

vt

informe de vigilancia tecnológica

mi+d

tratamientos avanzados de aguas residuales industriales

Antonio Rodríguez Fernández-Alba

Pedro Letón García

Roberto Rosal García

Miriam Dorado Valiño

Susana Villar Fernández

Juana M. Sanz García



informe de **vigilancia** tecnológica

tratamientos avanzados de aguas residuales industriales

Antonio Rodríguez Fernández-Alba

Pedro Letón García

Roberto Rosal García

Miriam Dorado Valiño

Susana Villar Fernández

Juana M. Sanz García

www.madrimasd.org

citme
círculo
de innovación en tecnologías
medioambientales y energía
madried

CEIM
CONFEDERACIÓN EMPRESARIAL
DE MADRID - CEOE


Comunidad de Madrid
CONSEJERÍA DE EDUCACIÓN
Dirección General de Universidades e Investigación



Biblioteca Virtual

CONSEJERÍA DE EDUCACIÓN
Comunidad de Madrid

Colección dirigida por:

José de la Sota Ríos

Colección coordinada por:

Fundación para el conocimiento madri+d
CEIM



Universidad
de Alcalá



Cimat
Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas



Universidad
Rey Juan Carlos

Esta versión digital de la obra impresa forma parte de la Biblioteca Virtual de la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid y las condiciones de su distribución y difusión de encuentran amparadas por el marco legal de la misma.

www.madrid.org/edupubli
edupubli@madrid.org

Este informe ha sido realizado por el equipo de la Universidad de Alcalá del Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME). El CITME es una iniciativa gestionada por la Universidad de Alcalá, la Universidad Rey Juan Carlos y el CIEMAT dentro del IV Programa Regional de Ciencia y Tecnología de la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid.

El CITME agradece la colaboración al equipo de la Universidad de Alcalá del grupo de investigación REMTAVARES (Red Madrileña de Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales) de la Comunidad de Madrid.

Todos los derechos están reservados. Se autoriza la reproducción total o parcial de este informe con fines educativos, divulgativos y no comerciales citando la fuente. La reproducción para otros fines está expresamente prohibida sin el permiso de los propietarios del copyright.

- © De los textos: Los autores
- © De la colección «vt» y de la presente edición:
CEIM
Dirección General de Universidades e Investigación

Diseño: base12 diseño y comunicación s.l.

Ilustraciones: Los autores

Impresión: Elecé Industria Gráfica

Depósito Legal: M-30985-2006

- 5 INTRODUCCIÓN
- 9 CAPÍTULO 1
Marco legal y características de las aguas
residuales industriales
- 15 CAPÍTULO 2
Tecnologías conveccionales
- 2.1 Tratamientos para la eliminación de materia
en suspensión (PÁG. 18)
 - 2.2 Tratamientos para la eliminación de materia
disuelta (PÁG. 24)
 - 2.3 Tratamientos biológicos (PÁG. 30)
- 45 CAPÍTULO 3
Tecnologías emergentes
- 3.1 Oxidación (PÁG. 46)
 - 3.2 Membranas (PÁG. 63)
- 95 CAPÍTULO 4
Estado actual: actores del sector
- 4.1 Proyectos de I+D (PÁG. 97)
 - 4.2 Publicaciones científicas (PÁG. 101)
 - 4.3 Patentes españolas (PÁG. 108)
- 111 CAPÍTULO 5
Potencial del sector en la Comunidad de Madrid
- 5.1 Grandes grupos de investigación (PÁG. 112)
 - 5.2 Empresas del sector agua de la Comunidad
de Madrid (PÁG. 114)
- 115 CAPÍTULO 6
Anexos
- Anexo 1 Proyectos del Plan Nacional I+D (PÁG. 116)
 - Anexo 2 Patentes españolas (PÁG. 119)
 - Anexo 3 Empresas madrileñas relacionadas
con el sector Agua (PÁG. 122)
- 131 CAPÍTULO 7
Referencias y lista de abreviaturas

INTRODUCCIÓN

El Agua

El 59% del consumo total de agua en los países desarrollados se destina a uso industrial, el 30% a consumo agrícola y un 11% a gasto doméstico, según se constata en el primer informe de Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos del mundo, *Agua para todos, agua para la vida* (marzo 2003). En 2025, el consumo de agua destinada a uso industrial alcanzará los 1.170 km³ / año, cifra que en 1995 se situaba en 752 km³ / año. El sector productor no sólo es el que más gasta, también es el que más contamina. Más de un 80% de los deshechos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, mientras que en las naciones en vías de desarrollo un 70% de los residuos que se generan en las fábricas se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles.

Estos datos aportan una idea de la importancia que tiene el tratamiento y la reutilización de aguas residuales en el sector industrial en el mundo, y más aún en países que saldan su balance de recursos hídricos con números rojos. Es el caso de España, la nación europea con mayor déficit hídrico.

Según el Libro Blanco del Agua, el consumo en España es de 35.000 Hm³/año. Sin embargo, su uso presenta particularidades respecto a la media mundial, ya que el 68% se destina a regadío, el 18% a abastecimiento de población e industria, y el 14% restante a sistemas de refrigeración de producción de energía.

El agua es tanto un derecho como una responsabilidad, y tiene valor económico, social y ambiental. Cada ciudadano, cada empresa, ha de tomar conciencia de que el agua dulce de calidad es un recurso natural, cada vez más escaso tanto a nivel superficial como subterráneo, necesario no sólo para el desarrollo económico, sino imprescindible como soporte de cualquier forma de vida en la naturaleza. No cabe duda de que la industria es motor de crecimiento económico y, por lo tanto, clave del progreso social. Sin embargo, demasiado a menudo la necesidad de maximizar el proceso productivo excluye de la planificación la tercera pata del progreso, la protección del Medio Ambiente.

El adecuado tratamiento de aguas residuales industriales y su posterior reutilización para múltiples usos contribuye a un consumo sostenible del agua y a la regeneración ambiental del dominio público hidráulico y marítimo y de sus ecosistemas. Sin olvidar que el agua de calidad es una materia prima crítica para la industria.

La comunidad internacional ha reconocido en múltiples foros el importante papel que juega el agua en un sistema sostenible de desarrollo industrial a largo plazo. La Agenda 21, surgida de las conversaciones de Río 92, concluye en el capítulo 30 que las políticas y operaciones comerciales e industriales pueden desempeñar un papel decisivo en la conservación medioambiental y el mantenimiento de los recursos si se incrementa

la eficacia de los procesos de producción y se adoptan tecnologías y procedimientos limpios, reduciendo al mínimo, e incluso evitando, los deshechos.

Por su parte, el Plan de Aplicación de las Decisiones de la Cumbre Mundial sobre el Desarrollo Sostenible de 2002 alienta a la industria a desarrollar su función social estableciendo sistemas de ordenación ambiental, códigos de conducta, medidas de certificación y publicación de informes sobre cuestiones ambientales y sociales. Un año más tarde, la Declaración Ministerial del Tercer Foro Mundial del Agua reunido en Kyoto propone recaudar fondos siguiendo criterios de recuperación de costes que se adapten a las condiciones climáticas, medioambientales y sociales del lugar, así como el principio de *“contaminador paga”*.

En el ámbito europeo, la Directiva 2000 incorpora la calidad como objetivo de la política general del agua, lo que supone un impulso para las técnicas y tecnologías –presentes y futuras, gracias a la investigación – encaminadas a que el agua retorne a la Tierra, una vez utilizada, en condiciones que no sólo permitan la supervivencia, sino la regeneración de algunos de nuestros ecosistemas.

Según el Instituto Nacional de Estadística (INE), en España el volumen de agua residual recogido en 2003 fue de 3.469 Hm³, de los que sólo se reutilizó un 4% (unos 170 Hm³). Aunque es difícil cuantificar el volumen de aguas residuales que pueden reutilizarse para distintos usos, todos los estudios que se han realizado sobre la materia confirman el enorme potencial de España en este campo. Entre los métodos más rigurosos para determinar la capacidad de reutilización de recursos hídricos se encuentra el elaborado por Hochstrat (2005). Según su modelo, España tiene un potencial de reciclado de 1.300 Hm³, un orden de magnitud muy superior al actual.

Comunidad de Madrid

En su empeño por cumplir los objetivos relacionados con el consumo sostenible y el cuidado del líquido elemento, la Comunidad de Madrid ya ha cumplido su propósito de depurar todas las aguas residuales antes de su vuelta a los ríos, pero ahora quiere dar un paso más incrementando la calidad del agua depurada. La convicción de preservar los recursos hídricos y la vocación de gestionarlos en consonancia con el sostenimiento medioambiental ha impulsado el desarrollo y puesta en marcha de *“madrid dpura”*, un plan de depuración y reutilización de agua que la región desarrollará en el periodo 2005-2010. Esta iniciativa supondrá una inversión de 600 millones de euros, y contempla tres ejes de actuación. El primero incidirá en la mejora de los sistemas de depuración. En el segundo se acometerán proyectos para la reutilización del agua procedente de 30 depuradoras y se crearán las infraestructuras necesarias para su distribución. Por último, la tercera línea de actuación se centrará en la reutilización de los lodos procedentes de la depuración. A través de *“madrid dpura”*, la Comunidad

reciclará anualmente entre 30 y 40 hectómetros cúbicos de agua depurada que podrán emplearse para regar zonas verdes públicas, usos industriales y baldeo de calles. El proyecto se desarrollará en más de 50 municipios de la región, y beneficiará a 2.500.000 habitantes.

Un libro sobre tecnología

En este documento se recogen diversas técnicas de tratamiento de aguas residuales industriales que la ciencia y la tecnología ponen en manos de las empresas para que estas puedan cumplir en condiciones óptimas con los requerimientos del progreso económico, social y medioambiental.

Éstas se han clasificado en tratamientos convencionales y emergentes, atendiendo al hecho de las nuevas aplicaciones que, como consecuencia de la tendencia de nuestra sociedad hacia una economía basada en la sostenibilidad, tienen procedimientos cuyos límites técnicos y económicos están perfectamente definidos. Un claro ejemplo es el método de oxidación húmeda, cuyos posibles nuevos usos debido a normas de vertido más restrictivas y al desarrollo de nuevos catalizadores lo han colocado en la categoría de tecnología emergente.

No obstante, y como es la legislación el origen de las restricciones, o más bien de las pautas a seguir en la sostenibilidad del agua, es preceptivo hacer una breve introducción al marco legal de referencia.

CAPÍTULO 1

Marco legal y características de las aguas residuales industriales

En la directiva 91/271 CEE, del Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas, se definen los distintos tipos de aguas residuales:

- Aguas residuales domésticas: Aquellas procedentes de zonas de vivienda y de servicios generadas principalmente por el metabolismo humano y las actividades domésticas.
- Aguas residuales industriales: Todas las aguas residuales vertidas desde locales utilizados para efectuar cualquier actividad comercial o industrial, que no sean aguas residuales domésticas ni aguas de escorrentía pluvial.
- Aguas urbanas: Las aguas residuales domésticas o la mezcla de las mismas con aguas residuales industriales y/o aguas de escorrentía pluvial. Todas ellas habitualmente se recogen en un sistema colector y son enviadas mediante un emisario terrestre a una planta EDAR (Estación Depuradora de Aguas Residuales). Las industrias que realicen el vertido de sus aguas residuales en esta red colectora, habrán de acondicionar previamente sus aguas. Hasta el momento, la ley que regula el vertido de aguas industriales a la red de saneamiento en la Comunidad de Madrid es la 10/1993, de 26 de octubre.

Los compuestos orgánicos e inorgánicos se encuentran en aguas residuales procedentes de instalaciones industriales diversas. A diferencia de las aguas residuales domésticas, los efluentes industriales contienen con frecuencia sustancias que no se eliminan por un tratamiento convencional, bien por estar en concentraciones elevadas, o bien por su naturaleza química. Muchos de los compuestos orgánicos e inorgánicos que se han identificado en aguas residuales industriales son objeto de regulación especial debido a su toxicidad o a sus efectos biológicos a largo plazo.

El control de la contaminación del agua producida por las actividades industriales comenzó con la aprobación por el Congreso de los Estados Unidos de la enmienda de 1972 a la "Federal Water Pollution Control Act", que estableció un sistema nacional de descarga y eliminación de contaminantes. Las enmiendas de 1977 y 1987, conocidas como "Clean Water Act" y "Water Quality Act", completan la regulación legal norteamericana. La tendencia en Europa y, por tanto en España, especialmente tras la promulgación de la Ley 16/2002 de prevención y control integrado de la contaminación y la puesta en marcha del EPER-España, es reducir el vertido de algunos contaminantes específicos y emplear sistemas avanzados de tratamiento de aguas residuales "in situ". Entre las principales sustancias contaminantes, de acuerdo a la citada ley 16/2002, que se tomarán obligatoriamente en consideración para fijar valores límite de emisiones a las aguas se encuentran:

- Compuestos órgano-halogenados y sustancias que puedan generarlos en el medio acuático.

- Sustancias y preparados cuyas propiedades cancerígenas, o mutagénicas, que puedan afectar a la reproducción en el medio acuático.
- Hidrocarburos persistentes y sustancias orgánicas tóxicas persistentes y bioacumulables.
- Cianuros.
- Biocidas y productos fitosanitarios.
- Sustancias que ejercen una influencia desfavorable sobre el balance de oxígeno (computables mediante parámetros agregados tales como DBO, DQO).

En la ley que regula el vertido de aguas industriales a la red de saneamiento en la Comunidad de Madrid (Ley 10/1993, de 26 de octubre) establece también la necesidad de identificación de los vertidos y la definición de determinados parámetros de contaminación. Uno de estos parámetros es la ecotoxicidad (medida mediante un ensayo normalizado de bioluminiscencia) que permite detectar compuestos tóxicos para los que no exista una normativa específica, como podría ocurrir con los contaminantes emergentes.

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

Las Tabla 1.1 y 1.2 muestran la clasificación, por sectores de actividad industrial, de los principales compuestos contaminantes en agua junto con el porcentaje de participación en las emisiones directas en la UE (se han omitido porcentajes inferiores al 10%).

TABLA 1.1 *Emisoras directas de contaminantes inorgánicos en agua clasificados por actividad.*

Arsénico y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (22%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (20%) Producción de cemento y materiales cerámicos (18%) Plantas de procesamiento de residuos peligrosos (10%)
Cadmio y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (66%)
Cloruros	Plantas de combustión (40%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (30%) Industria Química Orgánica de base (20%)
Cromo y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (87%)

TABLA 1.1 *Emisoras directas de contaminantes inorgánicos en agua clasificados por actividad.*
(Continuación)

Cobre y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (23%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (18%) Industria Química Orgánica de base (12%) Plantas de combustión (12%)
Cianuros	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (80%) Industria Química Orgánica de base (10%)
Fluoruros	Industria química inorgánica de base o fertilizantes (54%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (22%) Industria Química Orgánica de base (17%)
Plomo y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (40%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (15%) Industria Química Orgánica de base (12%) Refinerías de petróleo y gas (12%)
Mercurio y sus compuestos	Industria química inorgánica de base o fertilizantes (31%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (18%) Industria Química Orgánica de base (14%)
Níquel y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (44%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (13%) Industria Química Orgánica de base (13%)
Compuestos orgánicos de estaño	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (86%)
Fósforo	Industria química inorgánica de base o fertilizantes (25%) Industria Química Orgánica de base (22%) Industria de la madera y papel (18%) Industrias lácteas, mataderos y otras (13%)
Zinc y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (33%) Industria Química Orgánica de base (23%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (16%) Industria de la madera y papel (11%)

Fuente: The European Pollutant Emission Register

TABLA 1.2 *Emisoras directas de contaminantes orgánicos en agua clasificados por actividad.*

Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX)	Industria Química Orgánica de base (56%) Industrias del petróleo y del gas (17%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (11%)
Cloroalcanos	Industria química inorgánica de base o fertilizantes (100%)
Orgánicos halogenados (AOX)	Instalaciones para la producción de pasta de papel (86%)
Compuestos organoestánicos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (86%) Industria Química Orgánica de base (11%)
1,2,-Dicloroetano (DCE)	Productos químicos orgánicos de base (63%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (36%)
Diclorometano (DCM)	Productos químicos orgánicos de base (48%) Industria farmacéutica (30%)
Bromuro de difeniléter	Instalaciones para pretratamiento de fibras o textiles (100%)
Dioxinas y furanos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (41%) Instalaciones de combustión (19%) Productos químicos orgánicos de base (17%) Instalaciones para eliminación de residuos peligrosos (15%)
Fenoles	Productos químicos orgánicos de base (47%) Refinerías de petróleo y de gas (23%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (11%)
Hexaclorobenceno (HCB) Hexaclorobutadieno (HCBd) Hexaclorciclohexano (HCH)	Productos químicos orgánicos de base (~90%)
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH)	Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos (33%) Refinerías de petróleo y de gas (27%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (21%) Productos químicos orgánicos de base (13%)
Hidrofluorocarburos (HFC)	Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (48%) Productos químicos orgánicos de base (41%)
Pentaclorofenol (PCP)	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (100%)
Perfluorocarburos (PFC)	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (82%)

TABLA 1.2 *Emisoras directas de contaminantes orgánicos en agua clasificados por actividad*
(Continuación)

Tetracloroetileno (PER)	Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos (43%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (26%) Productos químicos orgánicos de base (12%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (12%)
Tetraclorometano (TCM)	Productos químicos orgánicos de base (93%)
Triclorobencenos (TCB)	Productos químicos orgánicos de base (56%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (44%)
1,1,1-Tricloroetano (TCE)	Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (100%)
Tricloroetileno (TRI)	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (32%) Productos químicos orgánicos de base (31%) Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos (24%)
Triclorometano (Cloroformo)	Productos químicos orgánicos de base (43%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (40%) Industria farmacéutica (15%)

Fuente: The European Pollutant Emission Register

CAPÍTULO 2

Tecnologías convencionales

2.1 Tratamientos para la eliminación de materia en suspensión (PÁG. 18)

- 2.1.1 Desbaste (PÁG. 18)
- 2.1.2 Sedimentación (PÁG. 18)
- 2.1.3 Filtración (PÁG. 20)
- 2.1.4 Flotación (PÁG. 20)
- 2.1.5 Coagulación-Floculación (PÁG. 21)

2.2 Tratamientos para la eliminación de materia disuelta (PÁG. 24)

- 2.2.1 Precipitación (PÁG. 24)
- 2.2.2 Procesos Electroquímicos (PÁG. 24)
- 2.2.3 Intercambio Iónico (PÁG. 25)
- 2.2.4 Adsorción (PÁG. 27)
- 2.2.5 Desinfección (PÁG. 28)

2.3 Tratamientos biológicos (PÁG. 30)

- 2.3.1 Procesos biológicos aerobios (PÁG. 31)
 - 2.3.1.1 Fangos activados: Proceso básico (PÁG. 31)
 - 2.3.1.2 Fangos activados: Modificaciones del proceso básico (PÁG. 32)
 - 2.3.1.3 Procesos aerobios con biomasa soportada (PÁG. 33)
- 2.3.2 Procesos biológicos anaerobios (PÁG. 34)
 - 2.3.2.1 Condiciones de operación (PÁG. 36)
 - 2.3.2.2 Reactores utilizados (PÁG. 37)
- 2.3.3 Procesos biológicos de eliminación de nutrientes (PÁG. 41)
 - 2.3.3.1 Tratamiento biológico de compuestos con nitrógeno (PÁG. 41)
 - 2.3.3.2 Eliminación Biológica del Fósforo (PÁG. 43)

Algunas aclaraciones previas

Los tratamientos a los que se deben someter los efluentes tienen que garantizar la eliminación o recuperación del compuesto orgánico en el grado requerido por la legislación que regula el vertido del efluente o para garantizar las condiciones mínimas del proceso en el caso de reutilización o recirculación de la corriente para uso interno. El nivel máximo admisible de contaminante puede conseguirse mediante la utilización de diversas técnicas tanto destructivas como no destructivas (2.1).

TABLA 2.1 *Métodos de eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales*

Métodos no destructivos

Adsorción (carbón activo y otros adsorbentes)

Desorción (Stripping)

Extracción en fase líquida con disolventes

Tecnología de membranas (Ultrafiltración, nanofiltración)

Métodos destructivos

Tratamiento biológico (aerobio y anaerobio)

Oxidación química

 Incineración

 Oxidación húmeda catalítica y no catalítica

 Oxidación húmeda supercrítica

 Procesos avanzados de oxidación

En el contexto del tratamiento de contaminantes en efluentes acuosos, la aplicación de una técnica no destructiva se entiende como una etapa previa de concentración antes de abordar su destrucción química. El carácter oxidable de la materia orgánica hace que la transformación en compuestos no tóxicos consista, en último extremo, aunque no necesariamente en la mineralización o conversión a dióxido de carbono y agua. En muchos casos, el objetivo de los procesos de oxidación no es la mineralización completa, con conversión del carbono orgánico a dióxido de carbono, sino la transformación de los contaminantes en sustancias biodegradables que no originen problemas de inhibición de biomasa en tratamientos biológicos convencionales o que permitan la descarga sin originar problemas de ecotoxicidad.

La aplicación de un método u otro depende fundamentalmente de la concentración del contaminante y del caudal de efluente. Determinadas técnicas, como la incineración y algunos tratamientos de oxidación, son utilizables sólo cuando la concentración de compuestos orgánicos es elevada, mientras que otras, como la adsorción y los procesos de oxidación avanzada, son útiles en efluentes con baja concentración de contaminante (Andreozzi, 1999).

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

Tecnologías convencionales

El tratamiento de las aguas residuales es una práctica que, si bien se lleva realizando desde la antigüedad, hoy por hoy resulta algo fundamental para mantener nuestra calidad de vida. Son muchas las técnicas de tratamiento con larga tradición y, evidentemente, se ha mejorado mucho en el conocimiento y diseño de las mismas a lo largo de los años. Pero no por eso han dejado de ser técnicas imprescindibles a la hora de tratar aguas industriales, y son las que, de una forma rápida, se pretenden exponer en el presente capítulo.

