cdot B \cdot \cos \alpha$$

donde “A” es el área total de sedimentación, “L” la longitud de las lamelas, “B” su anchura y “ α ” el ángulo de inclinación de las lamelas con respecto a la horizontal.

Las lamelas más eficaces son las de conformación tubular cilíndrica o las hexagonales (en forma de *panal de abejas*) que presenten un ángulo de inclinación comprendido entre 35° y 60° y un diámetro interno óptimo comprendido entre 25-50 mm. El *sistema lamelar* incrementa la velocidad ascensional hidráulica hasta un 50% con relación a la de un decantador dinámico convencional, lo que supone velocidades superiores a 6-7 m/h e incrementos notables del caudal de tratamiento efectivo del decantador.

La Figura 1.16 presenta la panorámica de un decantador industrial lamelar de lecho de fangos instalado en una estación potabilizadora de aguas, si bien el diseño para depuradoras es técnicamente similar.



Figura 1.16. Pulsator Lamelar-EMACSA (Córdoba).

Electrocoagulación

Para finalizar este apartado se puede hablar de los sistemas de electrocoagulación, que se comentaron anteriormente, compuestos por una celda electrolítica con electrodos de Al o Fe a los que se aplica una corriente eléctrica que genera iones metálicos cargados e hidrógeno.

Las ventajas de este sistema son:

- Mínima cantidad de reactivos.
- Baja producción de fangos.

- Efectiva eliminación de materia orgánica y compuestos refractarios (especialmente compuestos de preocupación emergente y microcontaminantes).
- Incremento del pH del agua favoreciendo la decantación de hidróxidos metálicos.
- Alta eficacia con corrientes eléctricas y tiempos de tratamiento aplicados bajos.
- Efectividad con aguas poco cargadas.
- Menor coste de implantación y mantenimiento que con los sistemas convencionales.
- Eliminación de sólidos en dos niveles, superficie y fondo.

PRECIPITACIÓN QUÍMICA

Los procesos de precipitación responden a procesos de índole puramente química que discurren a través de reacciones químicas definidas y en la mayoría de las ocasiones que se suelen cumplir estequiométricamente, con la validez que esto supone de cara a su aplicabilidad industrial y al balance de masas correspondiente.

Se propician por la adición de compuestos químicos a un agua con lo que se generan compuestos poco solubles de fácil decantabilidad. Se han empleado tradicionalmente para mejorar la eliminación de sólidos en suspensión y carga orgánica, así como para eliminación de nitrógeno, fósforo y metales pesados (en la Figura 1.17 se presenta un esquema de un tratamiento integral de depuración con precipitación química) compuesto de:

Tamizado inicial del agua, coagulación-flocculación, decantación, recarbonatación del agua decantada, filtración sobre arena, adsorción sobre lechos de carbón activo granular, y cloración final.

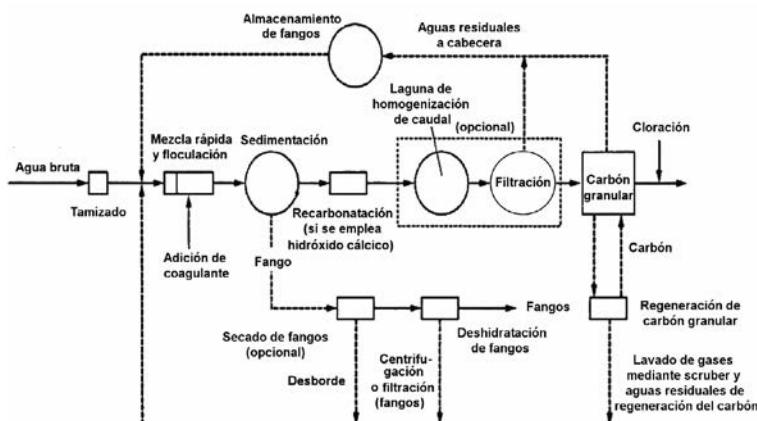


Figura 1.17. Esquema de una depuración integral de aguas residuales con tratamiento químico. Fuente: Metcalf y Eddy.

La planta de tratamiento también dispone de sistemas accesorios de regeneración de carbón granular agotado y tratamiento de fangos producidos mediante sistemas de espesamiento y secado.

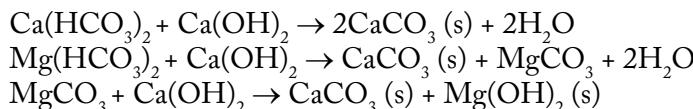
Los principales compuestos químicos usados, bien solos o en conjunción de otros, en los procesos de precipitación convencional son:

1. *Alúmina.* La reacción química global que ocurre en un agua al adicionar este reactivo es

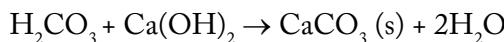


siendo el hidróxido de aluminio un precipitado gelatinoso que arrastra otros materiales presentes. El proceso también discurriría de forma similar con policloruros o polímeros de aluminio.

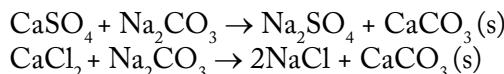
2. *Cal.* Bien en forma de cal (hidróxido) o de óxido (CaO), la reacción química puede esquematizarse como



En realidad, habría que considerar además el ácido carbónico libre del agua que también consumiría reactivo.