A la hora de revisar los tratamientos unitarios más convencionales no resulta fácil establecer una clasificación universal. Una de las formas más utilizadas es en función de los contaminantes presentes en el agua residual, o también en función del fundamento del tratamiento (químico, físico o biológico). Una forma de intentar aunar ambas formas de clasificación puede ser considerar que los contaminantes en el agua pueden estar como materia en suspensión, materia coloidal o materia disuelta.

2.1 Tratamientos para la eliminación de materia en suspensión

La materia en suspensión puede ser de muy diversa índole, desde partículas de varios centímetros y muy densas (normalmente inorgánicas), hasta suspensiones coloidales muy estables y con tamaños de partícula de hasta unos pocos nanómetros (normalmente de naturaleza orgánica). También la concentración de los mismos, tanto en el agua a tratar como en el agua una vez tratada, juega un papel fundamental a la hora de la elección del tratamiento más conveniente.

Las operaciones para eliminar este tipo de contaminación de aguas suelen ser las primeras en efectuarse, dado que la presencia de partículas en suspensión suele no ser indeseable en muchos otros procesos de tratamiento.

La eliminación de esta materia en suspensión se suele hacer mediante operaciones mecánicas. Sin embargo, en muchos casos, y para favorecer esa separación, se utilizan aditivos químicos, denominándose en este caso tratamientos químico-físicos.

A continuación se describen las operaciones unitarias más habituales. La utilización de una u otra es función de las características de las partículas (tamaño, densidad, forma, etc.) así como de la concentración de las mismas.

2.1.1 Desbaste

Es una operación en la que se trata de eliminar sólidos de mayor tamaño que el que habitualmente tienen las partículas que arrastran las aguas. El objetivo es eliminarlos y evitar que dañen equipos posteriores del resto de tratamientos. Suele ser un tratamiento previo a cualquier otro.

El equipo que se suele utilizar son rejillas por las que se hace circular el agua, construidas por barras metálicas de 6 o más mm, dispuestas paralelamente y espaciadas entre 10 y 100 mm. Se limpian con rastrillos que se accionan normalmente de forma mecánica.

En otros casos, si el tipo de sólidos lo permite, se utilizan trituradoras, reduciendo el tamaño de sólidos y separándose posteriormente por sedimentación u otras operaciones.

2.1.2 Sedimentación

Operación física en la que se aprovecha la fuerza de la gravedad que hace que una partícula más densa que el agua tenga una trayectoria descendente, depositándose en el

fondo del sedimentador. Esta operación será más eficaz cuanto mayor sea el tamaño y la densidad de las partículas a separar del agua, es decir, cuanto mayor sea su velocidad de sedimentación, siendo el principal parámetro de diseño para estos equipos. A esta operación de sedimentación se le suele denominar también decantación.

Realmente, este tipo de partículas (grandes y densas, como las arenas) se tienen en pocas ocasiones en aguas industriales. Lo más habitual es encontrar sólidos poco densos, por lo que es necesario, para hacer más eficaz la operación, llevar a cabo una coagulación-floculación previa, que como se explicará más adelante, consiste en la adición de ciertos reactivos químicos para favorecer el aumento del tamaño y densidad de las partículas.

La forma de los equipos donde llevar a cabo la sedimentación es variable, en función de las características de las partículas a sedimentar (tamaño, forma, concentración, densidad, etc.).

- **Sedimentadores rectangulares:** La velocidad de desplazamiento horizontal del agua es constante y se suelen utilizar para separar partículas densas y grandes (arenas). Este tipo de sedimentación se denomina discreta, dado que las partículas no varían sus propiedades físicas a lo largo del desplazamiento hacia el fondo del sedimentador. Suelen ser equipos poco profundos, dado que, al menos teóricamente, este parámetro no influye en la eficacia de la separación, siendo el principal parámetro el área horizontal del mismo.
- **Sedimentadores circulares:** Son más habituales. En ellos el flujo de agua suele ser radial desde el centro hacia el exterior, por lo que la velocidad de desplazamiento del agua disminuye al alejarnos del centro del sedimentador. Esta forma de operar es adecuada cuando la sedimentación va acompañada de una floculación de las partículas, en las que el tamaño de flóculo aumenta al descender las partículas, y por lo tanto aumenta su velocidad de sedimentación.
- **Sedimentadores lamelares:** Han surgido como alternativa a los sedimentadores poco profundos, al conseguirse una mayor área de sedimentación en el mismo espacio. Consisten en tanques de poca profundidad que contienen paquetes de placas (lamelas) o tubos inclinados respecto a la base, y por cuyo interior se hace fluir el agua de manera ascendente. En la superficie inferior se van acumulando las partículas, desplazándose de forma descendente y recogiendo en el fondo del sedimentador.

Las partículas depositadas en el fondo de los equipos (denominados fangos) se arrastran mediante rasquetas desde el fondo donde se “empujan” hacia la salida. Estos fangos, en muchas ocasiones y en la misma planta de tratamiento, se someten a distintas operaciones para reducir su volumen y darles un destino final.

2.1.3 Filtración

La filtración es una operación en la que se hace pasar el agua a través de un medio poroso, con el objetivo de retener la mayor cantidad posible de materia en suspensión. El medio poroso tradicionalmente utilizado es un lecho de arena, de altura variable, dispuesta en distintas capas de distinto tamaño de partícula, siendo la superior la más pequeña y de entre 0.15 y 0.3 mm. Es una operación muy utilizada en el tratamiento de aguas potables, así como en el tratamiento de aguas para reutilización, para eliminar la materia en suspensión que no se ha eliminado en anteriores operaciones (sedimentación). En aguas industriales hay mas variedad en cuanto al material filtrante utilizado, siendo habitual el uso de Tierra de Diatomeas. También es habitual, para mejorar la eficacia, realizar una coagulación-floculación previa.

Hay muchas maneras de clasificar los sistemas de filtración: Por gravedad ó a presión, lenta ó rápida, de torta ó en profundidad.

- **Filtración por gravedad:** El agua circula verticalmente y en descenso a través del filtro por simple gravedad. Dentro de este tipo, podemos hablar de dos formas de operar, que nos lleva a tener una filtración lenta, apenas utilizados actualmente, o una filtración rápida. El mecanismo de la separación de sólidos es una combinación de asentamiento, retención, adhesión y atracción, por lo que se eliminan partículas mucho menores que el espacio intersticial. Es un sistema muy utilizado en tratamiento para aguas potables.
- **Filtración por presión.** Normalmente están contenidos en recipientes y el agua se ve forzada a atravesar el medio filtrante sometida a presión. También en este caso puede haber filtración lenta, en la que en la superficie del filtro se desarrolla una torta filtrante donde la filtración, a través de esa superficie, es por mecanismos físicos y biológicos. Por otro lado, en la filtración rápida se habla de filtración en profundidad, es decir, cuando la mayor parte de espesor de medio filtrante está activo para el proceso de filtración y la calidad del filtrado mejora con la profundidad. Esta filtración a presión se suele utilizar más en aguas industriales.

En la actualidad y en algunas de sus aplicaciones, estos métodos están siendo desplazados por operaciones con membranas, especialmente por microfiltración, de las que se hablará en el capítulo correspondiente.

2.1.4 Flotación

Operación física que consiste en generar pequeñas burbujas de gas (aire), que se asociarán a las partículas presentes en el agua y serán elevadas hasta la superficie, de donde son arrastradas y sacadas del sistema. Obviamente, esta forma de eliminar

materia en suspensión será adecuada en los casos en los que las partículas tengan una densidad inferior o muy parecida a la del agua, así como en el caso de emulsiones, es decir, una dispersión de gotas de un líquido inmiscible, como en el caso de aceites y grasas. En este caso las burbujas de aire ayudan a “flotar” más rápidamente estas gotas, dado que generalmente la densidad de estos líquidos es menor que la del agua.

En esta operación hay un parámetro importante a la hora del diseño: La relación aire/sólidos, ml/l de aire liberados en el sistema por cada mg/l de concentración de sólidos en suspensión contenidos en el agua a tratar. Es un dato a determinar experimentalmente y suele tener un valor óptimo comprendido entre 0.005 y 0.06.

En el tratamiento de aguas se utiliza aire como agente de flotación, y en función de cómo se introduzca en el líquido, se tienen dos sistemas de flotación:

- **Flotación por aire disuelto (DAF):** En este sistema el aire se introduce en el agua residual bajo una presión de varias atmósferas. Los elementos principales de estos equipos son la bomba de presurización, el equipo de inyección de aire, el tanque de retención o saturador y la unidad de flotación propiamente dicha, donde tiene lugar la reducción brusca de la presión, por lo que el aire disuelto se libera, formando multitud de microburbujas de aire.
- **Flotación por aire inducido:** La operación es similar al caso anterior, pero la generación de burbujas se realiza a través de difusores de aire, normalmente situados en la parte inferior del equipo de flotación, o bien inducidas por rotores o agitadores. En este caso el tamaño de las burbujas inducidas es mayor que en el caso anterior.

Históricamente la flotación se ha utilizado para separar la materia sólida o líquida flotante, es decir, con una menor densidad que el agua. Sin embargo la mejora en la generación de burbujas adecuadas y la utilización de reactivos para favorecer la operación (por ejemplo sustancias que disminuyen la tensión superficial) ha hecho posible la utilización de esta operación para la eliminación de materia más densa que el agua. Así se utiliza en el tratamiento de aguas procedentes de refinerías, industria de la alimentación, pinturas, etc. Una típica aplicación es también, aunque no sea estrictamente tratamiento de aguas, el espesado de fangos. En esta operación se trata de “espesar” o concentrar los fangos obtenidos en operaciones como la sedimentación.

2.1.5 Coagulación-Floculación

Como ya se ha mencionado en varias ocasiones, en muchos casos parte de la materia en suspensión puede estar formada por partículas de muy pequeño tamaño (10^{-6} – 10^{-9} m), lo que conforma una suspensión coloidal. Estas suspensiones coloidales suelen ser muy

estables, en muchas ocasiones debido a interacciones eléctricas entre las partículas. Por tanto tienen una velocidad de sedimentación extremadamente lenta, por lo que haría inviable un tratamiento mecánico clásico. Una forma de mejorar la eficacia de todos los sistemas de eliminación de materia en suspensión es la adición de ciertos reactivos químicos que, en primer lugar, desestabilicen la suspensión coloidal (coagulación) y a continuación favorezcan la floculación de las mismas para obtener partículas fácilmente sedimentables. Es una operación que se utiliza a menudo, tanto en el tratamiento de aguas residuales urbanas y potables como en industriales (industria de la alimentación, pasta de papel, textiles, etc.)

Los coagulantes suelen ser productos químicos que en solución aportan carga eléctrica contraria a la del coloide. Habitualmente se utilizan sales con cationes de alta relación carga/masa (Fe^{3+} , Al^{3+}) junto con polielectrolitos orgánicos, cuyo objetivo también debe ser favorecer la floculación:

- **Sales de Fe^{3+} :** Pueden ser Cl_3Fe o $Fe_2(SO_4)_3$, con eficacia semejante. Se pueden utilizar tanto en estado sólido como en disoluciones. La utilización de una u otra está en función del anión, si no se desea la presencia de cloruros o sulfatos.
- **Sales de Al^{3+} :** Suele ser $Al_2(SO_4)_3$ o policloruro de aluminio. En el primer caso es más manejable en disolución, mientras que en el segundo presenta la ventaja de mayor porcentaje en peso de aluminio por kg dosificado.
- **Polielectrolitos:** Pueden ser polímeros naturales o sintéticos, no iónicos (poliacrilamidas) aniónicos (ácidos poliacrílicos) o catiónicos (polivinilaminas). Las cantidades a dosificar son mucho menores que para las sales, pero tanto la eficacia como el coste es mucho mayor.

TABLA 2.1 *Poder coagulante relativo de distintos reactivos.*

Poder coagulante relativo

Coagulante	Coloides positivos	Coloides negativos
NaCl	1	1
Na_2SO_4	30	1
Na_3PO_4	1000	1
$MgSO_4$	30	30
$AlCl_3$	1	1000
$Al_2(SO_4)_3$	30	>1000
$FeCl_3$	1	1000
$Fe_2(SO_4)_3$	30	>1000

Por otro lado, la electrocoagulación es otra forma de llevar a cabo el proceso, ampliamente utilizada en el caso de tratamiento de aguas industriales. Consiste en la

formación de los reactivos *in situ* mediante la utilización de una célula electrolítica. El ánodo suele ser de aluminio, formándose cationes de Al^{3+} , mientras en el cátodo se genera H_2 , siendo útil si la separación posterior de la materia es por flotación (Khemis y col, (2006).

No hay reglas generales en cuanto a qué coagulante es más eficaz en cada caso. Normalmente, para un agua residual concreta, se hace un denominado “ensayo de jarras” (jar test) donde se analiza la eficacia de los distintos productos (o mezclas de los mismos) así como el pH y dosificación óptima.

TABLA 2.2 *Características de algunos reactivos coagulantes*

<i>Coagulante</i>	<i>Dosis (mg/l)</i>	<i>pH óptimo</i>	<i>Aplicaciones</i>
Cal	150-500	9-11	Eliminación de coloides (1)
$Al_2(SO_4)_3$	75-250	4,5-7	Eliminación de coloides (1)
$FeCl_3$	35-150	4-7	Eliminación de coloides (2)
$FeCl_2$	70-200	4-7	
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$			
polímero catiónico	2-5		Eliminación de coloides (3)
Polímero aniónico y no iónico		0,25-1,0	Ayudante de floculación y sedimentación

(1) Eliminación de coloides y de fósforo. Agua con baja alcalinidad y alta concentración de fósforo

(2) Eliminación de coloides y de fósforo. Agua con alta alcalinidad y baja concentración de fósforo

(3) Eliminación de coloides. Ayudante con coagulantes metálicos

Los equipos en los que se lleva a cabo este proceso, suelen constar de dos partes bien diferenciadas: Una primera donde se adicionan los reactivos, y se somete el agua a una fuerte agitación y durante un corto periodo de tiempo, con el objetivo de conseguir una buena y rápida mezcla de reactivos y coloide para llevar a cabo la coagulación. A continuación se pasa a una zona donde la agitación es mucho menos intensa y donde el agua permanece más tiempo. En este caso el objetivo es que se produzca la floculación. De esta forma la materia en suspensión tiene unas características mucho más adecuadas para su eliminación mecánica, según las operaciones ya mencionadas anteriormente en este capítulo.

2.2 Tratamientos para la eliminación de materia disuelta

Al igual que en el caso de la materia en suspensión, la materia disuelta puede tener características y concentraciones muy diversas: desde grandes cantidades de sales inorgánicas disueltas (salmueras) orgánicas (materia orgánica biodegradable en industria de alimentación) hasta extremadamente pequeñas cantidades de inorgánicos (metales pesados) y orgánicos (pesticidas) pero necesaria su eliminación dado su carácter peligroso.

Algunos de estos tratamientos están siendo desplazados por otros más avanzados y emergentes, como son los procesos de oxidación avanzada y las operaciones con membrana, y especialmente en el caso de las aguas industriales. Por esta razón, merecen una mayor atención y se describirán en capítulos dedicados exclusivamente a ellos.

2.2.1 Precipitación

Consiste en la eliminación de una sustancia disuelta indeseable, por adición de un reactivo que forme un compuesto insoluble con el mismo, facilitando así su eliminación por cualquiera de los métodos descritos en la eliminación de la materia en suspensión.

Algunos autores incluyen en este apartado la coagulación-floculación. Sin embargo, el término precipitación se utiliza más para describir procesos como la formación de sales insolubles, o la transformación química de un ión en otro con mayor o menor estado de oxidación que provoque la formación de un compuesto insoluble.

Un reactivo de muy frecuente uso en este tipo de operaciones es el Ca^{2+} , dada la gran cantidad de sales insolubles que forma, por ejemplo es el método utilizado para la eliminación de fosfatos (nutriente). Además posee cierta capacidad coagulante, lo que hace su uso masivo en aguas residuales urbanas y muchas industriales de características parecidas.

2.2.2 Procesos Electroquímicos

Está basado en la utilización de técnicas electroquímicas, haciendo pasar una corriente eléctrica a través del agua (que necesariamente ha de contener un electrolito) y provocando reacciones de oxidación-reducción tanto en el cátodo como en el ánodo. Por tanto se utiliza energía eléctrica como vector de descontaminación ambiental, siendo su coste uno de las principales desventajas de este proceso. Sin embargo como ventajas cabe destacar la versatilidad de los equipos, la ausencia tanto

de la utilización de reactivos como de la presencia de fangos y la selectividad, pues controlar el potencial de electrodo permite seleccionar la reacción electroquímica dominante deseada.

Las consecuencias de las reacciones que se producen pueden ser indirectas, como en el caso de la electrocoagulación, electroflotación o electrofloculación, donde los productos formados por electrolisis sustituyen a los reactivos químicos, y supone una alternativa con futuro a la clásica adición de reactivos.

Sin embargo, la aplicación que está tomando un auge importante es en el tratamiento de aguas residuales industriales, a través de una oxidación ó reducción directa.

- **Oxidación en ánodo:** En el ánodo se puede producir la oxidación de los compuestos a eliminar, tanto orgánicos como inorgánicos. Esta oxidación se puede producir directamente por una transferencia de electrones en la superficie del ánodo o bien por la generación de un agente oxidante *in-situ*. En este último caso se evita manipular agentes oxidantes. Entre las aplicaciones de la oxidación directa cabe destacar el tratamiento de cianuros, colorantes, compuestos orgánicos tóxicos (en algunas ocasiones haciéndolos más biodegradables), incluso la oxidación de Cr(III) a Cr(VI), más tóxico pero que de esta forma puede ser reutilizado. En rango de concentraciones con posibilidades de utilizar este tipo de tratamiento también es muy amplio.
- **Reducción en cátodo:** La principal aplicación de esta posibilidad es la reducción de metales tóxicos. Se ha utilizado en situaciones, no poco frecuentes, de reducción de metales catiónicos desde varios miles de ppm's de concentración hasta valores incluso por debajo de la ppm. Hay una primera etapa de deposición del metal sobre la superficie del cátodo que ha de continuarse con la remoción del mismo. Esto se puede hacer por raspado, disolución en otra fase, etc.

El reactor electroquímico utilizado suele ser de tipo filtro-prensa, semejante a las pilas de combustible. Este sistema permite un crecimiento modular del área. Básicamente cada módulo se compone de un elemento catódico de bajo sobrevoltaje a hidrógeno (Pt, Au, Acero Inoxidable, Ni,..) y un elemento anódico que utiliza como base óxidos de metales nobles.

2.2.3 Intercambio Iónico

Es una operación en la que se utiliza un material, habitualmente denominado resinas de intercambio iónico, que es capaz de retener selectivamente sobre su superficie los iones disueltos en el agua, los mantiene temporalmente unidos a la superficie, y los cede frente a una disolución con un fuerte regenerante.

La aplicación habitual de estos sistemas, es por ejemplo, la eliminación de sales cuando se encuentran en bajas concentraciones, siendo típica la aplicación para la desmineralización y el ablandamiento de aguas, así como la retención de ciertos productos químicos y la desmineralización de jarabes de azúcar.

Las propiedades que rigen el proceso de intercambio iónico y que a la vez determinan sus características principales son las siguientes:

- Las resinas actúan selectivamente, de forma que pueden preferir un ión sobre otro con valores relativos de afinidad de 15 o más.
- La reacción de intercambio iónico es reversible, es decir, puede avanzar en los dos sentidos.
- En la reacción se mantiene la electroneutralidad.

Hay sustancias naturales (zeolitas) que tienen capacidad de intercambio, pero en las industrias se utilizan resinas poliméricas de fabricación sintética con muy claras ventajas de uso.

TABLA 2.3 *Propiedades de típicas resinas ácidas.*

Parámetro	Unidades	Estructura de gel	Estructura macroporosa
Diámetro de partícula	mm	0,3-1,2	0,3-1,2
Densidad	Kg m ⁻³	850	833
Tolerancia a sólidos (turbidez)	NTU	5	5
Velocidad del lavado	m ³ h ⁻¹ m ⁻²	12,2	14,7
Tiempo de lavado	min	20	20
Velocidad de operación	m ³ h ⁻¹ m ⁻³	16-50	16-50
Velocidad de regeneración	m ³ h ⁻¹ m ⁻³	4	4
Capacidad total	Keq m ⁻³	1,5	1,8

Entre las ventajas del proceso iónico en el tratamiento de aguas cabe destacar:

- Son equipos muy versátiles siempre que se trabaje con relativas bajas concentraciones de sales.
- Actualmente las resinas tienen altas capacidades de tratamiento, resultando compactas y económicas
- Las resinas son muy estables químicamente, de larga duración y fácil regeneración
- Existe cierta facilidad de automatización y adaptación a situaciones específicas

2.2.4 Adsorción

El proceso de adsorción consiste en la captación de sustancias solubles en la superficie de un sólido. Un parámetro fundamental en este caso será la superficie específica del sólido, dado que el compuesto soluble a eliminar se ha de concentrar en la superficie del mismo. La necesidad de una mayor calidad de las aguas está haciendo que este tratamiento esté en auge. Es considerado como un tratamiento de refinado, y por lo tanto al final de los sistemas de tratamientos más usuales, especialmente con posterioridad a un tratamiento biológico.

Factores que afectan a la adsorción

Solubilidad: Menor solubilidad, mejor adsorción.

Estructura molecular: Más ramificada, mejor adsorción.

Peso molecular: Grandes moléculas, mejor adsorción.

Problemas de difusión interna, pueden alterar la norma.

Polaridad: Menor polaridad, mejor adsorción.

Grado de saturación: Insaturados, mejor adsorción.

El sólido universalmente utilizado en el tratamiento de aguas es el carbón activo, aunque recientemente se están desarrollando diversos materiales sólidos que mejoran, en ciertas aplicaciones, las propiedades del carbón activo.

Hay dos formas clásicas de utilización de carbón activo, con propiedades diferentes y utilizado en diferentes aplicaciones:

- **Carbón activado granular (GAC).** Se suele utilizar una columna como medio de contacto entre el agua a tratar y el carbón activado, en la que el agua entra por la parte inferior y asciende hacia la superior. El tamaño de partícula en este caso es mayor que en el otro. Se suele utilizar para eliminar elementos traza, especialmente orgánicos, que pueden estar presentes en el agua, y que habitualmente han resistido un tratamiento biológico. Son elementos, que a pesar de su pequeña concentración, en muchas ocasiones proporcionan mal olor, color o sabor al agua.
- **Carbón activo en polvo (CAP).** Este tipo de carbón se suele utilizar en procesos biológicos, cuando el agua contiene elementos orgánicos que pueden resultar tóxicos. También se suele añadir al agua a tratar, y pasado un tiempo de contacto, normalmente con agitación, se deja sedimentar las partículas para su separación previa. Suelen ser operaciones llevadas a cabo en discontinuo.

La viabilidad económica de este proceso depende de la existencia de un medio eficaz de regeneración del sólido una vez agotada su capacidad de adsorción. El GAC se regenera fácilmente por oxidación de la materia orgánica y posterior eliminación de la superficie del sólido en un horno. Las propiedades del carbón activo se deterioran, por

lo que es necesario reponer parte del mismo por carbón virgen en cada ciclo. Por otro lado el CAP es más difícil de regenerar, pero también es cierto que es más fácil de producir.

El coste es un parámetro importante a la hora de la elección del adsorbente. Alternativas al carbón activo son las zeolitas, arcillas (montmorillonita, sepiolita, bentonita, etc.), los denominados adsorbentes de bajo coste, procedentes en su mayor parte de residuos sólidos orgánicos. Recientemente se están desarrollando derivados de polisacáridos (biopolímeros derivados del almidón) (Crini, 2005).

La aplicaciones de la operación de adsorción es amplia, desde un amplio abanico de sustancias orgánicas (colorantes, fenol, mercaptanos, etc) hasta metales pesados en todos sus estados de oxidación.

2.2.5 Desinfección

La desinfección pretende la destrucción o inactivación de los microorganismos que puedan causarnos enfermedades, dado que el agua es uno de los principales medios por el que se transmiten. Los organismos causantes de enfermedades pueden ser bacterias, virus, protozoos y algunos otros. La desinfección se hace imprescindible para la protección de la salud pública, si el agua a tratar tiene como finalidad el consumo humano. En el caso de aguas residuales industriales, el objetivo puede ser no solo desactivar patógenos, sino cualquier otro organismo vivo, si lo que se pretende es reutilizar el agua.

Para llevar a cabo la desinfección se pueden utilizar distintos tratamientos: Tratamiento físico (calor, radiación..), ácidos o bases, etc... pero fundamentalmente se utilizan agentes oxidantes, entre los que cabe destacar el clásico Cl_2 y algunos de sus derivados, o bien procesos de oxidación avanzada (O_3 , fotocátalisis heterogénea), estos últimos estudiados en el capítulo correspondiente.

La utilización de desinfectantes persigue tres finalidades: producir agua libre de patógenos u organismos vivos, evitar la producción de subproductos indeseables de la desinfección y mantener la calidad bacteriológica en la red conducción posterior. Los reactivos más utilizados son los siguientes:

- **Desinfección con cloro (Cl_2):** Es el oxidante más ampliamente utilizado. Hay una serie de factores que influyen en el proceso: Naturaleza y concentración de organismos a destruir, sustancias disueltas o en suspensión en el agua así como la concentración de cloro y el tiempo de contacto utilizado. Las sustancias presentes en el agua influyen en gran medida en la cloración: En presencia de sustancias orgánicas, el poder desinfectante es menor. La presencia de amonio consume cloro

(formación de cloraminas). El hierro y manganeso aumentan la demanda del mismo. En este sentido, es importante realizar un estudio de la demanda del cloro (breakpoint) para determinar la dosis de cloro correcta para cada tipo de agua. Además de la dosis, es también importante el tiempo de contacto, de manera que el parámetro a utilizar es la expresión C·t: Concentración de desinfectante final en mg/l (C) y tiempo de exposición mínimo en minutos (t). Normalmente la expresión utilizada es $C^n \cdot t = \text{constante}$, que para el cloro adopta valores entre 0.5 y 1.5. Sin embargo, uno de las principales desventajas de la utilización del cloro como desinfectante es la posibilidad de formación, aunque en cantidades muy reducidas, de compuestos como los trihalometanos.

- **Otros compuestos clorados:** El hipoclorito sódico, fabricado a partir del Cl_2 es también utilizado como desinfectante en sistemas con menores caudales de trabajo, aunque las propiedades son muy semejantes a las del Cl_2 . Otro compuesto con posibilidades de utilización es el ClO_2 , más oxidante que el cloro, no reacciona con amonio, por tanto no forma cloraminas y parece ser que la posibilidad de formación de trihalometano es mucho menor que con Cl_2 . Todas estas ventajas están abriendo nuevas posibilidades a la utilización de este compuesto para la desinfección.

2.3 Tratamientos biológicos

Constituyen una serie de importantes procesos de tratamiento que tienen en común la utilización de microorganismos (entre las que destacan las bacterias) para llevar a cabo la eliminación de componentes indeseables del agua, aprovechando la actividad metabólica de los mismos sobre esos componentes. La aplicación tradicional consiste en la eliminación de materia orgánica biodegradable, tanto soluble como coloidal, así como la eliminación de compuestos que contienen elementos nutrientes (N y P). Es uno de los tratamientos más habituales, no solo en el caso de aguas residuales urbanas, sino en buena parte de las aguas industriales.

En la mayor parte de los casos, la materia orgánica constituye la fuente de energía y de carbono que necesitan los microorganismos para su crecimiento. Además, también es necesaria la presencia de nutrientes, que contengan los elementos esenciales para el crecimiento, especialmente los compuestos que contengan N y P, y por último, en el caso de sistema aerobio, la presencia de oxígeno disuelto en el agua. Este último aspecto será clave a la hora de elegir el proceso biológico más conveniente.

En el metabolismo bacteriano juega un papel fundamental el elemento aceptor de electrones en los procesos de oxidación de la materia orgánica. Este aspecto, además, tiene una importante incidencia en las posibilidades de aplicación al tratamiento de aguas. Atendiendo a cual es dicho aceptor de electrones distinguimos tres casos:

- **Sistemas aerobios:** La presencia de O_2 hace que este elemento sea el aceptor de electrones, por lo que se obtienen unos rendimientos energéticos elevados, provocando un importante generación de fangos, debido al alto crecimiento de las bacterias aerobias. Su aplicación a aguas residuales puede estar muy condicionada por la baja solubilidad del oxígeno en el agua.
- **Sistemas anaerobios:** En este caso el aceptor de electrones puede ser el CO_2 o parte de la propia materia orgánica, obteniéndose como producto de esta reducción el carbono en su estado más reducido, CH_4 . La utilización de este sistema, tendría, como ya se explicará, como ventaja importante, la obtención de un gas combustible.
- **Sistemas anóxicos:** Se denominan así los sistemas en los que la ausencia de O_2 y la presencia de NO_3^- hacen que este último elemento sea el aceptor de electrones, transformándose, entre otros, en N_2 , elemento completamente inerte. Por tanto es posible, en ciertas condiciones, conseguir una eliminación biológica de nitratos (desnitrificación).

Teniendo en cuenta todos estos aspectos, existe una gran variedad de formas de operar, dependiendo de las características del agua, así como de la carga orgánica a tratar.

2.3.1 Procesos biológicos aerobios

Son muchas las posibilidades de tratamiento:

- Cultivos en suspensión: Proceso de fangos activados (lodos activados), y modificaciones en la forma de operar: aireación prolongada, contacto-estabilización, reactor discontinuo secuencial (SBR).
- Cultivos fijos: Los microorganismos se pueden inmovilizar en la superficie de sólidos (biomasa soportada), destacando los filtros percoladores (también conocido como lechos bacterianos o filtros biológicos).

2.3.1.1 Fangos activados: Proceso básico

Consiste en poner en contacto en un medio aerobio, normalmente en una balsa aireada, el agua residual con flóculos biológicos previamente formados, los que se adsorbe la materia orgánica y donde es degradada por las bacterias presentes. Junto con el proceso de degradación, y para separar los flóculos del agua, se ha de llevar a cabo una sedimentación, donde se realiza una recirculación de parte de los fangos, para mantener una elevada concentración de microorganismos en el interior de reactor, además de una purga equivalente a la cantidad crecida de organismos. Un esquema simplificado se muestra en la figura 2.1.

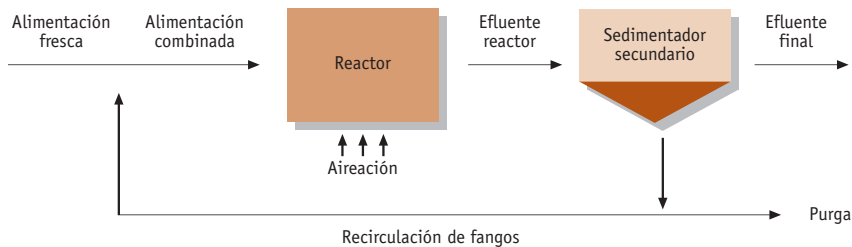


FIGURA 2.1 *Proceso de fangos activados.*

Dentro de los parámetros básicos de funcionamiento, un parámetro muy importante es el de la aireación. La solubilidad del oxígeno en el agua es pequeña (en torno a 8-9 mgO₂/l dependiendo de presión y temperatura) por lo que será necesario asegurar el suministro a los microorganismos, utilizando aireadores superficiales, capaces de suministrar 1 kgO₂/kW·h, o bien difusores. El valor mínimo de operación aconsejable de concentración de oxígeno disuelto es de 2 mg/l. El consumo eléctrico en esta operación será importante dentro de los costes de operación del proceso.

Otro parámetro clave en el proceso se refiere al parámetro A/M, algunas veces denominada I, intensidad de carga. Se refiere a la relación entre la carga orgánica alimentada y la cantidad de microorganismos disponibles en el sistema, con unidades kgDBO_5 (o DQO) / $\text{kgSSV} \cdot \text{día}$. Es un parámetro de diseño fundamental, teniendo un valor óptimo entre 0.3-0.6 para las condiciones más convencionales de funcionamiento. Además tiene una influencia determinante en la buena sedimentación posterior.

La denominada “edad celular” también es un parámetro importante. Se refiere al tiempo medio que permanecen los fangos (flóculos, microorganismos) en el interior del sistema. Esta magnitud suele tener un valor de 5-8 días en condiciones convencionales de operación.

2.3.1.2 Fangos activados: Modificaciones del proceso básico

Son procesos de fangos activados, pero se diferencian en la forma de operar.

- Aireación prolongada. Se suele trabajar con relaciones A/M más pequeñas (mayores tiempos de residencia), consiguiendo mayores rendimiento en la degradación de materia orgánica. Otra ventaja añadida es la pequeña generación de fangos de depuradora. Es interesante su utilización, además, cuando se pretendan eliminar compuestos con nitrógeno simultáneamente con la materia orgánica.
- Contacto estabilización: En el reactor de aireación se suele trabajar con menores tiempos de residencia (sobre una hora) pretendiendo que se lleve a cabo solo la adsorción de la materia orgánica en los flóculos. La verdadera degradación se realiza en una balsa de aireación insertada en la corriente de recirculación de fangos, tal y como muestra la figura 2.2, y donde la concentración de fangos es mucho más elevada que en el primer reactor. Es interesante esta opción cuando buena parte de la materia orgánica a degradar se encuentra como materia en suspensión.

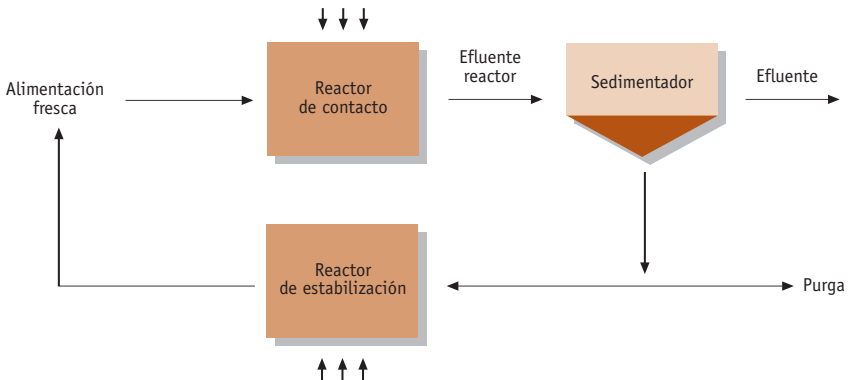


FIGURA 2.2 *Proceso biológico de contacto-estabilización.*

- Reactores discontinuos secuenciales (SBR): Todas las operaciones (aireación y sedimentación) se llevan a cabo en el mismo equipo, incluyendo una etapa de llenado y terminando con la evacuación del agua tratada. Es una opción muy válida para situaciones en las que se dispone de poco espacio, como ocurre en muchas industrias. Son versátiles en cuanto a las condiciones de operación y habitualmente se utilizan columnas de burbujeo como reactores.

TABLA 2.4 *Parámetros de operación típicos en procesos de fangos activados.*

	<i>Convencional</i>	<i>Aireación prolongada</i>	<i>Contacto estabilización</i>
A/M (kgDBO₅/kg_{XV} · d)	0.2-0.4	0.05-0.15	0.2-0.6
TRH (h)	4-8	18-36	3-6
TRS (d)	5-15	20-30	5-15
MLTSS (ppm)	1500-3000	1500-5000	4000-9000
Carga orgánica (kgDBO₅/m³d)	0.3-0.6	0.1-0.4	1.0-1.2
r (%)	25-50	5-15	5-15

2.3.1.3 *Procesos aerobios con biomasa soportada*

Otra de las formas para conseguir concentraciones suficientes de microorganismos, sin necesidad de recirculación, es favoreciendo su crecimiento en la superficie de sólidos. Se evitan de esta forma los posibles problemas en la sedimentación y recirculación de fangos, frecuente en los procesos clásicos de fangos activados. Sin embargo el aporte de oxígeno será de nuevo un factor importante, consiguiéndose en este caso bien en la distribución del líquido, bien por movimiento del sistema.

- **Filtros percoladores:** También denominados filtros biológicos o lechos bacterianos. Son los sistemas aerobios de biomasa inmovilizada más extendidos en la industria. Suelen ser lechos fijos de gran diámetro, rellenos con rocas o piezas de plástico o cerámica con formas especiales para desarrollar una gran superficie. Sobre la superficie crece una fina capa de biomasa, sobre la que se dispersa el agua residual a tratar, que moja en su descenso la superficie. Al mismo tiempo, ha de quedar espacio suficiente para que circule aire, que asciende de forma natural. El crecimiento de la biomasa provoca que parte de los microorganismos se desprendan de la superficie, y por lo tanto, seguirá siendo necesaria una sedimentación posterior para su separación del efluente. En general también se realiza una recirculación de parte del efluente limpio, una vez producida la separación. Un esquema sencillo se muestra en la figura 2.3. En estos sistemas, la velocidad de carga orgánica es el parámetro más

importante, teniendo rangos de aplicación en la industria desde 30 a 10.000 kgDBO₅/día y 100m³ de reactor, siendo los tamaños muy variables (desde 2 hasta 10 m de altura).

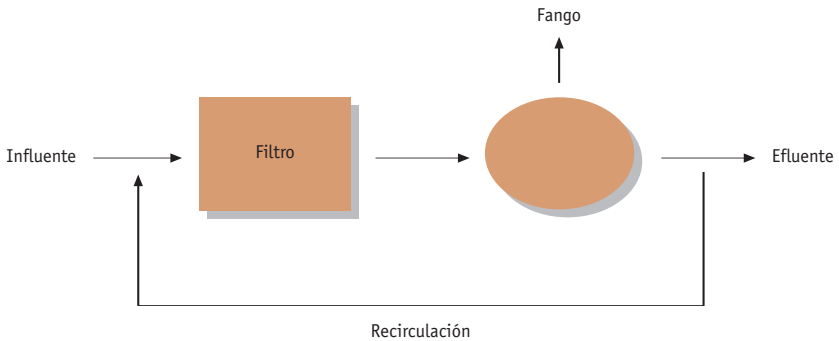


FIGURA 2.3 Diagrama de operación típico de un filtro percolador.

- Contactores Biológicos Rotatorios (RBC): Biodiscos:** Consisten en una serie de placas o discos, soportados en un eje y parcialmente sumergidos (40%) en una balsa que contiene el agua residual. El eje junto con los discos, gira lentamente. Sobre la superficie de los disco crece la biopelícula, que sucesivamente, se “moja” y entra en contacto con el aire, produciéndose la degradación de la materia orgánica. Son fáciles de manejar y convenientes cuando se trata de pequeños caudales. Normalmente el tamaño es de entre 1 y 3 m de diámetro, está separados unos 10-20 cm y con velocidades de giro de 0.5-3 rpm.

2.3.2 Procesos biológicos anaerobios

El tratamiento anaerobio es un proceso biológico ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas residuales. Cuando éstas tienen una alta carga orgánica, se presenta como única alternativa frente al que sería un costoso tratamiento aerobio, debido al suministro de oxígeno. El tratamiento anaerobio se caracteriza por la producción del denominado “biogas”, formado fundamentalmente por metano (60-80%) y dióxido de carbono (40-20%) y susceptible de ser utilizado como combustible para la generación de energía térmica y/o eléctrica. Además, solo una pequeña parte de la DQO tratada (5-10%) se utiliza para formar nuevas bacterias, frente al 50-70% de un proceso aerobio. Sin embargo, la lentitud del proceso anaerobio obliga a trabajar con altos tiempos de residencia, por lo que es necesario diseñar reactores o digestores con una alta concentración de microorganismos.

Realmente, es un complejo proceso en el que intervienen varios grupos de bacterias, tanto anaerobias estrictas como facultativas, en el que, a través de una serie de

etapas y en ausencia de oxígeno, se desemboca fundamentalmente en la formación de metano y dióxido de carbono. Cada etapa del proceso, que se describen a continuación, la llevan a cabo grupos distintos de bacterias, que han de estar en perfecto equilibrio.

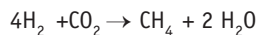
Hidrólisis: La hidrólisis es la ruptura de moléculas grandes, solubles e insolubles, en moléculas de menor tamaño que pueden ser transportadas dentro de las células y metabolizadas. En este proceso no se produce metano, y en la mayor parte de los casos supone una etapa que se desarrolla lentamente.

Formación de ácidos (acidogénesis) y acetato (acetogénesis): Los productos finales de la hidrólisis son transformados en ácidos orgánicos de cadena corta, otros compuestos de bajo peso molecular, hidrógeno y dióxido de carbono. Estas bacterias son altamente resistentes a variaciones en las condiciones ambientales. Por ejemplo, aunque el pH óptimo para el desarrollo de su actividad metabólica es 5-6, los procesos anaerobios generalmente son conducidos a pH 7, y aún en estas condiciones su actividad metabólica no decae.

Metanogénesis: La formación de metano, siendo este el último producto de la digestión anaerobia, ocurre por dos grandes rutas: La primera de ellas, es la formación de metano y dióxido de carbono a partir del principal producto de la fermentación, el ácido acético. Las bacterias que consumen el ácido acético se denominan bacterias acetoclastas. La reacción, planteada de forma general, es la siguiente:



Algunas bacterias metanogénicas son también capaces de usar el hidrógeno para reducir el dióxido de carbono a metano (metanogénicas hidrogenoclastas) según la reacción:



La metanogénesis es la etapa crítica en el proceso de degradación, por las características de las bacterias que la llevan a cabo, y por ser la más lenta de todo el proceso. En buena medida, la digestión anaerobia se ha de llevar a cabo en las condiciones óptimas para el buen funcionamiento de estas bacterias metanogénicas.

Actualmente está ampliamente aceptado que la degradación de la materia orgánica sigue una distribución como la detallada, y que se muestra resumida en la figura 2.4

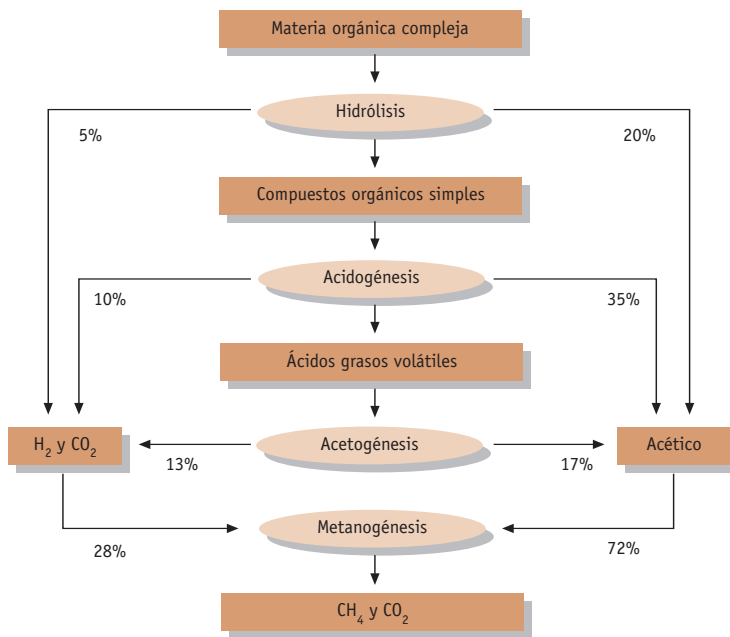


FIGURA 2.4 *Esquema de la ruta de degradación anaerobia.*

Entre las ventajas más significativas del tratamiento anaerobio frente al aerobio cabe destacar la alta eficacia de los sistemas, incluso en aguas residuales de alta carga, el bajo consumo de energía, pequeña producción de fangos y por tanto, pequeño requerimiento de nutrientes, así como su eficacia ante alteraciones importantes de carga y posibilidad de grandes periodos de parada sin alteración importante en la población bacteriana. Sin embargo, como desventajas caben destacar la baja efectividad en la eliminación de nutrientes y patógenos, generación de malos olores y la necesidad de un post-tratamiento, generalmente aerobio, para alcanzar los niveles de depuración demandados, así como los generalmente largos periodos de puesta en marcha.