3. *Carbonato sódico e hidróxido sódico.*

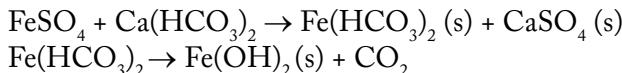


Este proceso es capaz de actuar fundamentalmente sobre la dureza no carbonatada de un agua, que se suele deber a sulfatos y cloruros, si bien en este caso la concentración de estos dos aniones permanece esencialmente invariable, transformados ahora en sales sódicas de alta solubilidad. Lo que se elimina, pues, es de nuevo el contenido cálcico.



En este caso, además de reducir la dureza carbonatada, se genera carbonato sódico, que puede a su vez proseguir la reacción precipitando la dureza debida a sulfatos y cloruros presentes en el medio: se trata de un proceso de desendurecimiento integral de buenas prestaciones prácticas y económicas.

4. *Sulfato ferroso.* Si el agua contiene suficiente alcalinidad se puede usar solo el sulfato

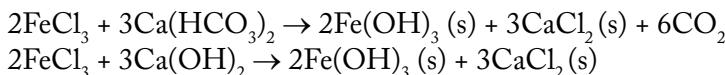


Caso de que exista poca alcalinidad en el agua a tratar se dosificaría conjuntamente cal con la sal de hierro

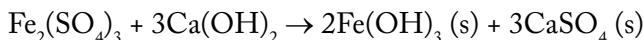


Además, el hidróxido ferroso formado se puede oxidar espontáneamente en presencia de oxígeno a hidróxido férrico más insoluble que el hidróxido ferroso. Esta situación no es común a todas las aguas residuales teniendo en cuenta su situación de déficit de oxígeno cuando llegan a una EDAR.

5. *Cloruro férrico.* También ocurre como en el caso anterior y, dependiendo de la alcalinidad, se adicionaría el producto solo o con cal



6. *Sulfato férrico y cal.*



El rendimiento de la precipitación química directa (sin tratamiento previo) depende de la dosis aplicada, de los tiempos de mezcla y del control efectivo llevado a cabo. Normalmente pueden eliminarse hasta el 80–90% de sólidos en suspensión, el 50–80% de DBO_5 y un 80–90% de bacterias, si bien es crítico el ajuste de dosis mediante la realización de *jar-test* frecuentes. Este proceso se encuentra más extendido en depuración de aguas industriales usadas que en depuración de aguas domésticas.

Cuestión interesante de cara a la explotación es el cálculo de la generación de fangos, lo que puede hacerse aplicando las reacciones químicas indicadas más arriba.

Finalmente, los decantadores empleados para precipitación química deben tener una relación de decantación normalmente comprendida entre 1,25 y 3,75 m^3/h de caudal por cada m^2 de superficie útil.

Eliminación de fósforo mediante precipitación química

El fósforo de un agua residual se encuentra englobado en: (a) los sólidos en suspensión; (b) compuestos inorgánicos y orgánicos disueltos; y (c) en materiales biológicos (microorganismos).

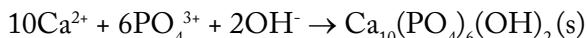
Para considerar este proceso, comentaremos varios apartados de interés al caso: aspectos químicos del proceso, estrategias para eliminación de P, eliminación de P empleando sales metálicas y polímeros, y finalmente, su eliminación empleando cal.

Química de la precipitación del fósforo

La adición a un agua de sales metálicas de calcio, aluminio o hierro genera la producción de fosfatos débilmente solubles, y consiguientemente, con alta facilidad de precipitar. También se pueden emplear polímeros orgánicos (poliacrilamidas más habitualmente que otros) en unión de alúmina y cal. Dado que la química de la precipitación de fósforo con calcio es diferente a la del aluminio y hierro, serán tratadas aparte.

Precipitación de P con calcio

El calcio añadido, en forma de hidróxido cálcico, reacciona primero con la alcalinidad del agua para generar carbonato cálcico insoluble (como se ha visto más arriba). Posteriormente, al incrementarse el valor de pH por encima de 10, se produce la formación de hidroxiapatito insoluble:

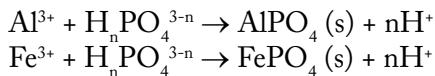


Dado que la primera fase del proceso es la eliminación de alcalinidad, la dosis efectiva a aplicar para eliminar P dependerá en la práctica de este factor más que del contenido concreto en P del agua residual.

Generalmente, como etapa final del proceso, se debe proceder a la remineralización del agua tratada antes de su vertido o posterior reutilización, mediante la adición de dióxido de carbono habitualmente, dado su bajo valor de pH.

Precipitación de P con aluminio y hierro

Las reacciones químicas involucradas son formalmente idénticas:



No obstante, en el proceso químico existen muchas reacciones paralelas que lo dificultan, como son la alcalinidad del agua, el pH, la presencia de elementos traza y los ligandos presentes. Esto hace que las simples reacciones químicas no sirvan para determinar la dosis práctica, sino que se necesite de ensayos de *jar-test*, especialmente cuando una precipitación eficaz también requiera la acción de polímeros o se empleen más que la propia alúmina, sales inorgánicas poliméricas de aluminio.