2.3.2.1 Condiciones de operación

Tanto las variables físicas como las químicas influyen en el hábitat de los microorganismos. En los procesos anaerobios es importante tener en cuenta la influencia de factores medioambientales. Las bacterias formadoras de metano son las más sensibles a estos factores, por lo que un funcionamiento inadecuado de las mismas pueden causar una acumulación de productos intermedios (ácidos) y desestabilizar por completo el sistema. Entre las variables más importantes se encuentran la temperatura, el pH y la disponibilidad de nutrientes.

Por otro lado, la mezcla es un factor importante en el control del pH y en la uniformidad de las condiciones medioambientales. Una buena mezcla distribuye las

propiedades tampón a todo el reactor y evita la concentración de metabolitos intermedios que pueden ser causa de inhibición para las bacterias metanogénicas.

Los parámetros de seguimiento y control de un digester anaerobio pueden situarse en la fase sólida (materiales orgánicos e inorgánicos en suspensión); fase líquida (parámetros físico-químicos y composición) y gaseosa (producción y composición) Estos parámetros pueden tener diferente significado y utilidad según la situación particular del equipo, que puede encontrarse en un período de puesta en marcha, en estado estacionario para sistemas continuos, o en sistemas discontinuos. Entre los parámetros de operación se pueden mencionar velocidad de carga orgánica, toxicidad, velocidad volumétrica de flujo, tiempo de retención hidráulico, concentración de sólidos volátiles en el reactor, producción de fangos, etc.

2.3.2.2 Reactores utilizados

El desarrollo del tratamiento anaerobio ha sido paralelo al desarrollo del tipo de reactor donde llevar a cabo el proceso. Dado el bajo crecimiento de las bacterias metanogénicas y la lentitud con la que llevan a cabo la formación de metano, es necesario desarrollar diseños en los que se consiga una alta concentración de microorganismos (SSV) en su interior si se quiere evitar el utilizar reactores de gran tamaño. Para conseguirlo, habitualmente es necesario que el tiempo de retención hidráulico (TRH) sea inferior al tiempo de retención de sólidos (TRS) y esto se puede hacer por distintos medios. A todos estos reactores se les denomina de alta carga, dado que son los únicos que pueden tratar aguas con elevada carga orgánica de una forma viable. Dando un repaso a los más utilizados, podemos hablar de:

- **Reactor de contacto** (mezcla completa con recirculación de biomasa): Se trata del equivalente al proceso de fangos activados aerobio. Consiste un tanque cerrado con un agitador donde tiene una entrada para el agua residual a tratar y dos salidas, una para el biogás generado y otra para la salida del efluente. Este efluente se lleva a un decantador donde es recirculada la biomasa de la parte inferior del decantador al reactor, para evitar la pérdida de la misma. Los principales problemas que presentan radican en la necesidad de recircular los lodos del decantador y de una buena sedimentación de los mismos. La figura 2.5 representa esquemáticamente las características de un reactor de este tipo.

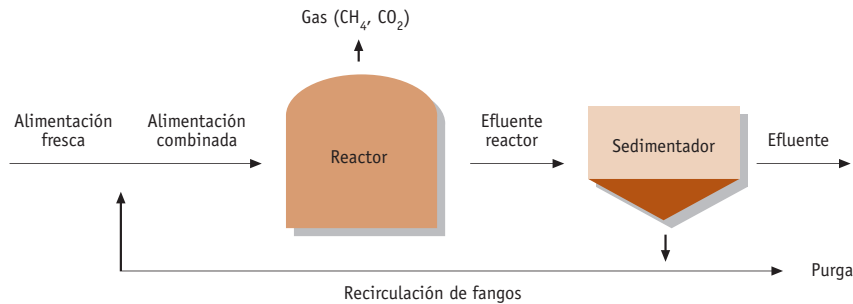


FIGURA 2.5 *Reactor anaerobio de contacto.*

- Reactor de manto de lodos y flujo ascendente (UASB, Upflow Anaerobic Sludge Blanket):** Estos reactores solucionan el problema de recirculación de lodos al aumentar la concentración de biomasa en el reactor manteniéndola en su interior. Estos reactores fueron desarrollados en Holanda, por el Prof. Lettinga en la década de los 80. Se trata de un reactor cuyo lecho esta formado por gránulos de biomasa. Estos gránulos son porosos y con una densidad poco mayor que la del líquido, con lo que se consigue un buen contacto de éste con la biomasa. Los reactores suelen tener en su parte superior un sistema de separación gas-sólido-líquido, puesto que se acumula biogás alrededor de las partículas, éstas manifiestan una tendencia a ascender separándose con estos dispositivos. Se consigue una alta concentración de biomasa dentro del reactor que conlleva una elevada velocidad de eliminación de materia orgánica con rendimientos elevados de depuración. El agua residual se introduce por la parte inferior, homogéneamente repartida y ascendiendo lentamente a través del manto de lodos (gránulos). Los principales problemas que tiene este tipo de reactor son: puesta en marcha, ya que se ha de conseguir que se desarrollen gránulos lo más estables posibles, la incidencia negativa que tiene el que el agua residual a tratar contenga una gran cantidad de sólidos en suspensión y la deficiente mezcla en la fase líquida que se logra. Este último problema se soluciona de una forma eficaz recirculando parte del gas producido e inyectándolo en la parte inferior de equipo, consiguiendo una expansión del manto de lodos, y por lo tanto, una buena mezcla. A estos reactores se les denomina EGSB (Expanded granular sludge blanket). Habitualmente la relación altura/diámetro es mayor que para los convencionales UASB siendo capaces de alcanzar mayores cargas orgánicas (10-25 kg DQO/m³·día). También recientemente se ha desarrollado un sistema semejante denominado Internal Circulation (IC). Estos tipos de reactores han conseguido una muy alta implantación en el mercado, mostrándose como los mas fiables para todo tipo de aguas residuales de alta carga, especialmente las que tiene un bajo contenido de sólidos en suspensión.

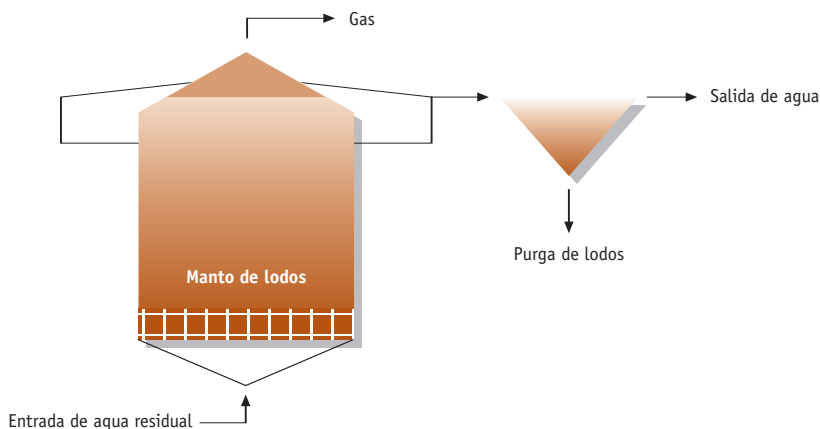


FIGURA 2.6 *Reactor UASB.*

- **Filtro anaerobio (FA):** En este caso, los microorganismos anaerobios se desarrollan sobre la superficie de un sólido formando una biopelícula de espesor variable. El sólido permanece inmóvil en el interior del equipo, habitualmente una columna, constituyendo un lecho fijo. El agua residual se hace circular a través del lecho, bien con flujo ascendente o bien descendente, donde entra en contacto con la biopelícula. Son sistemas tradicionalmente utilizados en muchas depuradoras de aguas residuales industriales con alta carga orgánica. Resisten muy bien alteraciones de carga en el influente pero no aceptan gran cantidad de sólidos en suspensión con el influente. El rango típico de cargas tratadas desde 5-15 KgDQO/m³·día.
- **Reactor anaerobio de lecho fluidizado (RALF):** Son columnas en cuyo interior se introducen partículas de un sólido poroso (arena, piedra pómez, biolita, etc..) y de un tamaño variable (1-5 mm) con el objetivo de que sobre su superficie se desarrolle una biopelícula bacteriana que lleve a cabo la degradación anaerobia. Para que las partículas permanezcan fluidizadas (en suspensión), es necesario realizar una recirculación del líquido, para que la velocidad del mismo en el interior de la columna sea suficiente como para mantener dichas partículas expandidas o fluidizadas. Este tipo de equipos se han comprobado como muy eficaces, al menos en escala laboratorio o planta piloto. Se consiguen muy altas concentraciones de microorganismos, así como una muy buena mezcla en el lecho. Sin embargo su implantación a nivel industrial no ha alcanzado las expectativas que se crearon.
- **Otros tipos de reactores:** Más que otros tipos de reactores, nos referimos a distintas formas de operar, de llevar a cabo la degradación anaerobia. Tenemos por una parte los reactores discontinuos secuenciales (SBR, sequencing batch reactors), equipo en el que de forma secuencial se lleva a cabo el llenado, reacción, sedimentación y evacuación del agua depurada, para volver otra vez a iniciar el ciclo, todo ello en un mismo equipo. Como ventaja fundamental tiene el menor requerimiento espacio, así como una mayor flexibilidad en la forma de operar, por ejemplo en el caso de flujos estacionales, ayudado por la gran capacidad de las bacterias para estas situaciones.

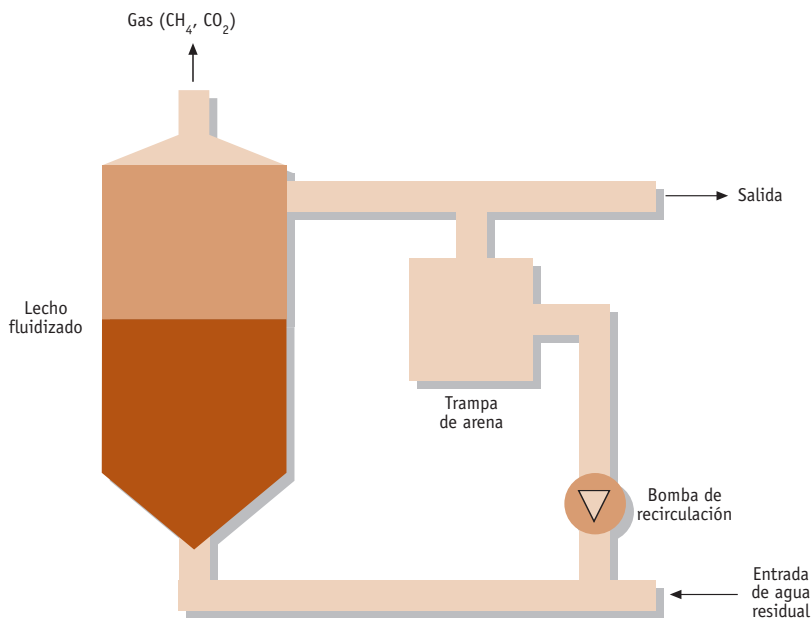


FIGURA 2.7 *Reactor anaerobio de lecho fluidizado.*

Por otro lado, especialmente para el caso en el que la materia orgánica a degradar sea compleja, y en el que la etapa de hidrólisis sea importante, se suele llevar a cabo la degradación en dos etapas, en dos reactores en serie. En el primero se ponen las condiciones necesarias para que se realice la hidrólisis y acidificación de forma óptima (por ejemplo a $\text{pH}=6$), sin formación de metano. El efluente de este reactor, constituido fundamentalmente por ácidos de cadena corta, pasa al reactor metanogénico, donde las bacterias metanogénicas, mayoritarias, llevarán a cabo la metanización final del residuo. Estos equipos se han puesto en práctica desde hace tiempo, con éxito, incluso para la metanización de la fracción orgánica de los RSU, a menudo mezclados con lodos de depuradoras.

Finalmente, en la tabla 2.5 se muestran características y datos técnicos correspondientes a las distintas configuraciones de reactores anaerobios.

TABLA 2.5 *Condiciones de operación para distintos reactores anaerobios.*

<i>Reactor</i>	<i>DQO de entrada (mg/l)</i>	<i>Tiempo de retención hidráulico (h)</i>	<i>Carga orgánica (kg DQO/m³ día)</i>	<i>Eliminación de DQO (%)</i>
De contacto	1.500-5.000	2-10	0,5-2,5	75-90
EGSB	5.000-15.000	4-12	15,0-25,0	75-85
FA	10.000-20.000	24-48	5,0-55,0	75-85
RALF	5.000-10.000	5-10	5,0-10,0	80-85

El tratamiento anaerobio, por tanto, constituye una forma eficaz de tratar aguas y residuos de alta carga orgánica, siendo una tecnología madura y contribuyendo no solo a la eliminación de la materia orgánica, sino a su aprovechamiento energético derivado de la utilización del metano producido.

Dependiendo del tipo de agua residual y de otros factores relacionados con cada aplicación particular, una tecnología anaerobia puede ser más apropiada y eficaz que otra.

2.3.3 Procesos biológicos de eliminación de nutrientes

Otra de las aplicaciones de los tratamientos biológicos es la eliminación de nutrientes, es decir, de compuestos que contienen tanto nitrógeno como fósforo.

2.3.3.1 Tratamiento biológico de compuestos con nitrógeno

Los compuestos con nitrógeno sufren una serie de transformaciones como consecuencia de la acción de distintos organismos, como se muestra en la figura 2.8. En primer lugar, una serie de bacterias autótrofas (*Nitrosomonas* y *Nitrobacter*) son capaces de llevar a cabo una nitrificación, con demanda de oxígeno. A continuación, otra serie de bacterias desnitrificantes llevan a cabo la eliminación de NO_3^- , en un sistema anóxico, donde el propio nitrato actúa de aceptor de electrones, siendo en este caso bacterias heterótrofas, es decir su fuente de carbono es materia orgánica. Este proceso en su conjunto es conocido como nitrificación-desnitrificación. De esta forma y en dos reactores consecutivos se puede llevar a cabo la eliminación de compuestos con nitrógeno: primero en un reactor aerobio seguido de otro con condiciones anóxicas, pero en el que será necesario adicionar fuente de carbono para el desarrollo de las bacterias desnitrificantes. El sistema en su conjunto suele ser semejante al proceso de fangos activados, pero utilizando los reactores en las condiciones comentadas.

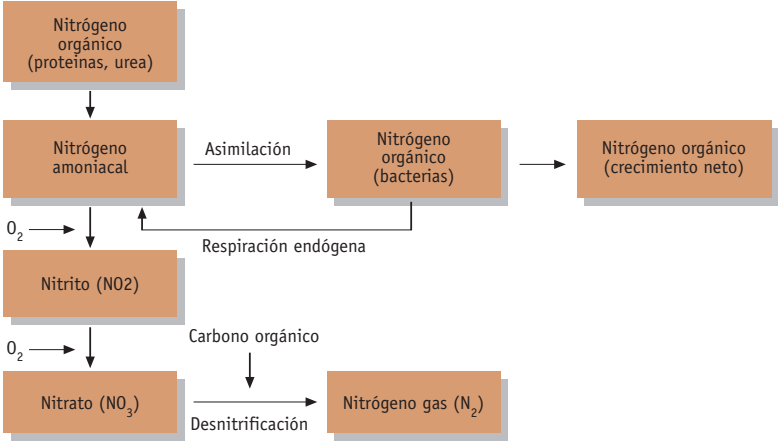


FIGURA 2.8

Sin embargo, es muy común la presencia de materia orgánica con materia nitrogenada en aguas residuales, no solo en aguas residuales urbanas, y la tendencia es la eliminación conjunta de ambos contaminantes. En este caso no se puede seguir la secuencia mencionada: En el primer reactor de nitrificación la materia orgánica inactivaría las bacterias nitrificantes, y en el segundo se necesitaría materia orgánica. Para evitar estos problemas, es necesario iniciar el proceso con un reactor anóxico, donde la materia orgánica del agua residual actúa como fuente de carbono, pero sería necesario recircular parte del efluente del segundo reactor de nitrificación: en este reactor se producirán nitratos, y sería un reactor aerobio. Un esquema simplificado se muestra en la figura 2.9.

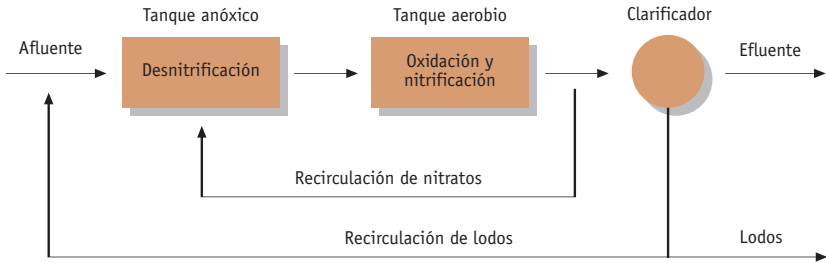


FIGURA 2.9 *Proceso biológico de nitrificación-desnitrificación.*

El proceso es semejante al de fangos activados, pero para que se alcance la nitrificación y desnitrificación es necesario trabajar con relaciones A/M por debajo de 0.15 días^{-1} , como ocurre en procesos de aireación prolongada. Otra forma de llevar a cabo la eliminación conjunta de compuestos con nitrógeno y materia orgánica utilizando un único reactor es en los denominados “canales de oxidación”, en los que tanto el punto de alimentación del agua residual como el de aireación han de tener unas posiciones estratégicas, como se indica en la figura 2.10.

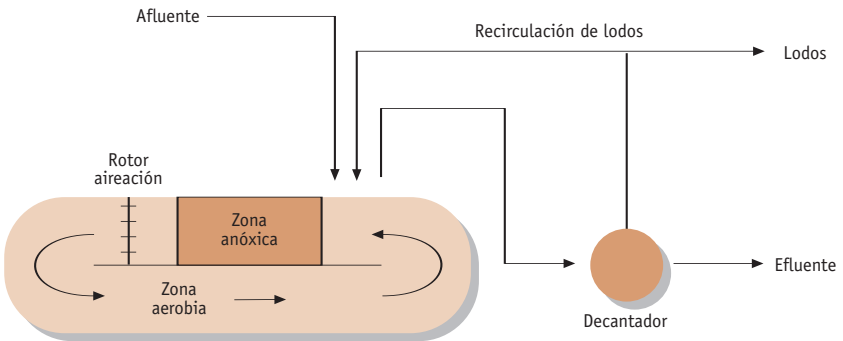


FIGURA 2.10 *Canal de oxidación.*

2.3.3.2 Eliminación Biológica del Fósforo

Aunque la eliminación del fósforo (en forma de fosfato) ha sido tradicionalmente por precipitación con Ca^{2+} , se han desarrollado métodos para su eliminación biológica, más allá de lo que supone la simple asimilación por parte de los organismos para integrarlo en su crecimiento celular. Todavía no está perfectamente descrita la acción de los microorganismos, entre los que son especialmente activos los *Acinetobacter*.

Los métodos están basados en someter inicialmente a la masa bacteriana a un ambiente anaerobio, donde los microorganismos parece que tienen tendencia a no consumir fósforo para el crecimiento debido a la presencia de ácido acético. Sin embargo, si posteriormente son sometidos a un sistema aerobio, consumen con "avidez" fósforo, momento en el que se sedimentan y separan. Son muchos los procesos que se han desarrollado, tanto para la eliminación conjunta de P y materia orgánica (procesos PhoStrip, Bardenpho, etc), como para también la materia nitrogenada (A^2O , Bardenpho modificado) En todos ellos el reactor suele ser un balsa alargada, compartimentada de forma que en cada zona se somete a la masa microbiana al ambiente adecuado (anaerobio, anóxico, aerobio). En la figura 2.11 se muestra la secuencia en el proceso Bardenpho modificado, para la eliminación conjunta de materia orgánica, y compuestos con N y P.

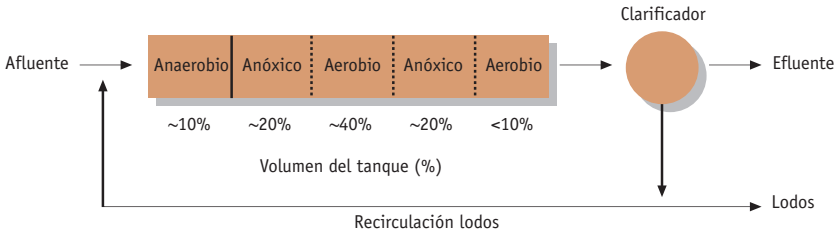


FIGURA 2.11 Proceso biológico Bardenpho modificado.