Estrategias para separación del fósforo

La eliminación práctica de fósforo de un agua residual puede abordarse en diferentes ubicaciones de la depuradora dando lugar a las estrategias de *preprecipitación*, *coprecipitación* y *postprecipitación* (de ello se hablará en un punto posterior más extensamente):

- *Preprecipitación*, llevada a cabo en sedimentación primaria, con lo que el P queda englobado en los fangos primarios.
- *Coprecipitación*, llevada a cabo a lo largo del tratamiento biológico, la adición de coagulante se puede aplicar al efluente de sedimentación primaria, al licor de mezcla (es decir, a los propios fangos activados) o al efluente del tratamiento biológico antes de llegar a decantación secundaria.
- *Postprecipitación*, en que se trata el efluente de la decantación secundaria, con lo que se requerirían sedimentadoresemplazados tras los anteriores (véase Figura 1.18).

Empleo de sales de Al e Fe

Preprecipitación

La adición de sales metálicas en sedimentación primaria provoca la eliminación de algún contenido en nitrógeno, pero no del amonio presente. Además, podría reducir la carga orgánica hasta el punto de favorecer la nitrificación biológica.

Por otro lado, el Al y el Fe añadidos a un agua residual reaccionan con los ortofosfatos y polifosfatos presentes, así como con el fósforo orgánico, los cuales son separados mediante fenómenos de adsorción sobre los flóculos ya formados.

En función de la DBO₅ y los sólidos en suspensión presentes en el agua se puede conseguir una buena aproximación a la cantidad de alúmina necesaria y al rendimiento esperable del proceso. Así, para lograr reducciones del P inicial entre el 75% y el 95%, se pueden emplear relaciones molares de dosificación de aluminio comprendidas entre 1,4 y 2,3 el contenido en moles de P. Se recomienda el uso de ayudantes poliméricos de floculación para mejorar el proceso, así como el empleo de una fase de remineralización hasta alcanzar valores de pH 5-7 cuando se tratan aguas con baja alcalinidad.

Finalmente, caso de emplear Fe, se suele adicionar como cloruro férrico siendo operativas relaciones molares de Fe a P superiores a 2,5 para conseguir eliminaciones de P superiores al 90%.

Coprecipitación

En el caso de *dosificar coagulante a la llegada al tratamiento biológico o en los tanques de aireación*, la eliminación de P discurre mediante una combinación de fenómenos de precipitación química, adsorción, cambio iónico y agregación sobre partículas en suspensión.

Teóricamente la mínima solubilidad de fosfato de aluminio se da a pH 6,3, y la de fosfato férrico a pH 5,3. No obstante, las tasas de eliminación práctica permiten trabajar a pH 6,5-7,0, que es el habitual del agua en tratamiento biológico. El empleo de sales ferrosas (Fe^{2+}) solo rinde buenos resultados a altos valores de pH.

En otro orden de cosas, para aguas de baja alcalinidad debe emplearse cal, junto a alúmina o sales férricas, a fin de conseguir mantener el valor de $\text{pH} > 5.5$. Se recomienda el uso de polímeros junto con el coagulante, y el rango de empleo expresado en tasas molares está entre 1 y 3 de contenido en metal a adicionar frente al contenido de fósforo del agua.