CAPÍTULO 3

Tecnologías emergentes

3.1 Oxidación (PÁG. 46)

- 3.1.1 Oxidación Química (PÁG. 46)
- 3.1.2 Procesos avanzados de oxidación (AOP) (PÁG. 48)
- 3.1.3 Aplicaciones de los métodos de oxidación directa (PÁG. 57)
- 3.1.4 Tendencias en el desarrollo de los métodos de oxidación avanzada (PÁG. 61)

3.2 Membranas (PÁG. 63)

- 3.2.1 Tipos de Membranas (PÁG. 64)
- 3.2.2 Configuraciones (PÁG. 65)
- 3.2.3 Formas de operar (PÁG. 69)
- 3.2.4 Factores que reducen las prestaciones de las membranas (PÁG. 70)
- 3.2.5 Tecnologías de tratamiento de aguas residuales industriales y de proceso con membranas (PÁG. 73)
- 3.2.6 Reactores biológicos de membranas (MBR) (PÁG. 91)

3.1 Oxidación

3.1.1 Oxidación Química

- **Incineración:** Consiste en la oxidación térmica completa del residuo en fase gas y a temperatura elevada. Es un método útil únicamente cuando se trata de pequeñas cantidades de aguas con una concentración elevada de contaminantes oxidables. En caso contrario, los costes de operación asociados a la necesidad de utilizar un combustible auxiliar, se vuelven excesivos. Aunque los costes de inmovilizado son elevados, la tecnología está bien establecida. Puede ser una buena elección tecnológica cuando se utiliza en combinación con una operación de separación previa que concentre el contaminante, por ejemplo una ultrafiltración. Aún así, en el tratamiento de efluentes líquidos resulta una técnica costosa además de impopular.
- **Oxidación húmeda no catalítica (WAO):** La oxidación húmeda es un proceso clásico de tratamiento que se ha venido aplicando desde hace más de cincuenta años y en el cual la materia orgánica, soluble o en suspensión, se oxida con oxígeno disuelto procedente de aire o corrientes gaseosas enriquecidas en oxígeno. La química del proceso transcurre por vía radicalaria, de forma que son los radicales formados a partir del oxígeno, los que reaccionan con la materia orgánica. Por este motivo, la oxidación húmeda, tanto catalítica como no catalítica, se incluye a veces entre los procesos avanzados de oxidación, cuya característica definitoria es la implicación de radicales hidroxilo como agentes oxidantes indirectos. Aquí se ha reservado, sin embargo, la denominación de avanzados para los procesos basados específicamente en la promoción de radicales hidroxilo. Los demás, que pueden incluir hidroxilos entre las especies oxidantes, pero cuyo diseño no está determinado por su generación, se han clasificado como procesos de oxidación directa. Una característica esencial de los procesos de oxidación húmeda no catalítica es la formación de ácidos carboxílicos como productos finales no mineralizables y que esencialmente corresponden a los ácidos fórmico, acético y oxálico. La proporción de estos compuestos es variable en función de los parámetros de diseño del proceso, pero típicamente representan el 5-10% del carbono orgánico total (Total Organic Carbon = TOC) del efluente de partida. Puesto que se trata de compuestos biodegradables, es posible limitar la extensión de la oxidación teniendo en cuenta que se trata de compuestos que no presentan problemas de toxicidad en depuradoras. Si, por el contrario, las concentraciones de contaminante son bajas y no es posible utilizar la oxidación como pretratamiento antes de un sistema de depuración biológica, es necesario utilizar catalizadores con el fin de evitar temperaturas de proceso prohibitivas. La temperatura de tratamiento de los procesos de oxidación húmeda es función de la naturaleza de los compuestos que se deben degradar, pero en general oscila entre 150 y 350°C con una presión de operación

entre 20 y 200 bar dependiendo esencialmente de la temperatura. El rendimiento de la oxidación, medido como porcentaje de demanda química de oxígeno oscila entre el 75 y el 90%. La oxidación húmeda se puede aplicar en corrientes cuyo contenido en materia oxidable oscile entre 500 y 15000 mg/L de demanda química de oxígeno y se vuelve autotérmica para valores de demanda química de oxígeno superiores a 20 g/L.

- **Oxidación húmeda catalítica (CWAO):** En casos en los que sea necesario alcanzar una tasa de mineralización alta, el proceso de oxidación húmeda se puede llevar a cabo en presencia de catalizadores con el fin de acelerar la velocidad de la reacción de degradación de los compuestos orgánicos. La oxidación húmeda catalítica (CWAO) es capaz de mineralizar la práctica totalidad de los contaminantes orgánicos junto con compuestos inorgánicos tales como cianuros y amoníaco y como la oxidación húmeda, puede utilizar aire u oxígeno como agente oxidante. El catalizador hace posible la operación en condiciones de temperatura y presión más moderadas que las de la oxidación húmeda no catalítica y, por tanto, mejorar el balance económico del proceso. Los catalizadores suelen ser metales u óxidos metálicos soportados, pero también se han estudiado otras sustancias, tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos. La oxidación húmeda catalítica permite llevar a cabo la oxidación de compuestos orgánicos en agua a presión moderada (en cualquier caso superior a la presión de vapor del agua y en general en el rango 15-50 bar) y a una temperatura comprendida entre 120°C y 250°C, que es función esencialmente del tipo de catalizador. La eficacia del proceso en cuanto a la reducción de DQO puede oscilar entre el 75% y el 99%: el catalizador permite alcanzar grados de oxidación elevados o trabajar con menores tiempos de residencia a eficacia reducida, un equilibrio que decide el tipo de contaminante a eliminar. La oxidación húmeda catalítica está particularmente indicada en el caso de efluentes concentrados (demandas químicas de oxígeno mayores que 10000 mg/L, para las cuales el proceso no requiere aporte externo de energía) o que contengan compuestos no biodegradables o tóxicos para los sistemas biológicos de depuración. El proceso no es eficaz económicamente frente a los procesos avanzados de oxidación en el caso de efluentes con baja carga orgánica (demandas químicas de oxígeno menores que 5000 mg/L).
- **Oxidación húmeda supercrítica (SWAO):** En los procesos de oxidación húmeda mencionados hasta ahora el oxidante primario debe atravesar la interfase gas-líquido. Esto impone limitaciones al diseño de reactores puesto que debe de tenerse en cuenta una posible limitación a la velocidad de transferencia de materia. Si se rebasa el punto crítico del agua (647.096 K, y 22.064 MPa) desaparece la diferencia entre fases a la vez que los coeficientes de transporte alcanzan valores elevados, lo que permite operar con velocidades de oxidación elevadas. De esta forma, los compuestos orgánicos tóxicos y refractarios a la oxidación pueden degradarse con gran eficacia a temperaturas comprendidas entre 400 y 650° C con tiempos de residencia muy pequeños (30-90 s). Además, el proceso permite tratar efluentes con contaminantes muy diversos, incluyendo metales, que son transformados en sus óxidos. Por otro lado, la presión que requiere la

oxidación supercrítica es muy elevada y en las condiciones de presión y temperatura de la operación existe una fuerte incidencia de la corrosión debida a la oxidación de halógenos, fósforo y azufre, factores ambos que fuerzan a utilizar materiales costosos. Finalmente, en agua supercrítica la solubilidad de muchos compuestos inorgánicos es pequeña, por lo que las sales tienden a depositarse en el reactor y en las conducciones ocasionando problemas de erosión y taponamiento. La Tabla 3.1 resume alguna de las características más importantes de los procesos de oxidación directa con énfasis especial en sus limitaciones. De nuevo es conveniente indicar, que la diferencia entre procesos de oxidación directa y procesos avanzados de oxidación es bastante arbitraria y que se ha reservado la denominación de “avanzados” para los procesos basados en la generación de radicales hidroxilo en su versión más restrictiva.

TABLA 3.1 *Condiciones y limitaciones de los procesos de oxidación directa.*

<i>Tratamiento</i>	<i>Condiciones</i>	<i>Rendimientos</i>
Incineración	> 800°C	> 99%
Limitaciones: Si el poder calorífico es inferior a 3000 kJ/kg (>200 g/L DQO) es necesario utilizar un combustible adicional		
Oxidación húmeda no catalítica	150-350°C, 20-200 bar	75-90%
Limitaciones: DQO inicial 500-15000 mg/L Condiciones muy enérgicas No se alcanza mineralización completa		
Oxidación húmeda catalítica	120-250°C, 5-25 bar	75-99%
Limitaciones: DQO inicial > 10000 mg/L El proceso es muy dependiente del tipo de catalizador La estabilidad de algunos catalizadores no es satisfactoria		
Oxidación húmeda supercrítica	400-650°C, > 250 bar	> 99.9%
Limitaciones: DQO inicial: > 50 g/L DQO El medio de reacción es corrosivo La deposición de sales puede bloquear los equipos Los compuestos que contienen nitrógeno mineralizan con dificultad		

3.1.2 Procesos avanzados de oxidación (AOP)

Los procedimientos avanzados de oxidación (Advanced oxidation processes = AOP) se definen como “aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales

hidroxilo en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio". Se trata de una familia de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales HO^\cdot y que se diferencian entre sí en la forma en la que los generan. Los más comunes utilizan combinaciones de ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radiación ultravioleta y fotocatalisis. Una relación completa se indica en la Tabla 3.2. Una consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante es que los procesos avanzados de oxidación se caracterizan también por su baja selectividad; pero lo que en un proceso de producción puede ser una desventaja, es sin embargo una característica deseable en el caso de la eliminación de contaminantes de aguas residuales.

TABLA 3.2 *Procesos avanzados de oxidación.*

Procesos homogéneos:

a) Sin aporte externo de energía:

- Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)
- Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) y ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$)
- Peróxido de hidrógeno y catalizador ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

b) Con aporte externo de energía:

- b₁) Energía procedente de radiación ultravioleta (UV)
 - Ozonización y radiación ultravioleta (O_3/UV)
 - Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
 - Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
 - Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
- b₂) Energía procedente de ultrasonidos (US)
 - Ozonización y ultrasonidos (O_3/US)
 - Peróxido de hidrógeno y ultrasonidos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$)
- b₃) Electroquímica
 - Oxidación electroquímica
 - Oxidación anódica
 - Electro-Fenton

Procesos heterogéneos:

- Ozonización catalítica ($\text{O}_3/\text{Cat.}$)
- Ozonización fotocatalítica ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$)
- Fotocatalisis heterogénea ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$)

Por otro lado, se trata de procesos que utilizan reactivos costosos tales como el agua oxigenada o el ozono, por lo que su utilización debe restringirse a situaciones en las que otros procesos más baratos, como los biológicos, no sean posibles. Su máximo

potencial se explota cuando se consiguen integrar con otros tratamientos, como la adsorción o los tratamientos biológicos, a fin de conseguir la máxima economía de oxidante.

Una característica común a todos los procesos avanzados de oxidación es su capacidad para tratar efluentes con concentraciones menores que 5 g/L de demanda química de oxígeno. Para mayores concentraciones, el elevado consumo de agente oxidante y la mejora en el balance energético del proceso, hacen preferibles las técnicas de oxidación directa tales como la oxidación húmeda.

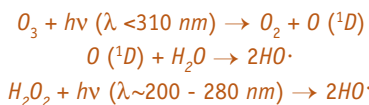
- **Ozonización en medio alcalino:** El ozono es inestable en agua: tiende a descomponerse en una secuencia de reacciones que generan radicales entre los que se encuentra el radical hidroxilo. A valores de pH elevados, la velocidad de autodescomposición de ozono en agua se incrementa y con ella, la velocidad de generación de radicales. En estas condiciones, la oxidación de los compuestos orgánicos contenidos en el efluente, se produce por la combinación de dos mecanismos: la vía directa que representa la reacción entre la molécula orgánica y el ozono disuelto, y la vía indirecta, mediante la cual los radicales hidroxilo actúan como oxidantes. La vía indirecta se beneficia de la elevada velocidad de reacción entre moléculas orgánicas y radicales hidroxilo, típicamente, entre 10^6 y 10^9 veces mayor que la reacción directa con ozono molecular. La principal desventaja del proceso, como de todos los que implican la utilización de ozono, es el coste de su generación mediante descarga eléctrica. La energía que se requiere para la síntesis de ozono a partir de aire oscila entre 22 y 33 kWh/kg O_3 , mientras que a partir de oxígeno se reduce a 12-18 kWh/kg O_3 al que hay que sumar el coste del oxígeno. Una desventaja inherente al medio es que los aniones carbonato y bicarbonato, abundantes en muchas aguas residuales y naturales, son agentes neutralizantes de radicales que reaccionan con los hidroxilos del medio para formar radicales carbonato o bicarbonato que no intervienen en reacciones de mineralización de materia orgánica. Una elevada alcalinidad del agua es un motivo para optar por técnicas menos sensibles a la neutralización de radicales.
- **Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) y ($O_3/H_2O_2/OH^\cdot$):** La adición de peróxido de hidrógeno combinado con el ozono provoca la iniciación de un ciclo de descomposición que resulta en la formación de un mol de radicales hidroxilo por cada mol de ozono que se descompone (Hoigné, 1982):



La ozonización con peróxido de hidrógeno, al igual que la ozonización alcalina, se basan principalmente en la degradación indirecta por vía radicalaria. Los resultados indican que el óptimo de operación en la degradación de la materia orgánica tiene lugar para una dosis de peróxido de hidrógeno de entre un tercio y la mitad en peso

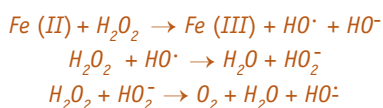
respecto al ozono y debe ser precisada mediante datos experimentales para cada aplicación en concreto.

- **Métodos ozono-ultravioleta: O_3/UV , H_2O_2/UV y $O_3/H_2O_2/UV$:** La foto-oxidación directa con radiación UV da fundamento a una tecnología de degradación de contaminantes orgánicos siempre que éstos absorban dicha radiación y lo hagan con una especificidad razonable en comparación con otros compuestos presentes en el medio. Desafortunadamente, la absorbancia de la mayoría de los contaminantes orgánicos es baja y las reacciones fotoquímicas que se originan tienden a generar mezclas complejas de productos intermedios en lugar de la mineralización del contaminante. La velocidad de las reacciones fotoquímicas con la materia orgánica puede incrementarse mediante la adición al medio de ozono, peróxido de hidrógeno o mezclas de ambos, debido a que se trata de compuestos que al absorber luz ultravioleta se descomponen para originar radicales. Tanto la fotólisis de ozono (por intermedio del singlete oxígeno) como del peróxido de hidrógeno originan radicales hidroxilo:



El proceso, sin embargo, resulta eficiente sólo cuando el propio compuesto orgánico que se desea degradar absorbe también radiación ultravioleta, con velocidades de degradación mucho menores en caso contrario. Cuando se utiliza ozono y peróxido de hidrógeno conjuntamente la radiación empleada tiene que tener una longitud de onda de unos 250 nm: para radiación UV de 253.7 nm, el coeficiente de extinción molar del ozono $3300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, muy superior al del peróxido de hidrógeno $18.6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. El proceso de oxidación en presencia de ozono y radiación ultravioleta se inicia, por tanto, a partir de la fotólisis de ozono y el papel que desempeña el peróxido de hidrógeno está limitado a la generación de hidroxilo por reacción directa con el ozono disuelto, acelerando por tanto su descomposición. La eficacia del uso combinado de peróxido de hidrógeno y ozono con radiación ultravioleta supone una mayor velocidad de degradación de ciertos compuestos orgánicos refractarios, si bien el coste de la producción de radiación y de los reactivos es elevado y la dosificación del peróxido de hidrógeno presenta un óptimo que es preciso establecer en cada caso como en el sistema O_3/H_2O_2 .

- **Peróxido de hidrógeno y catalizador (H_2O_2/Fe^{2+}):** La interacción entre el peróxido de hidrógeno y las sales de hierro se conoce desde el descubrimiento del reactivo de Fenton por H.J.H. Fenton en 1894. Se trata de un sistema catalítico homogéneo en el cual una sal de hierro, habitualmente $FeSO_4$, genera radicales gracias a la interacción del peróxido de hidrógeno con la forma reducida, Fe(II). El mecanismo es el siguiente:



La interacción con la forma reducida del hierro genera en última instancia radicales hidroxilo, aunque éstos pueden intervenir también en la oxidación directa del hierro:



La regeneración de la forma reducida se produce normalmente mediante la intervención de un compuesto orgánico del medio:

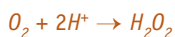


La velocidad de generación de radicales está determinada por la reacción del Fe(II) con el peróxido de hidrógeno, por lo que la concentración de hierro limita la velocidad de oxidación. Típicamente, las relaciones Fe:H₂O₂ están en el rango 1-10% ya que para cargas de catalizador menores, la velocidad de reacción es demasiado baja. Otra incidencia relacionada con el sistema Fenton es la posibilidad de que los productos de reacción (ácidos orgánicos) secuestren el hierro sacándolo del ciclo catalítico. El rango de aplicabilidad de la técnica está limitado también por el pH del medio. El pH óptimo se sitúa en el intervalo 3-6 y la pérdida de eficacia en medio básico se relaciona con la transición del hierro de la forma ferrosa hidratada a especies férricas coloidales, bajo las cuales el hierro descompone el peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, pero sin promover la formación de radicales. Algunos desarrollos actuales investigan la posibilidad de extender el rango de pH; pero no existen aplicaciones comerciales para medio básico. A pH < 3, la reducción de la eficacia es menor, pero afecta considerablemente a la economía del proceso y, en el caso de corrientes concentradas, fuerza a controlar el pH de forma permanente con el consiguiente coste de reactivos, puesto que el medio tiende a acidificarse con el transcurso de la reacción. El reactivo de Fenton es eficaz esencialmente como pretratamiento cuando la carga orgánica del agua es superior a 500 mg/L de demanda química de oxígeno. (En corrientes más diluidas, la selectividad disminuye.) En el efluente pretratado, los compuestos orgánicos se transforman en fragmentos ácidos particularmente adecuados para un biotratamiento. La presencia de hierro permite la floculación con cal: Utilizando una combinación de Fenton y floculación con dosis entre 50-75 de la estequiométrica de H₂O₂ es posible reducir la demanda química de oxígeno hasta en un 80% de la inicial.

- **Foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV):** El proceso Foto-Fenton es un tratamiento homogéneo fotocatalítico basado en la producción de radicales hidroxilo mediante el reactivo de Fenton (H₂O₂ + Fe²⁺). La velocidad de degradación de contaminantes orgánicos con sistemas Fenton resulta notablemente acelerada por la irradiación con luz Ultravioleta-Visible (longitudes de onda mayores de 300 nm). En estas condiciones, la fotólisis de complejos Fe(III), permite la regeneración de la forma reducida del catalizador favoreciendo el ciclo catalítico que se indicó en el epígrafe anterior.

- **Oxidación avanzada con ultrasonidos (O_3/US y H_2O_2/US):** Recientemente se ha descrito el uso de ultrasonidos como fuente de energía para la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso. Los ultrasonidos generan burbujas de cavitación que crecen durante los ciclos de compresión-descompresión hasta alcanzar un tamaño crítico desde el cual implotan transformando la energía en calor. En el interior de las burbujas de cavitación, las condiciones de temperatura y presión pueden alcanzar los $5000^\circ C$ y 1000 bar, condiciones en las cuales incluso las moléculas de agua se decomponen homolíticamente generando radicales HO^\bullet y H^\bullet . Los radicales formados pueden recombinarse de la misma forma o reaccionar con sustancias presentes en el medio de reacción originando su degradación en el caso de tratarse de moléculas orgánicas complejas. La eficacia de los ultrasonidos es mayor cuanto más elevada sea su frecuencia. En cualquier caso, los radicales pueden escapar de las burbujas de cavitación difundiéndose hacia el seno de la fase y favoreciendo la extensión de la oxidación. Obviamente, la generación de radicales se facilita si en el medio existen moléculas que se rompan con facilidad tales como ozono o peróxido de hidrógeno, que por otro lado son los precursores habituales de radicales hidroxilo en los procesos avanzados de oxidación. Sin embargo, la generación de ultrasonidos es costosa y el método está aún en sus primeras fases de desarrollo lejos de una posible aplicación comercial.

- **Métodos electroquímicos:** Los procesos electroquímicos para la oxidación de contaminantes orgánicos se basan en la utilización de energía eléctrica para romper los enlaces de las moléculas. Se clasifican como procesos avanzados de oxidación porque los electrones se transfieren al compuesto orgánico en último extremo mediante la intervención de radicales hidroxilo. (Aunque la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos está favorecida termodinámicamente con respecto a la oxidación del agua, ésta es mucho más rápida debido a su mayor concentración.) La principal ventaja de este tipo de procesos es evitar la introducción de reactivos en disolución. En la oxidación anódica, los compuestos orgánicos se oxidan mediante los radicales hidroxilo generados en un ánodo a partir de la oxidación de moléculas de agua. En la oxidación electroquímica, los compuestos orgánicos reaccionan con oxidantes moleculares generados electroquímicamente, como el peróxido de hidrógeno que se produce en cátodos, por ejemplo de grafito, a partir del oxígeno disuelto en el medio:

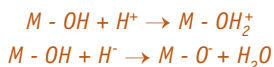


La capacidad oxidativa del peróxido de hidrógeno puede incrementarse en medio ácido con la introducción de una sal de Fe(II) de una forma similar a la que se describió al tratar el reactivo de Fenton. En este caso, a las vías ya descritas para la regeneración del catalizador a partir del Fe(III), se une la reducción catódica directa:



El proceso descrito se conoce como Electro-Fenton y, en caso de que se combine con aporte de radiación ultravioleta, Foto-Electro-Fenton. El ánodo suele ser de Pb/PbO₂ o de platino. Este tipo de procesos presenta como desventaja fundamental su coste elevado en comparación con otros procesos de oxidación avanzada. Además, es necesario convertir el efluente en conductor para lo que suele ser necesario añadir una sal.

- **Ozonización catalítica (O₃/Cat.):** La catálisis heterogénea como método de oxidación avanzada ofrece con respecto a los sistemas catalíticos homogéneos (como el proceso Fenton) la ventaja de la facilidad de separación del producto. Los principales catalizadores que se utilizan en ozonización son los óxidos de metales de transición (MnO₂, TiO₂, Al₂O₃), metales u óxidos soportados (Cu/Al₂O₃, TiO₂/Al₂O₃), carbón activado granular (GAC) y sistemas mesoporosos, como los silicatos MCM o SBA. La actividad catalítica está directamente relacionada con la capacidad de descomposición de ozono disuelto y la consiguiente generación de radicales hidroxilo. Sin embargo, el papel de los catalizadores sólidos es complejo y los resultados experimentales sugieren la coexistencia de diferentes mecanismos de ozonización. La eficacia de la ozonización depende en esencia de las propiedades físicas y químicas de la superficie catalítica y de su interacción con las especies presentes en la disolución, que en buena medida son función del pH del medio. Las propiedades físicas fundamentales son la superficie específica, la distribución del tamaño de poros y las propiedades mecánicas, generalmente determinadas por el soporte del catalizador. Las propiedades químicas se deben a la presencia de centros activos en la superficie que, esencialmente, son sitios ácidos de Lewis o Brönsted, La mayoría de los catalizadores de ozonización se comportan como sustancias anfóteras en medio acuoso, siendo capaces de intercambiar cationes o aniones. Por ejemplo, un centro activo Brönsted puede encontrarse cargado positiva o negativamente en función del pH del medio:



La superficie, por tanto, se encontrará cargada positiva o negativamente en función del pH, lo que afecta a sus propiedades químicas en aspectos fundamentales como la posibilidad de inhibición de la reacción por competencia con especies cargadas presentes en el medio. En el caso de la ozonización utilizando carbón activado o catalizadores soportados sobre carbón activado, la interacción física entre contaminante y superficie mejora el rendimiento de ozonización en sistemas con contaminantes complejos y diluidos tales como pesticidas. Los resultados indican que la reducción de la demanda química de oxígeno utilizando ozono en presencia de catalizadores es más eficaz que la que tiene lugar mediante ozono alcalino, permitiendo incluso la completa mineralización de los ácidos orgánicos y otros compuestos resistentes a los tratamientos O₃/H₂O₂/OH⁻.

- Procesos fotocatalíticos ($O_3/TiO_2/UV$ y $H_2O_2/TiO_2/UV$):** La oxidación fotocatalítica se basa en la fotoexcitación de un semiconductor sólido como resultado de la absorción de radiación electromagnética, en general en la zona del ultravioleta próximo. La radiación provoca la excitación de electrones en la banda de valencia del sólido, lo que origina la formación de huecos caracterizados por un potencial de oxidación muy elevado. En estos huecos no sólo se produce la oxidación de compuestos orgánicos adsorbidos, sino que es posible que tenga lugar la descomposición del agua para originar radicales hidroxilo que participan a su vez en las reacciones de degradación de la materia orgánica. El principal fotocatalizador es el dióxido de titanio, tanto en forma de rutilo como de anatasa. El dióxido de titanio puede ser activado mediante radiación ultravioleta hasta 380 nm, lo que permite su funcionamiento como fotocatalizador solar puesto que la irradiación solar comienza a longitudes de onda de unos 300 nm. Un 5% del total de la radiación solar podría aprovecharse de esta forma. La mayoría de los compuestos orgánicos contaminantes son susceptibles de ser tratados mediante fotocatalisis, incluyendo moléculas cloradas como clorofenoles y dioxinas, que resultan mineralizados hasta CO_2 y HCl. El pH influye en la reacción de fotooxidación de compuestos orgánicos, ya que no sólo condiciona el estado de la superficie, sino la adsorción de los contaminantes. Los mejores resultados se obtienen para pH ligeramente ácidos y en combinación con otros generadores de hidroxilos, como el ozono o el peróxido de hidrógeno.

TABLA 3.3 *Ventajas y desventajas de los procesos avanzados de oxidación.*

Ozonización en medio alcalino

Ventajas:

Tecnología de reactores gas-líquido bien conocida
Flexibilidad para tratar distintos caudales y concentraciones
Fácilmente automatizable

Desventajas:

Baja solubilidad del ozono en agua
Posible formación de bromatos
Coste de generación de ozono
Presencia de carbonatos, bicarbonatos y otros neutralizantes de radicales

Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) y ($O_3/H_2O_2/OH^-$)

Ventajas:

Eficacia y velocidad de degradación elevadas
Puede utilizarse para degradar la práctica totalidad de los compuestos
Tecnología conocida y fácil de automatizar

Desventajas:

A las del ozono alcalino se añade el coste del peróxido de hidrógeno

TABLA 3.3 *Ventajas y desventajas de los procesos avanzados de oxidación* (Continuación)

Métodos ozono-ultravioleta: O_3/UV , H_2O_2/UV y $O_3/H_2O_2/UV$

Ventajas:

La velocidad de oxidación puede ser muy alta
Reduce el coste de los reactivos

Desventajas:

El coste de la generación de radiación UV es elevado
La eficacia de la radiación es baja
La economía del proceso requiere que el compuesto a degradar absorba en el UV

Peróxido de hidrógeno y catalizador (H_2O_2/Fe^{2+})

Ventajas:

Método probado y con amplio desarrollo industrial
Eficaz como pretratamiento

Desventajas:

Utiliza un catalizador homogéneo
Se generan lodos de hidróxido de hierro
El pH del medio debe ser controlado en un intervalo estrecho
Los ácidos orgánicos pueden secuestrar el hierro

Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)

Ventajas:

Reduce la generación de lodos respecto al Fenton clásico
La velocidad de reacción es alta, lo que reduce el tamaño del reactor

Desventajas:

Baja eficacia de la radiación
Necesidad de controlar estrechamente el pH

Oxidación avanzada con ultrasonidos (O_3/US y H_2O_2/US)

Ventajas:

No requiere radiación y reduce el coste de reactivos
Puede combinarse con otros procesos de oxidación

Desventajas:

Proceso intensivo en energía
Tecnología en sus primeras fases de desarrollo

TABLA 3.3 *Ventajas y desventajas de los procesos avanzados de oxidación* (Continuación)

Métodos electroquímicos (Oxidación anódica, Electro-Fenton)

Ventajas:

Mejoran la eficacia de los procesos
Evitan o reducen la necesidad de reactivos

Desventajas:

Duración de los electrodos
Coste elevado debido a la energía

Ozonización catalítica ($O_3/Cat.$)

Ventajas:

Facilidad de separación de los productos
Diseño de reactores bien conocido
Mejora de la economía del ozono respecto de los sistemas homogéneos
Nuevos materiales catalíticos en desarrollo

Desventajas:

Baja solubilidad del ozono, que debe transferirse desde el gas
Limitaciones a la transferencia de materia en un sistema trifásico

Procesos fotocatalíticos ($O_3/TiO_2/UV$ y $H_2O_2/TiO_2/UV$)

Ventajas:

Posibilidad de utilización de una fuente de energía limpia
Se puede combinar con otros procedimientos de oxidación

Desventajas:

Eficacia reducida si no se utilizan otros reactivos
Bajo rendimiento de la radiación
Limitación en la disponibilidad de fotocatalizadores
Limitaciones a la transferencia de materia

3.1.3 Aplicaciones de los métodos de oxidación directa

La tecnología de oxidación húmeda está establecida comercialmente desde hace más de sesenta años con cientos de unidades que operan bajo diferentes condiciones en muy diversas aplicaciones. El primer desarrollo comercial fue el tratamiento y recuperación de materias primas de los efluentes de plantas papeleras utilizando la tecnología Zimpro (Fig. 3.1). En los años sesenta, se comenzó a aplicar para el acondicionamiento térmico de lodos biológicos de depuradora y también, para la regeneración del carbón activado utilizado como adsorbente de compuestos orgánicos.

A partir de los años setenta, la aplicación de la oxidación húmeda se centró en efluentes industriales. En la zona de baja temperatura (100-200°C) se produce la

oxidación de cianuros y pesticidas no clorados. A media temperatura (200-220°C) se utiliza para la oxidación de las soluciones alcalinas utilizadas como absorbente de gases ácidos (H_2S) en la producción de etileno y en la operación de acondicionamiento térmico de lodos en condiciones autotérmicas (220-260°C). A mayor temperatura se tratan los efluentes industriales con fenoles o cresoles (240-280°C). En el rango 260-320°C, la oxidación húmeda se utiliza para tratamiento de absorbentes de refinería saturados en diversos compuestos orgánicos y para la mayoría de las aplicaciones para tratamiento de efluentes industriales con disolventes y otros compuestos orgánicos. A 280-320°C, la técnica se utiliza para la destrucción de lodos industriales y municipales. En la actualidad, existen en el mundo un centenar de plantas en operación, la mayoría de las cuales tratan bien efluentes de las industrias química, petroquímica y farmacéutica, bien lodos procedentes del tratamiento biológico de aguas residuales.

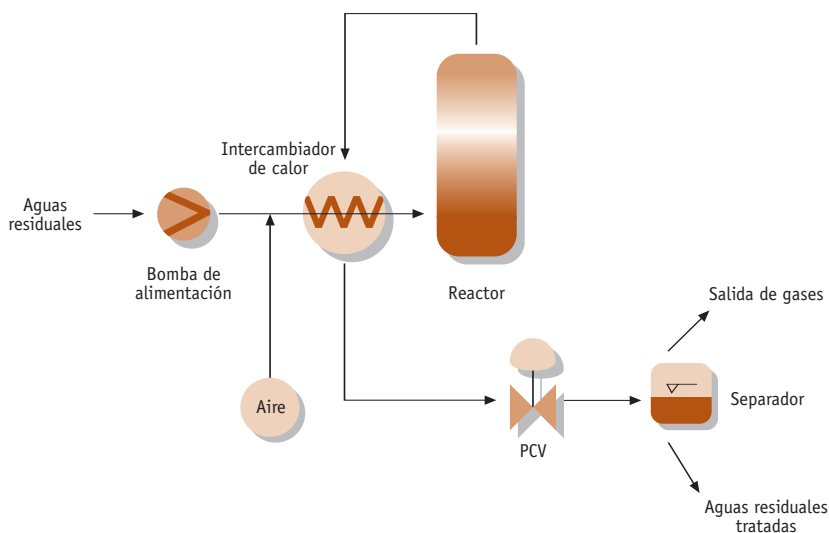


FIGURA 3.1 *Tecnología ZIMPRO.*

Las condiciones de la oxidación húmeda pueden suavizarse mediante la utilización de un catalizador. Los principales procesos comerciales utilizan catalizadores homogéneos, lo que sin embargo introduce el problema de su separación y recuperación posterior. Desde los años ochenta, se han licenciado varios procesos entre los que destaca el proceso LOPROX (Fig. 3.2) y el Ciba-Geigy. El primero es un proceso desarrollado por Bayer y que utiliza sales de $Fe(II)$ con un co-catalizador orgánico (quinonas), mientras que el proceso Ciba-Geigy emplea una sal de $Cu(II)$. En la Tabla 3.4, se indican algunos detalles de estos procesos. En Francia se ha desarrollado recientemente un proceso financiado por la Comisión Europea y llamado Athos cuyo objetivo es el acondicionamiento de lodos de depuradora empleando oxidación húmeda con sales de cobre como catalizador homogéneo y que se encuentra en fase de demostración.

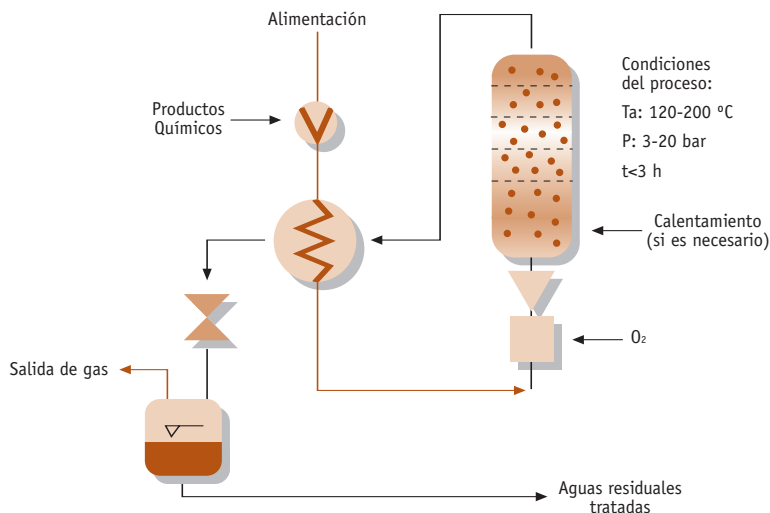


FIGURA 3.2 *Proceso LOPROX.*

La primera patente de un método heterogéneo de oxidación húmeda catalítica data de 1950 (DuPont) y utilizaba un catalizador heterogéneo basado en óxidos de Mn/Zn/Cr para la oxidación de compuestos orgánicos en efluentes industriales a temperaturas en el rango 120-200°C. Los principales procesos comerciales basados en catálisis heterogénea se desarrollaron en Japón durante los últimos veinte años y utilizan metales preciosos soportados sobre óxidos de titanio y circonio. Estos sistemas llevan a cabo la oxidación de contaminantes orgánicos hasta el punto de permitir el vertido directo o la reutilización. Se trata de los procesos NS-LC, Osaka Gas y Kurita. (Este último no es propiamente un proceso de oxidación de materia orgánica, sino que se ha desarrollado para oxidar el amoníaco de aguas amoniacaes a N_2 y N_2O utilizando nitritos a 170°C sobre un catalizador de platino soportado. Con esta tecnología se han referido resultados aceptables a temperaturas menores de 100°C.)

Los procesos de oxidación supercrítica están todos en fase de investigación precomercial. El proceso SUWOX process (SUpercritical Water OXidation) es uno de los últimos desarrollos encaminados a superar las dificultades debidas a corrosión y deposición de sales inherentes a la técnica.

TABLA 3.4 *Procesos comerciales de oxidación directa.***Oxidación húmeda convencional o no catalítica (WAO)***Método ZIMPRO*

Oxida materia orgánica soluble o en suspensión en agua utilizando oxígeno o aire como oxidante a 150°C - 320°C y 10-220 bar. Su origen está en la década de los treinta del siglo XX cuando F.J. Zimmermann fundó Zimpro Products (actualmente USFilter Zimpro) para explotar la tecnología Zimpro. Usos: acondicionamiento de lodos (Low Pressure Oxidation, LPO), regeneración de carbón activo (Wet Air Regeneration, WAR) y diversas aplicaciones para efluentes industriales.

Proceso VerTech

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

Oxidación húmeda catalítica (CWAO)*Proceso LOPROX (LOW PResure wet OXidation)*

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

Proceso Ciba-Geigy

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

Proceso NS-LC

Utiliza un catalizador monolítico de Pt-Pd/TiO₂-ZrO₂ y un sistema de flujo denominado "flujo gas-líquido segmentado" en el que gas y líquido se alternan en el contacto con el catalizador. Opera a 220°C y 40 bar. Las conversiones de la mayoría de los compuestos orgánicos superan el 99%.

Proceso Osaka Gas

Utiliza una mezcla de metales preciosos y de transición sobre TiO₂ o TiO₂-ZrO₂ en forma monolítica o en esferas. Se ha utilizado para efluentes de coqueñas y otros procesos de refinería que generan efluentes cianurados, así como lodos de depuradoras urbanas. Opera a 250°C y 70 bar permitiendo reducir la demanda química y el amoníaco a <10 ppm en un tiempo espacial de 24 min. Al catalizador se le supone una vida en actividad de ocho años.

3.1.4 Tendencias en el desarrollo de los métodos de oxidación avanzada

Aunque muchos de los procesos avanzados de oxidación que se indican en la Tabla 3.5 no han pasado aún del desarrollo en planta piloto, se dispone ya de tecnología aplicable esencialmente a efluentes industriales. La mayoría de los sistemas propuestos utilizan O_3/H_2O_2 o bien se trata de métodos basados en el uso de radiación ultravioleta. Su utilización, que aún es muy reducida, está condicionada por las restricciones impuestas por la administración a los vertidos industriales.

TABLA 3.5 *Algunos procesos comerciales de oxidación avanzada.*

Proceso Rayox

El un proceso de fotodesinfección y oxidación fotoquímica y basado en el sistema H_2O_2/UV que utiliza la energía de lámparas ultravioleta de media presión. Desarrollado por Calgon Oxidation Technologies (Pittsburgh), cuenta con unas 350 unidades en funcionamiento.

Proceso CAV-OX

Es un proceso desarrollado y patentado por Magnum Water Technology (California) para oxidar contaminantes orgánicos en agua mediante la utilización de las tecnologías de cavitación hidrodinámica (US), radiación ultravioleta (producida con lámparas de vapor mercurio) y peróxido de hidrógeno. Los oxidantes del proceso, esencialmente radicales hidroxilo e hidroperóxido, se producen por la acción simultánea de la cavitación y de la fotólisis directa del peróxido de hidrógeno.

Proceso Hydroxyl

Hydroxyl es una familia de tratamientos desarrollada por Hydroxyl Industrial Systems Inc., que ofrece diversas tecnologías de oxidación avanzada: Hydroxyl-UVP emplea radiación ultravioleta para disociar peróxido de hidrógeno, Hydroxyl-OZP utiliza el sistema O_3/H_2O_2 , Hydroxyl-UVO la fotólisis de ozono, Hydroxyl-FC está basado en el reactivo de Fenton y Hydroxyl-UVF es un sistema Foto-Fenton.

Proceso HiPOx

El proceso HiPOx, desarrollado por Applied Process Technologies (California), utiliza el sistema O_3/H_2O_2 para oxidar compuestos orgánicos en agua empleando oxígeno para generar ozono, con lo que consigue concentraciones de 8-10%, lo que mejora la transferencia de materia. La presión de operación es de unos 2 bar y el sistema está diseñado para evitar la formación de bromatos.

Proceso WPO

Desarrollado por IDE y el INSA (Francia), es un proceso derivado del método Fenton. Utiliza como oxidante peróxido de hidrógeno y como catalizador Fe(II) en un medio ácido. Opera a 90-130°C y 1-5 bar con eficacias de oxidación superiores al 95%. El catalizador se recupera mediante precipitación elevando el pH. Se han instalado varias unidades de demostración en Francia y España.

El grueso de las tecnologías avanzadas de oxidación se encuentra en la fase de desarrollo. A continuación se indican algunas de las líneas más importantes que marcan las investigaciones, en la mayoría de los casos aún abiertamente precomerciales:

<i>Desarrollo</i>	<i>Aplicabilidad</i>	<i>Referencias</i>
Degradación de contaminantes emergentes y contaminantes en trazas	Procesos de ozonización	Beltrán et al., 1994 Petrovic et al., 2003
Aplicaciones in-situ mediante inyección de oxidantes en aguas subterráneas y suelos	Fenton clásico	USEPA, 1998
Combinación de ultrasonidos y otras técnicas de oxidación	Técnicas de ultrasonidos.	Naffrechoux et al., 2000
Desarrollo de ánodos más estables y eficientes.	Oxidación anódica	Kraft et al., 2003
Desarrollo de catalizadores no concencionales	Ozonización catalítica	Cooper y Burch, 1999
Desarrollo de catalizadores para fotocátalisis solar	Procesos fotocatalíticos	Hermann et al., 2002
Diseño de fotoreactores capaces de aprovechar la radiación solar	Procesos fotocatalíticos	Bahnemann, 2004
Acoplamiento de tratamientos avanzados de oxidación con tratamientos biológicos	Todos los procesos	Martin et al., 2003

3.2 Membranas

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

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

Características de los procesos de separación con membranas

Permiten la separación de contaminantes que se encuentran disueltos o dispersos en forma coloidal

Eliminan contaminantes que se encuentran a baja concentración

Las operaciones se llevan a cabo a temperatura ambiente

Procesos sencillos y diseños compactos que ocupan poco espacio

Pueden combinarse con otros tratamientos

No eliminan realmente el contaminante, únicamente lo concentran en otra fase

Pueden darse el caso de incompatibilidades entre el contaminante y la membrana

Problemas de ensuciamiento de la membrana: necesidad de otras sustancias para llevar a cabo la limpieza, ajustes de pH, ciclos de parada para limpieza del equipo

Deficiente escalado: doble flujo-doble de equipos (equipos modulares)

Ruido generado por los equipos necesarios para conseguir altas presiones

3.2.1 Tipos de membranas

Las membranas se pueden fabricar con materiales poliméricos, cerámicos o metálicos. Atendiendo a su estructura física se pueden clasificar en:

Membranas microporosas

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

Los procesos de depuración de aguas que utilizan estas membranas, microfiltración y ultrafiltración, se basan en impedir por exclusión el paso a través de la membrana de aquellos contaminantes de mayor tamaño que el mayor diámetro de poro de la membrana, siendo parcialmente rechazadas aquellas sustancias cuyo tamaño está comprendido entre el mayor y el menor de los diámetros del poro. En este tipo de membranas la *fuerza impulsora* responsable del flujo de permeado a través de la membrana es una diferencia de presión.

Los *filtros profundos* actúan reteniendo en su interior, bien por adsorción en las paredes de los poros o por su captura en los estrechamientos de los canales de los poros, las sustancias contaminantes que se quieren excluir del agua. Son membranas isotrópicas y habitualmente se utilizan en microfiltración.

Los *filtros tipo tamiz* son membranas con una estrecha distribución de tamaños de poros. Capturan y acumulan en su superficie las sustancias contaminantes de mayor tamaño que los poros. Las sustancias de menor tamaño que pasan la membrana no son retenidas en su interior, sino que salen formando parte del permeado. Suelen ser membranas anisótropas y se utilizan en ultrafiltración.