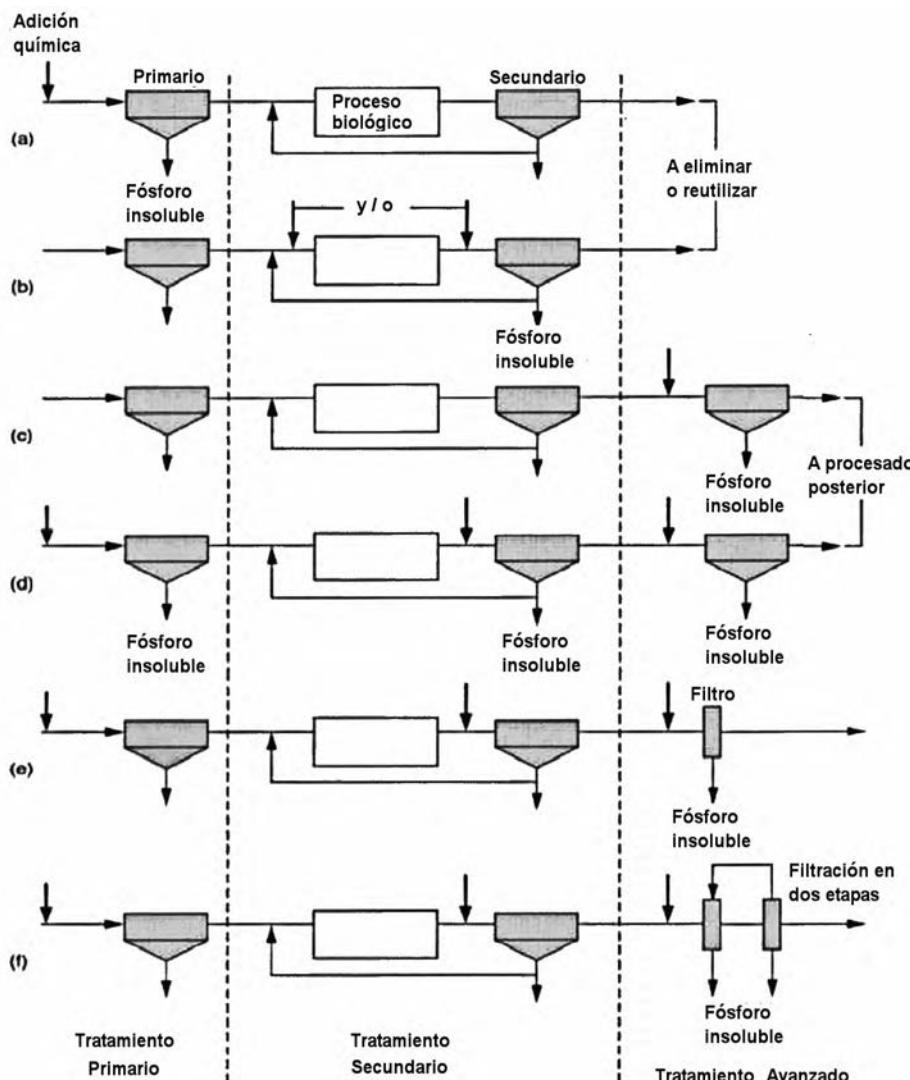


Figura 1.18. Implementación de estrategias válidas para eliminación de P de un agua residual: (a) preprecipitación; (b) coprecipitación; (c) postprecipitación; (d), (e) y (f) estrategias combinadas. Fuente: *Metcalf y Eddy*.

Postprecipitación

Otra opción disponible para eliminación/reducción de P sería el dosificar sal metálica al efluente de la decantación secundaria, cuando la primera opción provocase una sobreproducción de fangos en tratamiento biológico que afectase negativamente a la propia decantación secundaria. En este caso las dosis molares de metal a fósforo se mantendrían para concentraciones de P influente superiores a 0,5 mg/L, siendo por el contrario mucho más altas en la situación de concentraciones más bajas de P, lo que requeriría la posterior filtración del agua tratada.

Cuando se aplican polímeros, la dosificación podría hacerse junto a la del coagulante, en un mezclador aparte, o en un canal de aireación, siendo operativos tiempos de mezcla de 10 a 30 s, fuera del rango de los cuales el rendimiento caería sensiblemente.

Empleo de cal

Si bien se empleó durante mucho tiempo, el uso de cal para eliminación de P está actualmente en desuso debido a:

- Sobreproducción de fangos con respecto a las sales metálicas, con una problemática paralela ligada a la posterior gestión de los fangos generados y su potencial calificación como residuos peligrosos.
- Problemas ligados al almacenamiento, manipulación y dosificación del producto, que dada su alta higroscopidad se suele apelmazar y compactar indeseablemente dificultando su empleo.

En todo caso el control del proceso requiere establecer el rendimiento conseguido y la alcalinidad inicial del agua residual a tratar. Siempre es recomendable la realización de *jar-test*. El empleo de cal puede hacerse en los decantadores primarios (preprecipitación) o en el agua salida de decantación secundaria (postprecipitación).

Si se procede a la recuperación de la cal existente en los fangos producidos, esta se llevaría a cabo mediante calcinación en horno a 980 °C, práctica que transforma el carbonato cálcico en óxido de cal, reutilizándose el 15% aproximadamente del CO₂ producido en el proceso para la recarbonatación y ajuste de pH del agua tratada.

Preprecipitación

De este modo se consigue eliminar del orden del 65-80% del P inicial, tanto para procesos de baja dosificación como de alta dosificación de cal. Al emplear cal se genera hidroxiapatito poco soluble (según se comentó anteriormente), lográndose residuales del orden de 1 mg/L de P en el agua tratada cuando se aplican bajas dosificaciones.

El proceso con altas dosis requiere llegar hasta pH=11. En los dos casos se necesitaría la recarbonatación del efluente antes de pasar al tratamiento biológico, puesto que valores de pH superiores a 9-9,5 podrían provocar problemas en aquel por una baja actividad biológica asociada en el fango activo.

Cuando el agua se somete a filtración con adición de la cal al influente al filtro, no suele requerirse recarbonatación.

Finalmente, las dosis usuales de tratamiento para procesos de bajas dosis se encuentran entre 75 y 250 mg/L de hidróxido cálcico operando a valores de pH entre 8,5 y 9,5. En todo caso, se recomienda una relación molar Ca/Mg inferior o igual a (5:1).

Postprecipitación

Cuando la adición de cal se produce al efluente del secundario pueden seguirse dos estrategias: sistema de una etapa y sistema de dos etapas. En el sistema de una etapa solo se da una adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al agua residual ajustando el pH entre 8,5 y 9,5 y sometiendo después el agua a una sedimentación.

En el sistema de dos etapas primero se adiciona cal en exceso para conseguir un pH por encima de 11 a fin de precipitar todo el fósforo soluble como hidroxapatito, con lo que además el carbonato cálcico generado actuaría sobre los sólidos en suspensión presentes.

La segunda etapa de este sistema requiere un segundo clarificador al que se adiciona CO_2 para rebajar el pH a 10. Finalmente, el efluente se dirige a un filtro multicapa o de membrana para retirar todo el carbonato generado.

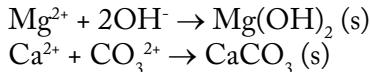
Eliminación de fósforo en efluente de filtración

La eliminación de fósforo lleva asociada colateralmente además la de metales y sustancias húmicas del agua. En muchas ocasiones se lleva a cabo en el propio proceso de filtración de aguas procedentes de decantación secundaria especialmente cuando estas aguas depuradas van a cauces naturales sensibles.