Membranas densas

Estructuras sin poros donde el paso de las sustancias a través de la membrana sigue un modelo de solución-difusión, en el que los componentes de la solución se disuelven en la membrana y posteriormente se difunden a través de ella. La diferente solubilidad y difusividad de los componentes de la solución en la membrana permiten la separación de sustancia del tamaño de moléculas e iones. Debido a las fuertes presiones a las que tienen lugar estos procesos las membranas son de tipo anisótropo. La ósmosis inversa y la nanofiltración son procesos que utilizan este tipo de membranas.

Membranas cargadas eléctricamente

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

Membranas anisótropas

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

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

Debido a que la velocidad de paso de las sustancias a través de la membrana es inversamente proporcional a su espesor, las membranas deberán ser tan delgadas como sea posible. Mediante la fabricación de membranas anisótropas (asimétricas) es posible conseguir espesores de membranas inferiores a 20 μm , que son los espesores de las membranas convencionales (isótropas o simétricas). La mejora en los procesos de separación, debido a este tipo de membranas, ha hecho que sean las de elección en los procesos a escala industrial.

3.2.2 Configuraciones

Las membranas pueden fabricarse en forma de láminas planas, tubulares o del tipo denominado fibra hueca (*hollow fiber*).

Las fibras huecas son estructuras tubulares con 0.1-1.0 mm de diámetro externo y 50 μm de diámetro interno, dimensiones que son un orden de magnitud inferior a las denominadas membranas tubulares. La mayoría de ellas son de tipo anisótropo, donde la estructura responsable de la separación se dispone en la superficie externa o interna de la fibra.

Las fibras huecas se disponen en módulos compactos con mayor superficie filtrante que los módulos de láminas planas y de membranas tubulares, permitiendo separaciones más eficientes.

El desarrollo de materiales para la fabricación de membranas que permitan separaciones eficientes y su disposición en configuraciones o módulos de fácil instalación y sustitución que puedan agruparse para conseguir superficies filtrantes de centenas o millares de m^2 , ocupando volúmenes aceptables, han sido los hechos que han condicionada la utilización de membranas a escala industrial.

En la actualidad las configuraciones en las que se presentan las membranas se denominan:

- **Cartuchos de membranas**, donde las membranas, convenientemente plegadas, se enrollan alrededor del colector de permeado, empaquetándose en una carcasa de 25 cm de longitud y 6 cm de diámetro (Fig. 3.3) que se disponen en línea con el flujo que se desea tratar (alimentación), quedando los contaminantes retenidos en la membrana y generándose un efluente depurado (permeado). En estas disposiciones se consiguen desarrollos superficiales del orden de $0.3 m^2$. Los cartuchos de membranas son desechables.

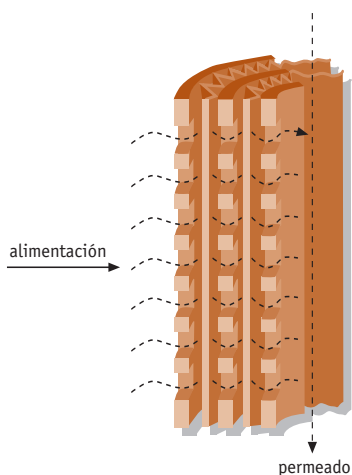


FIGURA 3.3

- **Módulos tipo placa-bastidor**, tiene una disposición semejante a los filtros-prensa. Las membranas se disponen en bastidores separados por placas. La alimentación, impulsada por una bomba, circula por los espacios placa-membrana, concentrándose en contaminantes conforme tiene lugar el flujo de permeado a través de las paredes de las membranas (Fig. 3.4).

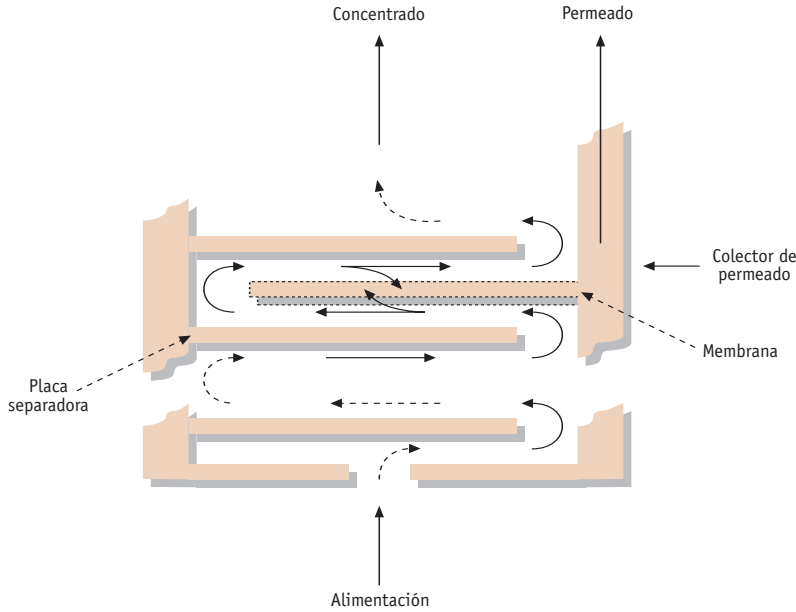


FIGURA 3.4 Esquema de un módulo tipo placa-bastidor.

- **Módulos de membranas tubulares**, constituidos por carcassas cilíndricas que contienen un número variable de membranas tubulares. La alimentación se bombea por el interior de las membranas, produciéndose un flujo lateral de permeado a través de las paredes. La carcasa tiene los dispositivos adecuados para recoger los flujos de permeado y concentrado. Las membranas tubulares están constituidas por un soporte poroso de papel o fibra de vidrio sobre el que se deposita la superficie filtrante. También se construyen en materiales cerámicos.

Los módulos tubulares suelen tener longitudes de 13 cm – 20 cm, con 4 – 6 membranas de 0.5 cm – 1 cm de diámetro, dispuestas en su interior. La velocidad de circulación de la alimentación por el interior de las membranas es de 2 m/s – 6 m/s, lo que se traduce en pérdidas de carga de 14 – 21 kPa por módulo. El consumo de energía de las plantas que utilizan este tipo de módulos es del orden de 0.8 – 2.5 kWh/100 L permeado.

- **Módulos de membranas enrolladas en espiral**, estructura compleja donde una membrana en forma de “bolsa plana”, con un separador interno de las paredes de la membrana, se enrolla en espiral alrededor del tubo colector de permeado, con el que se une por la parte abierta de la “bolsa”. Las paredes exteriores de la membrana, que forman las espirales, se encuentran separadas por estructuras huecas que permiten que la alimentación discorra a través de ellas y que el permeado fluya, lateralmente, a través de las paredes de las membranas. Estos módulos suelen tener 20 cm de

diámetro y 100 cm de largo con varias membranas enrolladas que proporcionan una superficie de membrana de 1 – 2 m² (Fig. 3.5).

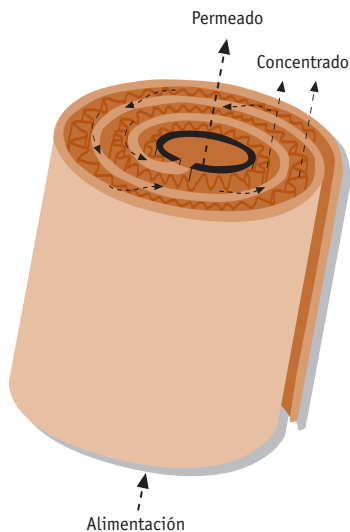


FIGURA 3.5 *Membrana enrollada en espiral.*

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

En la Tabla 3.6 se recogen algunas de las características más significativas de este tipo de disposiciones.

TABLA 3.6 *Características más significativas de las configuraciones de membranas.*

<i>parámetros</i>	<i>fibra hueca</i>	<i>fibras capilares</i>	<i>enrollado espiral</i>	<i>placa-marco</i>	<i>tubular</i>
costes producción (US\$/m ²)	5 – 20	10 - 50	5 - 100	50 - 200	50 - 200
control conc. polarización-ensuciamiento	Pobre	bueno	moderado	bueno	muy bueno
caída presión en zona de permeado	Alta	moderada	moderada	baja	Baja
prestaciones altas presiones trabajo	si	no	si	si	Marginal
materiales específicos membrana	si	si	no	no	no

3.2.3 Formas de operar

Filtración en línea

Las membranas se disponen en la línea de flujo del efluente que se desea tratar (alimentación), quedando las partículas contaminantes retenidas en el interior de las membranas y generándose una corriente depurada (permeado). Las membranas utilizadas son de tipo *filtro profundo*, dispuestas en cartuchos (Fig. 3.6).

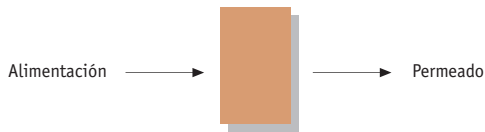


FIGURA 3.6 Esquema de la filtración en línea.

Filtración tangencial

El efluente que se desea tratar se hace circular tangencialmente a la membrana. Los contaminantes quedarán en la superficie de la membrana, siendo arrastrados por el flujo tangencial, evitándose el ensuciamiento de la membrana. Esta forma de operar genera a partir de la alimentación dos corrientes o flujos: *concentrado*, con una concentración de contaminantes mayor que en la alimentación, y *permeado*, con una concentración de contaminantes que hacen posible su vertido o reutilización. Las membranas utilizadas son de tipo *tamiz* o *densas* (Fig. 3.7).

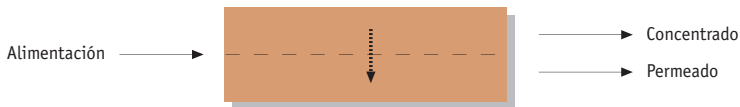


FIGURA 3.7 Filtración tangencial.

3.2.4 Factores que reducen las prestaciones de las membranas

El buen funcionamiento de una membrana se consigue cuando se mantiene el flujo de permeado (J_w) y el coeficiente de rechazo (R) dentro de las condiciones de diseño de la operación, o sea, sin grandes modificaciones en la diferencia de propiedad (presión, potencial eléctrico) que genera el flujo de permeado.

El **coeficiente de rechazo (R_i)**, de un componente i que se desea excluir del permeado, es una forma de estimar el grado de separación conseguido por la membrana. Se define como la diferencia respecto a la unidad de la razón entre las concentraciones del componente i en el permeado (c_{ip}) y en la alimentación (c_{if})

$$R_i = 1 - \frac{c_{ip}}{c_{if}}$$

El **flujo de permeado (J_w)** es el flujo de la solución que pasa la membrana, se expresa en

$$\frac{\text{volumen permeado}}{\text{unidad superficie membrana} \cdot \text{unidad tiempo}}$$

Polarización de la concentración

Tiene lugar en aquellos procesos que operan en la forma *filtración tangencial*, como es el caso de *ósmosis inversa* y *ultrafiltración*. En las condiciones de trabajo de estos procesos es difícil evitar que los componentes de la alimentación rechazados por la membrana no se acumulen en su superficie. El resultado es la creación de gradientes de concentración (*polarización de la concentración*) en el lado de la alimentación, que pueden disminuir la eficiencia de separación de la membrana y el flujo de permeado.

La figura 3.8 representa la situación en la que un componente i de la alimentación, que es rechazado por la membrana, se acumula en su superficie, creándose un gradiente de concentración localizado en una película de espesor δ , próximo a la membrana.

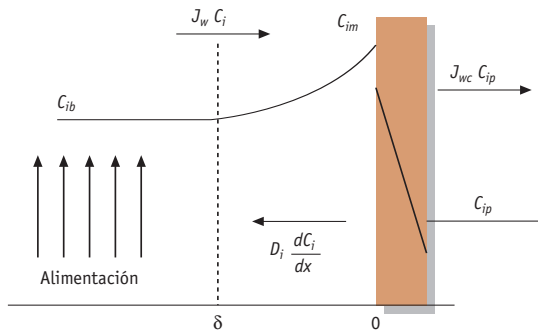


FIGURA 3.8 Creación de gradientes de concentración

El flujo difusivo de componente i ($D_i \cdot \frac{dc_i}{dx}$),

generado por el gradiente de concentración, se opone al flujo convectivo creado por la diferencia de presión transmembrana, comportándose como una resistencia adicional que contribuye a disminuir el flujo de permeado.

El balance de componente i en el volumen de espesor δ , cuando se llega a un estado estacionario, donde cesa la acumulación de componente i en la superficie de la membrana, daría el siguiente resultado

$$J_w c_i - J_w c_p + D_i \frac{dc_i}{dx} = 0$$

Resolviendo para

$$c_i = c_{ib} \rightarrow x = \delta$$

$$c_i = c_{im} \rightarrow x = 0$$

$$J_w = \frac{D_i}{\delta} \ln \frac{c_{im} - c_{ip}}{c_{im} - c_{ib}} \rightarrow J_w = \frac{D_i}{\delta} \ln \frac{c_{im}/c_{ib} - c_{ip}/c_{ib}}{1 - c_{ip}/c_{ib}}$$

Como se desprende de la expresión final de J_w , para unas condiciones de operación dadas: coeficiente de rechazo (R), condiciones fluidodinámicas (δ) y viscosidad, temperatura y naturaleza de la sustancias (factores estos últimos que condicionan D_i); el máximo flujo de permeado (J_w) se conseguirá cuando c_{im} alcance un valor máximo, que será el de la solubilidad de i en el gel de la película adyacente a la superficie de la membrana. En estas condiciones, un aumento de la diferencia de presión transmembrana no aumentaría el flujo de permeado (J_w), únicamente aumentaría el espesor de la película, pudiendo llegar a compactarla, lo que disminuiría aún más el flujo de permeado e incluso producir un deterioro irreversible en la membrana.

Una polarización de la concentración elevada aumentará la presión osmótica en el lado de la alimentación, lo que también contribuiría la disminución del flujo de permeado. Además, si la concentración c_{im} es elevada se favorecerá la difusión del componente i a través de la membrana, lo que significaría una disminución del coeficiente de rechazo.

Esta forma de mal funcionamiento de la membrana depende de las condiciones de operación y no del tiempo de utilización de la membrana. La manera más sencilla de evitar la polarización es aumentando la velocidad de paso de la alimentación, de tal forma que las turbulencias generadas arrastren a las sustancias depositadas en la superficie de la membrana

En la Tabla 3.7 se muestran los valores de los parámetros referentes a la polarización de la concentración de algunos procesos.

TABLA 3.7 *Valores de los parámetros en la polarización de la concentración de algunos procesos.*

proceso	$\frac{C_{ip}}{C_{id}}$	J_w (10^{-3} cm/s)	D_i (10^{-6} cm ² /s)	$\frac{J_w D_i}{\delta}$	$\frac{C_{im}}{C_{ib}}$
ósmosis inversa					
desalación de agua de mar	0.01	1.4	10	0.28	1.3
desalación de agua salobre	0.01	2.3	10	0.46	1.5
ultrafiltración					
separación de proteínas	0.01	1.4	0.5	5.6	70

C_{ip}/C_{ib} y C_{im}/C_{ib} son parámetros de operación que se denominan *módulo de polarización de la concentración* y *factor de enriquecimiento*, respectivamente. C_{im} , C_{ip} y C_{ib} , son las concentraciones del componente i en la superficie de la membrana, en el permeado y en el lado de la alimentación, respectivamente.

Ensuciamiento

El ensuciamiento de la membrana es debido a la presencia en la alimentación de sustancias que pueden interactuar con ella, adsorbiéndose y/o precipitando en su superficie o penetrando en su interior, en cuyo caso son adsorbidas en las paredes de los poros, reduciendo el diámetro de paso de estos. La consecuencia del ensuciamiento es una disminución del flujo de permeado, debido a una mayor resistencia de la membrana. Un aumento progresivo de la diferencia de presión transmembrana, con el fin de mantener el flujo de permeado, acelerará el proceso de ensuciamiento, pudiendo llegar a una situación irreversible de taponamiento de la membrana, lo que haría necesario su sustitución.

Esta forma de mal funcionamiento es dependiente del tiempo de trabajo de la membrana. La forma de corregirlo dependerá de las características del ensuciamiento. Así, en el caso de ensuciamiento en la superficie, un cambio en la dirección del flujo, bien en intervalos de tiempo definidos o en forma de pulsos, puede ser suficiente para eliminar el problema. En otras situaciones como ensuciamiento en el interior de la membrana o deposiciones persistentes en la superficie, será necesario en empleo de productos químicos de limpieza.

La mejor forma de retrasar los problemas de ensuciamiento es preverlos identificando las causas que lo producen. A veces esto es posible con pequeñas modificaciones en las formas de operar, como optimizar la diferencia de presión de trabajo para retrasar el taponamiento de los poros, operando a presiones menores que las de flujo de permado máximo pero suficientes para que la relación flujo de permeado-tiempo de utilización de la membrana sea ventajosa; determinar si los procesos de adsorción son pH dependientes, y si este el caso, optimizar el pH de trabajo; determinar el tipo de pretratamiento que podrían hacerse en la membrana para mejorar su comportamiento al ensuciamiento, etc.

También es posible mejorar el comportamiento al ensuciamiento actuando sobre la configuración de las membranas, se ha comprobado que las membranas del tipo fibras huecas, de pequeño diámetro, dispuestas con orientación vertical y baja densidad de empaquetamiento tienen un mejor comportamiento al ensuciamiento, o que en las membranas con mayor porosidad y mayor diámetro de poro se produce antes la reducción en el flujo de perneado.

Los aspectos comentados representan condicionantes serios en los procesos con membranas, debido al acortamiento del periodo de vida de las membranas y la discontinuidad que supone las paradas necesarias para llevar a cabo la limpieza o sustitución de las membranas, lo que se traduce en costes de operación .

3.2.5 Tecnologías de tratamiento de aguas residuales industriales y de proceso con membranas

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

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

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

a. Microfiltración (MF) y Ultrafiltración (UF)

En estas dos tecnologías las membranas actúan como tamices moleculares. La relación tamaño de sustancias contaminantes/distribución de tamaño de poros permite la exclusión de contaminantes en el permeado. Así, las sustancias mayores que el mayor tamaño de los poros serán totalmente rechazadas por la membrana, y las sustancias cuyo tamaño esté comprendido entre el mayor y menor tamaño de poros serán parcialmente rechazadas.

Aunque los procesos de ultrafiltración y microfiltración se basan en el mismo principio que la filtración clásica: separación mecánica de partículas mediante un tamiz, hay que resaltar que ésta solo es aplicable a suspensiones, mientras que en microfiltración y ultrafiltración, la exclusión de partículas por la membrana tiene lugar en el caso de dispersiones coloidales y soluciones.

El flujo de permeado (J_w) se estima a partir de la ecuación de Poiseulle.

$$J_w = \frac{\epsilon d^2}{32\mu L} \Delta p$$

Siendo Δp la diferencia de presión transmembrana, d el diámetro del poro, μ la viscosidad del filtrado, L la longitud del poro y ϵ la porosidad de la membrana.

Según la relación de diámetros medios de poros: MF (1 mm \leftrightarrow 10000 Å) 100 veces mayor que UF (100 Å) los caudales de filtrado por unidad de presión pueden tener una gran variación, lo que condicionará el uso industrial de estas tecnologías.

El transporte de las sustancias, i , a través de la membrana es debido al flujo convectivo (J_i) por el interior de los poros. La estimación de este flujo puede realizarse mediante la ecuación de Darcy.

$$J_i = Kc_i \frac{\Delta p}{\Delta x}$$

Siendo $\Delta p / \Delta x$ el gradiente de presión transmembrana, Δx , la anchura de la membrana, c_i , la concentración de sustancia i en el medio y K un coeficiente que tiene en cuenta las características de la membrana.

Microfiltración (MF)

La microfiltración utiliza valores de diferencia de presión transmembrana comprendidos en el intervalo 100 - 500 kPa, pudiendo separar tamaños de partículas dentro del

rango: 0.1 mm – 10 mm, de distinta naturaleza: sólidos suspendidos, partículas finas y algunos coloides.

Membranas

Se utilizan membranas microporosas del tipo *filtro profundo* dispuestas en cartuchos, que se instalan en línea y del tipo *tamiz*, que se disponen en diferentes configuraciones y que operan en la forma filtración tangencial. Para las aplicaciones industriales, las membranas de microfiltración se fabrican con polifluoruros de polivinilideno, poliamidas, poliolefinas y materiales cerámicos.

En la Tabla 3.8 se recogen las características de las operaciones que utilizan este tipo de membranas.

TABLA 3.8 *Características de las operaciones que utilizan membranas microporosas.*

<i>Microfiltración en línea</i>	<i>Microfiltración tangencial</i>
bajos costes de capital	Altos costes de capital
Altos costes de operación: las membranas deben reemplazarse después de cada proceso y disponerse para su gestión	Bajos costes de operación: las membranas pueden prolongar su vida de utilización mediante un programa adecuado de limpieza
Operaciones simples: no hay partes móviles	Operaciones complejas: se requieren ciclos de limpieza
De elección en el caso de efluentes con baja concentración de partículas: la sustitución de las membranas se incrementa con el aumento de la concentración de partículas en la alimentación	De elección en el caso de efluentes con alta concentración de partículas: costes relativamente independientes de la concentración de partículas en el efluente que se desea tratar
Aplicaciones representativas: <ul style="list-style-type: none"> · Esterilización por filtración · Clarificación y esterilización de cerveza 	Aplicaciones representativas: <ul style="list-style-type: none"> · Recuperación y reciclado de microorganismos en los reactores biológicos de membranas · Depuración de agua con dispersiones coloidales de aceites

Aplicaciones

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

Desde 1990 la microfiltración/ultrafiltración se está utilizando como sistema de eliminación de microorganismos en el tratamiento de aguas de consumo. En esta aplicación se emplean módulos de membranas de tipo fibra hueca.

En la Tabla 3.9 se muestran los volúmenes de filtrado por m² de membrana habituales de estas aplicaciones.