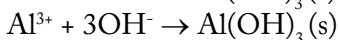
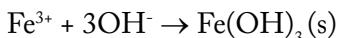
En estos casos se acomete una filtración en dos etapas lográndose residuales de P del orden de 0,02 mg/L, soliendo emplearse las aguas de lavado del primer filtro como coagulante en el segundo con el objeto de mejorar el rendimiento.

Como punto final de la eliminación química de fósforo, indíquese que es útil para evitar problemas de sobreexplotación en las EDAR biológicas, por circunstancias estacionales o bien puntuales. Se suelen lograr reducciones paralelas de DBO_5 del 50-60% operando a pH 9,5.

Para el cálculo de la producción de los fangos generados por este sistema habría que aplicar las reacciones químicas recogidas más arriba, considerando en el caso de la cal la formación de hidróxido de magnesio y de carbonato cálcico



y en el caso de usar sales de Fe o Al, la formación de los oxihidróxidos respectivos



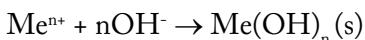
que posteriormente seguirían la secuencia química ya comentada antes.

Eliminación de metales pesados mediante precipitación química

Aunque se podrían aplicar a tal fin las técnicas de adsorción sobre carbón activo, cambio iónico y ósmosis, la precipitación de metales pesados mediante adición de hidróxidos y sulfuros es la más empleada normalmente. El proceso da buenos resultados en la eliminación de arsénico, bario, cadmio, cobre, mercurio, níquel, selenio y zinc, rigiéndose por las solubilidades de los correspondientes hidróxidos metálicos formados en función del pH del medio al adicionar normalmente hidróxido cálcico o hidróxido sódico (véase Figura 1.19).

Dado el carácter anfotérico (es decir, de su comportamiento como ácido o como base, dependiendo del pH concreto del agua) de las sustancias formadas, se experimenta una redisolución de los hidróxidos metálicos a valores de pH alcalinos.

En cualquier caso, el proceso general discurre según la reacción química genérica siguiente:



Además, los constituyentes concretos de cada agua residual (dureza, contenido salino, sustancias orgánicas, etc.) harán que el proceso pueda apartarse sensiblemente de lo esperado teóricamente.

De la Figura 1.19 se deduce que, para disoluciones puras, la separación más eficaz se conseguiría en el caso del cobre como hidróxido de cobre divalente, a un pH óptimo de floculación en torno a 9-9,5 u. de pH, y con concentraciones residuales del orden de 10^{-3} mg/L. El caso más desfavorable sería el del plomo, que a pH=10,5 aproximadamente, persistiría en disolución en concentraciones de unos 3 mg/L.

Otra forma posible de conseguir la precipitación de metales sería adicionando sulfuro sódico. En este caso, las concentraciones residuales de metal suelen ser mucho más bajas que con hidróxido, pero sin embargo, la toxicidad del sulfuro y sus inconvenientes técnicos a la hora de emplearlo hacen que no sea una técnica muy aplicada en el orden práctico, salvo situaciones muy concretas (Figura 1.20).

Fijándonos ahora en esta figura puede inferirse que el metal más eficazmente eliminado sería la plata a pH=12, aproximadamente, con concentraciones residuales del orden de 10^{-11} mg/L, mientras que el más refractario a este tratamiento

sería el níquel, que a pH=10, no reduciría su concentración por debajo de unos 10^{-3} mg/L.

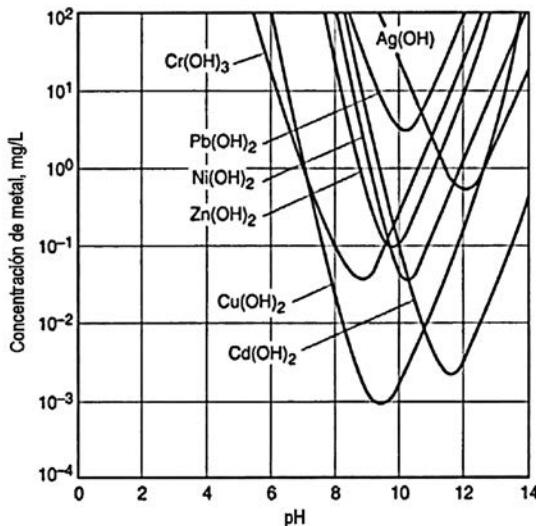


Figura 1.19. Comportamiento frente al pH de varios hidróxidos metálicos y concentraciones residuales del metal asociado. Fuente: *Metcalf y Eddy*.

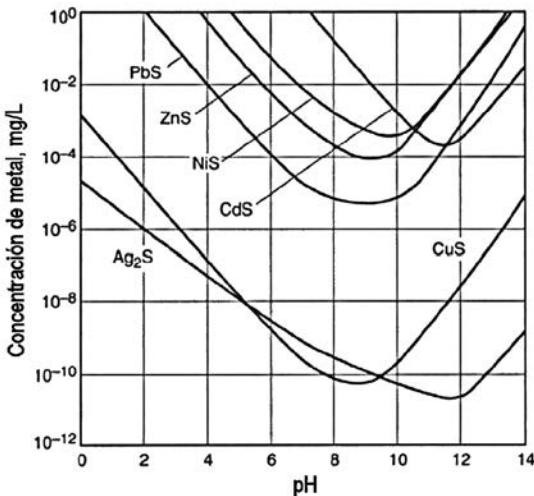
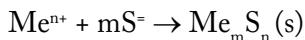


Figura 1.20. Comportamiento frente al pH de varios sulfuros metálicos y concentraciones residuales del metal asociado. Fuente: *Metcalf y Eddy*.

En cualquier caso, las reacciones químicas genéricas responderían a la expresión química siguiente:



De todos modos, ha de insistirse que tanto en el caso de emplear hidróxido como en el de aplicar sulfuro, siempre será conveniente la realización de ensayos a escala de laboratorio para fijar las condiciones reales de efectividad del tratamiento posterior, puesto que un agua residual es una matriz lo suficientemente compleja como para que el comportamiento real se aparte bastante del esperable teóricamente.

Coprecipitación de metales pesados y fósforo

El empleo de sales metálicas, así como de cal y polielectrolitos, suele provocar tanto la precipitación de los metales presentes en el agua residual como la paralela de fósforo. No obstante, en el caso de emplear precipitación química, la digestión anaerobia de fangos no sería posible o resultaría negativamente afectada debido a la toxicidad derivada de los fangos metálicos formados, los cuales debieran ser redispersados y eliminados antes de la digestión del fango.

NEUTRALIZACIÓN, CONTROL DE INCRUSTACIONES Y ESTABILIZACIÓN DE EFLUENTES

Se denomina *neutralización* al proceso de eliminación o reducción del exceso de alcalinidad o acidez de un agua mediante adición de reactivos químicos. En general es un proceso habitual cuando un agua residual tratada presenta valores altos o bajos de pH tanto cara a su reutilización como a su descarga al medio natural.

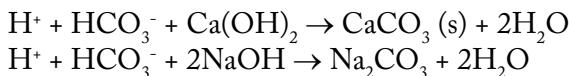
La aplicación del *control de incrustaciones*, por su parte, es imprescindible sobre todo cuando el agua depurada se envía a ultrafiltración, nanofiltración u ósmosis inversa.

Finalmente, la *estabilización química* se requiere para prevenir la potencial corrosividad de un agua tratada respecto a materiales en contacto con ella.

Neutralización: ajuste de pH

Dependiendo de las características concretas del agua y de aspectos tanto técnicos como económicos, así será la elección del reactivo más adecuado en cada caso. La Tabla 1.5 presenta la mayoría de los reactivos neutralizantes disponibles comercialmente a escala práctica.

Cuando se tratan aguas con pH ácido, se emplean reactivos alcalinos, de los cuales los hidróxidos cálcico y sódico y los carbonatos también de calcio y sodio suelen ser los más empleados para incrementar el pH, respondiendo algunas de las reacciones químicas genéricas de los procesos implicados a las siguientes:



En el caso de aguas depuradas ya con carácter alcalino, normalmente se procede a su mezcla con efluentes ácidos de la misma planta cuando esto fuese posible. De no ser así, pueden emplearse para neutralización disoluciones de ácidos sulfúrico y clorhídrico, así como dióxido de carbono en forma de gas, cuyo comportamiento correspondería a las reacciones:

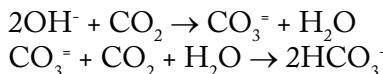


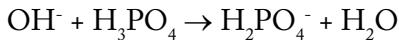
Tabla 1.5. Reactivos empleados para ajuste de pH en aguas.

Reactivos	Fórmula	P. mol.	P. eq.	Presentación	Riqueza
Reactivos químicos empleados para incremento del pH					
Carbonato cálcico	CaCO_3	100,0	50,0	Polvo granular	96-99%
Hidróxido cálcico	Ca(OH)_2	74,1	37,1	Polvo granular	82-95%
Óxido cálcico	CaO	56,1	28,0	Polvo, granul. grueso	90-98%
Dolomita hidratada	$[\text{Ca(OH)}_2]_{0,6}$ $[\text{Mg(OH)}_2]_{0,4}$	67,8	33,8	Polvo	58-65%
Dolomita	$[\text{CaO}]_{0,6} [\text{MgO}]_{0,4}$	49,8	24,8	Granulado grueso	55-58% CaO
Hidróxido magnésico	Mg(OH)_2	58,3	29,2	Polvo	99%
Óxido magnésico	MgO	40,3	20,2	Polvo, granulado	99%
Bicarbonato sódico	NaHCO_3	84,0	84,0	Polvo, granulado	99%
Carbonato sódico	$\text{Na}_2(\text{CO}_3)$	106,0	53,0	Polvo	99,2%
Hidróxido sódico	NaOH	40,0	40,0	Líquido, granulado	98%
Reactivos químicos empleados para reducir el pH					
Ác. carbónico	H_2CO_3	62,0	31,0	Gas	-
Ác. clorhídrico	HCl	36,5	36,5	Líquido	27-35%
Ác. sulfúrico	H_2SO_4	98,1	49,0	Líquido	77-93%

P. mol.: peso molecular; P. eq.: peso equivalente

Por último, si se procede a la desinfección del efluente depurado, se suele también requerir el incremento de pH ya que este se rebajará posteriormente cuando se usan algunos desinfectantes acidificantes del medio, tales como cloro y dióxido de cloro.

Finalmente, si en la EDAR ya existe disponibilidad de ácido fosfórico (dosificación como nutriente) puede emplearse éste para ajuste de pH, según el proceso químico general:



Control de incrustaciones: equilibrio carbónico de un agua

El creciente uso de técnicas de nanofiltración, electrodialisis y ósmosis reversa para posterior reutilización de las aguas depuradas obliga a controlar la posibilidad de que el agua genere incrustaciones carbonatadas que provocarían mal funcionamiento o problemas en los sistemas anteriores. Esta cuestión es resultado del denominado *equilibrio carbónico de un agua*, concepto con el que vamos a tratar de familiarizar al lector brevemente ahora.

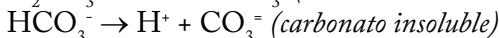
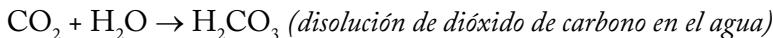
Así pues, en cada sistema acuoso existe un delicado equilibrio fisicoquímico, que rige su composición química, en función esencialmente de su equilibrio carbónico, es decir, de la disolución de CO₂ en agua y del comportamiento que las diferentes especies carbonatadas en ella pueden presentar. Se trata de una idea simple: cualquier agua en la que no existan aportes o detracción de especies químicas ajena a las inicialmente existentes en ella, tiende a una determinada *situación de equilibrio* con respecto a su alcalinidad y su pH. En un agua sometida a tratamiento es evidente que se efectúa un cambio más o menos drástico en su composición fisicoquímica en función del tratamiento aplicado.

En este sentido, debe matizarse que en realidad también están afectadas por el equilibrio carbónico (es decir, por el pH del medio) todas las especies químicas de un agua, no solo las carbonatadas, pero al tratarse las segundas de especies mayoritarias en un agua, el tratamiento general puede considerar inapreciables las contribuciones de iones diferentes al carbonato, bicarbonato, calcio y magnesio.

En la práctica, en cualquier medio acuoso se da una interacción entre el agua y su continente (depósito, tubería, cauce natural) que puede discurrir de dos formas: o bien el agua deposita una capa de CaCO₃ sobre la superficie en contacto con ella, o bien actúa disolviendo CaCO₃ ya existente.

En el primer caso se habla de *aguas incrustantes* (que generan atascamiento de tuberías, deposiciones y precipitaciones indeseadas en depósitos de aguas) y en el segundo de *aguas agresivas* (contribución a la corrosión de elementos en contacto con el agua). Si el agua es inerte y ni disuelve carbonato ni lo precipita, entonces se dice que el agua está *equilibrada*.

Los equilibrios químicos involucrados son los siguientes:



Se pueden comprobar experimentalmente estos efectos mediante el denominado *ensayo al mármol*. Consiste en poner en contacto en un recipiente cerrado herméticamente el agua a ensayar con mármol (carbonato cálcico puro). Se mediría su pH y alcalinidad total al principio del ensayo y después de 48 horas. Si después de este tiempo se cumpliese que $pH_f > pH_i$ y alcalinidad_f > alcalinidad_i, el agua sería agresiva; si $pH_f < pH_i$ y alcalinidad_f < alcalinidad_i, el agua sería incrustante; si no variasen ambos parámetros el agua estaría en equilibrio; finalmente, si su variación no fuese homogénea, habría que repetir el ensayo hasta lograr resultados concordantes.

El fenómeno del equilibrio carbónico da origen al denominado *pH de equilibrio de un agua o pH de saturación*: este concepto se refiere al valor del pH en que un agua no muestra tendencia ni a la disolución de carbonato ni a la precipitación, estando pues en equilibrio con el sólido en contacto con ella. Una vez calculado el pH de saturación de un agua, se procedería a calcular su tendencia a la incrustación o a la agresividad en función de unos denominados índices de estabilidad, de los cuales vamos a considerar los dos más utilizados, que son el *índice de Langelier* y el *índice de Ryznar*.

Se define el índice de Langelier como la diferencia entre el pH actual (medido analíticamente) de un agua (pH_m) y el pH de saturación (pH_e). Por su parte, el índice de Ryznar corresponde a la diferencia entre el doble del pH de saturación y el pH actual del agua:

$$\begin{aligned} i_L &= pH_m - pH_e \quad (\text{Langelier}) \\ i_R &= (2 \cdot pH_e) - pH_m \quad (\text{Ryznar}) \end{aligned}$$

Con respecto al índice de Langelier, si $i_L = 0$ el agua estaría en equilibrio carbónico; si $i_L < 0$ el agua sería agresiva (*disolvería carbonato*) y si $i_L > 0$ el agua sería incrustante (*depositaría carbonato*).

Para el índice de Ryznar, si $i_R < 5,5$, el agua sería fuertemente incrustante; si $5,5 < i_R < 6,2$ el agua sería moderadamente incrustante; si $6,2 < i_R < 6,8$ el agua estaría en equilibrio; si $6,8 < i_R < 8,5$ el agua sería moderadamente corrosiva; por último, si $i_R > 8,5$ el agua sería muy corrosiva.

La diferencia entre ambos índices es que i_L se fundamenta en el análisis fisicoquímico del equilibrio carbónico, mientras i_R se fundamenta en observaciones experimentales. De cualquier forma, ambos índices ofrecen resultados esencialmente similares.

El pH de equilibrio o saturación se podría calcular aplicando la fórmula de Langelier:

$$pH_e = \log\left\{\left(10^{10,3} \cdot [Ca^{2+}] \gamma_{Ca} \cdot [HCO_3^-] \gamma_{HCO_3}\right) / 10^{8,3}\right\}$$

(resultado a 20 °C)

siendo $[Ca^{2+}]$ y $[HCO_3^-]$ las concentraciones de calcio y bicarbonato del agua expresadas en mol/L, y γ_{Ca} y γ_{HCO_3} los coeficientes de actividad correspondientes.

Respecto a $[HCO_3^-]$, sería lo que usualmente se denomina *alcalinidad al naranja de metilo* obtenida mediante titulación volumétrica de neutralización con H_2SO_4 0,04N hasta viraje de este indicador (o bien mediante *valoración GRAN*).

La fórmula anterior podría simplificarse teniendo en cuenta la temperatura del agua y operando con concentraciones de sustancias directamente:

$$pH_e = C (\log \text{Alcalinidad} + \log Ca^{2+})$$

siendo C una constante que varía con la temperatura del agua y cuyos valores a temperaturas t comprendidas entre 0 °C y 25 °C se pueden obtener a partir de la siguiente expresión:

$$C = 11,89 - 2,45 (t / 100)^{0,98}$$

Tanto la concentración de Ca^{2+} como la alcalinidad vienen expresadas en mg/L de CaO. Finalmente, una vez conocido el pH de equilibrio, se ajustaría el pH del agua depurada incrementándolo o reduciéndolo con dosificación de las sustancias que se han comentado más arriba.

En el Capítulo 8 se presentan varios problemas resueltos de cálculo del equilibrio carbónico de un agua y su aplicación al tratamiento de aguas de indudable interés para el lector.

Estabilización de efluentes

Solo comentar en este apartado que se trata de proceder a la mezcla de efluentes con características ácido-base opuestas. En este sentido, y a modo de ejemplo, los efluentes de ósmosis inversa suelen presentar carácter ácido y con bajo contenido salino, por lo cual pueden mezclarse con efluentes de carácter alcalino procedentes de purgas de tratamientos llevados a cabo con hidróxidos.

OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

La oxidación química en tratamiento de aguas residuales se suele llevar a cabo con una serie de reactivos (cloro, ozono, permanganato, dióxido de cloro, agua oxigenada y oxígeno, otros...) que modifican la composición química de compuestos o grupos de compuestos presentes en aquellas. Vamos a tratar ahora de los conceptos básicos involucrados en este tema.

Reacciones químicas de oxidación-reducción

Se llevan a cabo entre un agente oxidante y otro reductor e implican intercambio de electrones (e^0) entre ellos y modificación de sus cargas eléctricas. El agente oxidante *se reduce* a su vez, con lo que gana electrones o pierde cargas positivas, mientras el agente reductor *se oxida* perdiendo electrones o ganando cargas positivas. Las reacciones de este tipo siempre constan de dos *semirreacciones*, una de

oxidación y otra de reducción en que globalmente se ponen en juego igual número de electrones en cada una de ellas.

Como ejemplo típico de un equilibrio de oxidación-reducción (o *equilibrio redox*) podemos referirnos al sistema:

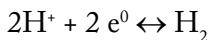


Aquí el agente oxidante es el Cu divalente que se reduce a Cu sin carga (*semirreacción de reducción*) ganando dos electrones que le son transferidos por el Zn sin carga que paralelamente se oxida a Zn divalente (*semirreacción de oxidación*). Cada semirreacción en que entran la misma especie química, una en estado de más baja oxidación y otra en estado de más alta oxidación, dan lugar a los denominados *pares redox* (por ejemplo, Cu⁰/Cu²⁺).

Potenciales de semirreacción

Las reacciones de oxidación-reducción llevan asociados los denominados *potenciales de semirreacción*, los cuales se deducen de los correspondientes equilibrios químicos y nos indican la potencia oxidante o reductora de una semirreacción, es decir, la facilidad mayor o menor de que una especie se oxide o se reduzca, y acoplada con otra semirreacción complementaria, aquella a su vez se reduzca o se oxide.

Como valor de referencia para evaluar la potencia oxidante o reductora de las sustancias químicas se toma un potencial estándar igual a cero para la semirreacción



En este sentido, los denominados *potenciales de oxidación estándar* cuantifican para unas condiciones dadas los valores indicados anteriormente. Así, cuanto más positivo sea el valor del potencial estándar E⁰ de una semirreacción (E⁰), el par redox involucrado será más oxidante, y cuando E⁰ sea más negativo tendrá un carácter más reductor.

La Tabla 1.6 presenta los potenciales de oxidación estándar para una serie de semirreacciones habituales en Química de aguas. Obsérvese, por ejemplo, que el ozono sería una especie muy oxidante, y que el yodo sería menos oxidante que el ozono, o dicho de otra forma, el ozono tendría gran tendencia a reducirse el mismo a oxígeno, mientras el yodo tendería a formar yoduro en mucha menor medida que el ozono.

Cualquier par redox con un valor dado de potencial sería oxidado por otro par con valor más alto (más positivo o menos negativo) actuando él a su vez como agente oxidante frente a otro par con valor más bajo (menos positivo o más negativo).

Como ejemplo, el cloro (potencial +1,36 V) oxidaría al agua para generar oxígeno (potencial +1,23 V) pero sería oxidado por el ozono (potencial +2,07 V).