TABLA 3.9 *Volúmenes de filtrado por m² de membrana.*

<i>Procedencia</i>	<i>Volumen filtrado (m³/m²)</i>
agua de pozo	1000
agua de proceso i. electrónica	500
agua de consumo	200
vino	50
agua de proceso i. farmacéutica	50 - 10
jugos de frutas	2
sueros (7 % de proteína)	0.6

Otros campos donde se espera que esta tecnología tenga un importante desarrollo es en la industria de la *alimentación*, como sustituto de los filtros de arenas de diatomeas, o como tratamiento terciario en los procesos de tratamiento de aguas residuales. La aplicación de la microfiltración estará condicionada al desarrollo de sistemas de *filtración tangencial* que permitan una mayor duración de las membranas y el tratamiento de flujos de agua con una mayor concentración de contaminantes.

Ultrafiltración (UF)

La ultrafiltración utiliza diferencias de presión transmembrana de 100 - 800 kPa, con un intervalo de tamaño de poro de 10 Å - 1000 Å, pudiendo realizar separaciones de microsolutos como coloides y macromoléculas. La forma habitual de clasificar estas membranas es mediante el *peso molecular de corte (cut-off Mw)*, definido como el peso molecular de las proteínas, de tipo globular, que la membrana puede separar en un 90 %. El intervalo de pesos moleculares de corte de las membranas de ultrafiltración es de 10 kD - 900 kD.

A la hora de elegir la membrana más adecuada, además del peso molecular de corte, hay que tener en cuenta ciertas características físicas de las macromoléculas como linealidad y rigidez. Macromoléculas lineales y flexibles pueden atravesar membranas de peso molecular de corte muy inferior a su peso molecular. Así, cadenas lineales de dextrano de 100 kD de peso molecular medio, pueden atravesar membranas de peso molecular de corte inferior a 35 kD. El pH del medio es otro factor que también puede modificar el proceso de ultrafiltración. Los ácidos poliacrílicos, a valores de pH 5 y

superiores, se encuentran ionizados, formando estructuras rígidas que se repelen entre sí y que son fácilmente rechazados por membranas de ultrafiltración. Sin embargo, a valores de pH 3 o inferiores dejan de estar ionizados, adoptando una conformación más flexible que pueden atravesar la membrana y dificulta su proceso de separación.

Membranas

Las membranas más utilizadas son las anisótropas de tipo Loeb - Sourijan, donde una delgada capa de poros de pequeño diámetro se encuentra unida, sin discontinuidad, a otra capa más gruesa y microporosa.

Los materiales habitualmente empleados en la fabricación de este tipo de membranas son: poliacrilonitrilo, polímeros de polivinilcloruro/poliacrilonitrilo, polisulfonas, polivinilideno fluoruro, poliamidas aromáticas, acetato de celulosa y materiales cerámicos (óxidos de titanio, aluminio y silicio).

La duración media de las membranas de ultrafiltración es del orden de 2 – 3 años. Las membranas se suelen disponer en módulos de tipo placa-bastidor, tubulares, de membrana enrollada en espiral o de tipo fibra hueca. Los menores costes de los módulos membrana enrollada en espiral o de tipo fibra hueca han desplazado a las demás configuraciones. Sin embargo, en aplicaciones donde existen importantes problemas de ensuciamiento, los módulos tubulares, debido al mayor diámetro de las membranas, son los de elección, pudiendo en este caso compensar, su mayor coste y mayor consumo de energía, los costes de operación debido a la limpieza y reposición de membranas. Los módulos tipo placa-bastidor pueden ser una opción a los módulos tubulares, menos cara pero con mayores problemas de ensuciamiento.

Debido a que mediante la UF se separan partículas relativamente grandes: macromoléculas y coloides, con valores de coeficientes de difusión (D_i) pequeños, los valores de C_{im}/C_{ib} pueden estar comprendidos entre 20 – 50, lo que significa que puede llegarse a altos valores de polarización de la concentración, creándose un gel adyacente a la membrana que puede reducir en segundos el flujo de permeado de $1 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$, para el agua limpia, a $0.1 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ en el caso de una dispersión coloidal.

La eliminación de las sustancias que habitualmente ensucian las membranas de ultrafiltración: restos de dispersiones coloidales y materiales gelatinosos, se lleva a cabo mediante ciclos de limpieza con una frecuencia y duración que dependerá de la operación de separación que se esté llevando a cabo. Las etapas de un ciclo de limpieza estándar podrían ser: *i*) enjuagados de las membranas con agua caliente y alta velocidad de flujo, *ii*) lavado con ácido o base, dependiendo de la naturaleza de la

membrana *iii*) lavado del sistema con un detergente en caliente y *iv*) enjuagado del sistema con agua para eliminar los restos de detergente

Aplicaciones

Los costes de capital y de operación de *UF*, son todavía demasiado altos para que pueda aplicarse como única tecnología de tratamiento de grandes caudales de agua residual, pero si tiene ya un importante campo de aplicación, en combinación con otras tecnologías, como es el caso de los reactores biológicos de membrana o como pretratamiento en los procesos de *RO*.

Como única tecnología se utiliza en el tratamiento de efluentes de aguas residuales de 2.5 – 25 m³/día, sobre todo en aquellos casos como el tratamiento del agua caliente y recuperación de proteínas en la industria de la alimentación; recuperación de partículas de pintura del agua de los procesos de pintado de piezas industriales; recuperación de polímeros sintéticos en la industria textil; recuperación de aceites presentes en las aguas de proceso de la industria metalúrgica, etc.; donde se plantea el doble objetivo de recuperar un producto valioso y/o reutilizar el agua.

Los costes de capital y de operación, para este tipo de plantas, se estiman en 0.5 – 1.25 US\$/L/día y 0.75 – 1 US\$/L/día, respectivamente. En la Tabla 3.10 se muestra la distribución media porcentual de los costes de capital y de operación de un proceso de *UF*.

TABLA 3.10 *Distribución media porcentual de los costes de capital y de operación de un proceso de UF.*

Costes de capital	%
Bombas	30
Módulos de membranas	20
Estructuras	10
Tuberías y válvulas	20
Sistema de control	20
Total	100
Costes de operación	
Sustitución de membranas	30 -50
Limpieza	10 - 30
Energía	20 - 30
Mano de obra	15
Total	100

Según los objetivos que se pretendan, el ahorro debido al tratamiento de las aguas residuales por *UF* se puede estimar en:

- **reutilización de agua**, reducción del coste del consumo de agua de la red municipal de abastecimiento de 0.25 – 0.5 US\$/m³ de agua reutilizada.
- **tratamiento de agua caliente**, en aguas de estas características, donde la temperatura puede ser de hasta 50 °C, es posible el tratamiento por *UF* sin tener que enfriarla previamente. El ahorro puede ser de 1 US\$/m³ de agua reutilizada, ya que además del ahorro en energía, los menores problemas de ensuciamiento también reducirán los costes por reposición de membranas.
- **reducción de costes de tratamiento de efluentes industriales**, la reutilización del agua evita, en gran parte, el vertido de efluentes a la red pública de saneamiento y, en la misma medida, los costes de tratamiento relativos al cumplimiento de la normativa sobre límites de vertido. Tomando como base las industrias de alimentación y de automoción (pintado de carrocerías de coches) el ahorro se puede estimar en 0.25 – 2.5 US\$/m³ de agua reutilizada, respectivamente.
- **recuperación de productos**, la *UF* permite la recuperación de productos valiosos que pueden reciclarse en el proceso de producción. La influencia de esta aplicación en la economía del proceso, dependerá del valor y cantidad del producto recuperado.

La utilización de la tecnología de *UF* a mayor escala está condicionada por los altos costes de operación debido a los problemas de ensuciamiento de las membranas. El desarrollo de módulos de membranas tipo fibra hueca 2 – 3 mm de diámetro (capilares), que pudieran operar con caídas de presión de 520 – 700 kPa, con el objetivo de reducir los costes de energía y estabilizar los flujos de permeado, es una de las condiciones que ampliaría las posibilidades de aplicación de esta tecnología. En este sentido se están desarrollando membranas con materiales cerámicos.

b. Ósmosis inversa (*RO*)

El proceso de *RO* consiste en generar, mediante una membrana permeable al agua, una solución acuosa con bajo contenido en sal a partir de otra con alto contenido en sal. Es la tecnología utilizada para producir agua desalada a partir de agua de mar.

Igual que en *MF* y *UF*, la causa que genera la fuerza impulsora para lograr la separación de la sal es una diferencia de presión transmembrana. Sin embargo, en la *RO* el proceso de separación se debe a las diferentes solubilidad y difusividad en la membrana de los componentes de la solución acuosa. Los valores de operación de la diferencia de presión transmembrana y concentración de la solución son 7 – 70 bar y 200 – 30000 ppm, respectivamente.

Características del proceso

La ósmosis es el proceso que tiene lugar cuando una membrana, con permeabilidad selectiva al agua, separa dos soluciones salinas acuosas de distinta concentración, que se encuentran a la misma presión y temperatura. De forma natural el agua pasa (Fig. 3.9A) de la solución más diluida a la más concentrada a través de la membrana. El fenómeno cesa (Fig. 3.9B) cuando el aumento de presión hidrostática, en el lado de la membrana de la solución más concentrada, supone una resistencia suficiente para impedir el paso del agua proveniente de la solución diluida. La diferencia de presión entre las dos soluciones cuando se alcanza este estado de equilibrio se denomina diferencia de presión osmótica transmembrana ($\Delta\pi$). Si lo que se pretende es invertir el flujo de agua generado por la ósmosis (Fig. 3.9C), es necesario aplicar, en el lado de la solución concentrada, un presión que origine una diferencia de presión transmembrana (Δp) superior a la presión osmótica. De esta forma se logra que el flujo de agua sea en el sentido de la solución concentrada a la solución diluida (RO), obteniéndose agua desalada, a partir de soluciones acuosas salinas, de calidad suficiente para ser utilizada en el consumo humano o en otras aplicaciones.

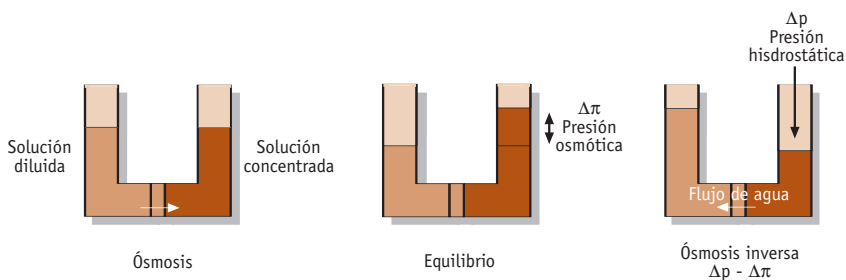


FIGURA 3.9 Ósmosis inversa.

El flujo agua (J_w) desalada es función de las propiedades selectivas de la membrana y de las causas que lo producen: diferencia de presión transmembrana (Dp) y diferencia de presión osmótica ($D\pi$) transmembrana, según una expresión de la forma

$$J_w = A (\Delta p - \Delta \pi)$$

El coeficiente de proporcionalidad A (constante de permeabilidad del agua) depende de: permeabilidad de la membrana $D_w K_w / \Delta l$ difusividad y coeficiente de reparto del agua en la membrana/anchura de la membrana, respectivamente), volumen molar del agua (v_w), concentración del agua en la solución concentrada (c_{ow}) y temperatura (T), según la expresión

$$A = \frac{D_w K_w C_{ow} V_w}{\Delta l R T}$$

Donde R es la constante de los gases perfectos.

Un conocimiento más profundo del mecanismo por el que tiene lugar la ósmosis inversa, que se saldría de los objetivos de este libro de divulgación, se puede conseguir consultando los libros generales de Termodinámica.

Aunque menor que J_w , también tendrá lugar un flujo de sal de la solución concentrada a la diluida, que se estimará según ecuaciones del tipo.

$$J_i = B (C_{if} - C_{ip})$$

Siendo $(c_{if}-c_{iw})$: diferencia de concentraciones de la sal en la solución concentrada (alimentación) y el permeado, la fuerza impulsora del flujo, y B el coeficiente de permeabilidad de la sal.

La diferencia de presión transmembrana (Dp), temperatura (T) y concentración salina de la alimentación (c_{if}) condicionan los parámetros más importantes del proceso: flujo de agua (J_w) y coeficiente de rechazo (R).

En términos generales y para una alimentación con una concentración de sal determinada, el incremento de la diferencia de presión transmembrana mantiene una relación lineal con el aumento de flujo de agua. El aumento de presión transmembrana también provoca un aumento del coeficiente de rechazo, aunque en este caso el incremento de R tiende a un valor asintótico, generalmente superior al 99 %.

El aumento de la concentración de la sal en la alimentación, a una T y Dp determinadas, provoca una disminución del flujo de agua, ya que aumenta la diferencia de presión osmótica transmembrana, disminuyendo la fuerza impulsora ($\Delta p - \Delta \pi$) que lo genera. En cuanto al coeficiente de rechazo, éste también disminuye debido al aumento de la fuerza impulsora ($c_{if}-c_{iw}$) que favorece el flujo transmembrana de la sal.

La temperatura guarda una relación más compleja con R y J_w . Su incremento provoca una disminución del coeficiente de rechazo y un aumento del flujo de agua, ya que tanto el coeficiente A como el B aumentan con ella.

Membranas

En RO se utilizan membranas densas, anisótropas, en configuraciones del tipo módulos enrollados en espiral, de 20 cm – 30 cm de diámetro y 100 - 150 cm de largo; que se disponen en número de 5 – 7 en el interior de carcasas de plástico reforzadas con fibra de vidrio. También se utilizan membranas del tipo fibra hueca, de 100 mm de diámetro, dispuestas en módulos que contienen 1000 unidades. La elección del tipo de membranas dependerá de las características del agua a tratar, ya que las configuraciones con membranas tipo fibra hueca presentan mayores problemas de ensuciamiento que las configuraciones tipo enrollamiento en espiral.

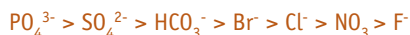
En la Tabla 3.11 se muestran los materiales y el tipo de membranas utilizadas en los procesos de ósmosis inversa.

TABLA 3.11 *Materiales y el tipo de membranas utilizadas en los procesos de ósmosis inversa.*

<i>Material</i>	<i>Tipo membrana</i>	<i>Coefficiente de rechazo (%)</i>	<i>Presiones de trabajo (bar)</i>	<i>Flujo agua tratada (L/m² · h)</i>
CA Acetato de celulosa (40 % de acetato)	Loeb-Sourirajan	95 -98	50 - 90	15 - 30
Poliamidas aromáticas	Loeb-Sourirajan	>99.5		0.5 – 1.34
NTR (nanofiltración) Polisulfonas/alcohol polivinílico	Loeb-Sourirajan	20 - 80	3.5 - 14	acceptables
NS100 Polietilamina/tolueno	composite	>99	100	8
FT-30/SW-30	composite	99.3 -99.5	55	
Fenilendiamina/cloruro de trimesolil		>99	15	11

Las prestaciones de las membranas utilizadas en RO, según Rautenbach y Albretch, se pueden resumir en los siguientes puntos:

Los iones multivalentes se retienen mejor que los monovalentes, siendo su clasificación de mayor a menor coeficiente de rechazo la que se muestra



Los gases disueltos como amoníaco, dióxido de carbono, dióxido de azufre, oxígeno, cloro y sulfuro de hidrógeno tienen una buena permeabilidad.

El rechazo de los ácidos y las bases débiles es mayor a valores de pH donde están en su forma ionizada.

El rechazo de las moléculas orgánicas neutras aumenta con el peso molecular, compuestos con pesos moleculares por encima de 100 D presentan valores altos del coeficiente de rechazo. La naturaleza del material de la membrana tiene una influencia importante en el valor de este parámetro.

Se han observado valores negativos del coeficiente de rechazo en solutos como el fenol y benceno en membranas de celulosa acetato.

Problemas específicos de ensuciamiento

Debido a los altos valores de rechazo de los procesos de *RO*, el ensuciamiento es la causa más importante del mal funcionamiento de las membranas. Las causas más frecuentes del ensuciamiento son debidas a *i)* depósitos en la superficie de la membrana de costras o escamas de carbonato cálcico, sulfato cálcico, silicatos complejos, sulfato de bario, sulfato de estroncio, fluoruro cálcico, etc., dependiendo de la composición de la alimentación y como consecuencia de que las concentraciones de sal en el concentrado puedan sobrepasar el producto de solubilidad de la sal; *ii)* sedimentos de partículas como coloides, productos de la corrosión del hierro de las conducciones, precipitados de hidróxido de hierro, algas, etc.; *iii)* bioensuciamiento debido al crecimiento de microorganismos en la superficie de la membrana, ya que algunos materiales de las membranas, como acetato de celulosa o poliamidas, pueden ser un sustrato utilizable por los microorganismos y *iv)* ensuciamiento debido a compuestos orgánicos como aceites o grasas presentes en las aguas residuales industriales.

La forma de limpieza de las membranas estará en función de las características del agua de alimentación, del tipo de membrana y de la naturaleza del ensuciamiento, como pauta general se puede proceder a alternar periodos de enjuagado de las membranas, haciendo circular las soluciones limpiadoras a alta velocidad por la superficie de las membranas, con periodos donde las membranas queden sumergidas en las soluciones limpiadoras.

Los agentes de limpieza habitualmente utilizados son *i)* ácidos clorhídrico, fosfórico o cítrico y agentes quelantes como EDTA, para eliminar las costras de precipitados salinos, y ácido oxálico para eliminar los sedimentos de hierro *ii)* álcalis combinados con surfactantes para eliminar microorganismos, sedimentos y compuestos orgánicos y *iii)* esterilización de las membranas con soluciones de cloro para eliminar microorganismos.

Las sucesivas limpiezas terminan por degradar las membranas. Dependiendo de la aplicación, el periodo de vida garantizado por el fabricante suele ser de 1 – 2 años. Con un buen programa de limpieza la vida de las membranas se puede prolongar hasta 3 años, siendo improbables periodos de vida de 5 años.

Aplicaciones

Los objetivos de las plantas de *RO* instaladas se distribuye de la siguiente forma: 50 % en desalinización de agua de mar y agua salobre; 40 % en la producción de agua ultrapura para las industrias electrónica, farmacéutica y de producción de energía; 10 % como sistemas de descontaminación de aguas urbanas e industriales.

Desalinización de aguas salobres

La salinidad de este tipo de aguas es de 2000 mg/L – 10000 mg/L. En su tratamiento se utilizan presiones de 14 bar – 21 bar para conseguir coeficientes de rechazo superiores al 90 % y obtener aguas con concentraciones salinas menores de 500 mg/L, que son los valores recomendados por WHO como condición de potabilidad.

Las plantas de tratamiento utilizan módulos de membranas enrolladas en espiral. Se estima que los costes de capital de este tipo de plantas son del orden de 0.25 \$US/L de agua tratada/día, siendo los costes de operación del mismo orden.

Desalinización de agua de mar

Dependiendo de la zona geográfica, la salinidad de este tipo de aguas es de 30000 mg/L - 40000 mg/L. Para conseguir condiciones de potabilidad se utilizan membranas de poliamida de tipo fibra hueca que permiten conseguir coeficientes de rechazo superiores al 99.3 % con presiones de trabajo de 50 bar – 70 bar.

Los costes de operación de este tipo de plantas de tratamiento se estiman en 1 – 1.25\$US/ L de agua tratada/día, lo que hace que este sistema de tratamiento no sea competitivo, frente a otros sistemas como los procesos de evaporación multietapa, si las necesidades de agua superan los 40000 m³ de agua tratada/día.

En la Tabla 3.12 se detallan los conceptos de los costes de operación en el caso de tratamiento de agua salobre y agua de mar.

TABLA 3.12 *Costes de operación en el caso de tratamiento de agua salobre y agua de mar.*

	<i>agua salobre</i>	<i>agua de mar</i>
energía (0.06\$US/kWh)	0.36	1.80
productos químicos	0.09	0.14
mano de obra	0.12	0.19
mantenimiento	0.05	0.22
sustitución membranas	0.10	0.90
amortización (12%/20 años)	0.48	1.75
total	1.20	5.00

Producción de agua ultrapura

La RO permite obtener a partir del agua de consumo (concentración de sólidos disueltos < 200 mg/L) agua de la calidad exigida en la industria electrónica. El

principal problema en este tipo de instalaciones es el bioensuciamiento de las membranas, por lo que es necesario la instalación de sistemas de esterilización mediante radiación UV. En la Tabla 3.13 se comparan las características exigidas al agua de consumo y al agua ultrapura.

TABLA 3.13 *Características exigidas al agua de consumo y al agua ultrapura*

	<i>agua ultrapura</i>	<i>agua de consumo</i>
resistividad (25°C megaohm · cm)	18.2	-
TOC (ppb)	<5	5000
partículas/L (laser < 0.1 mm)	<100	-
Bacterias/100 mL	<0.1	<30
Especies disueltas en ppb		
Silice	<3	3000
Boro	<1	40
Na+	<0.01	3000
K+	<0.02	2000
Cl-	<0.02	10000
Br-	<0.02	-
NO ₃ -	<0.02	-
SO ₄ ²⁻	<0.02	15000
iones totales	<0.1	<10000

Tratamiento de aguas residuales

Esta aplicación de la RO está limitada por los altos costes de operación debido a los problemas de ensuciamiento de las membranas.

En el caso de las aguas residuales industriales, la RO se utiliza en aquellas industrias donde es posible mejorar la economía del proceso mediante la recuperación de componentes valiosos que puedan volver a reciclarse en el proceso de producción: industrias de galvanoplastia y de pintura de estructuras metálicas, o donde la reutilización del agua tratada signifique una reducción importante del consumo de agua: industria textil.

En el caso de las aguas urbanas, la RO es un tratamiento que estaría indicado como tratamiento terciario, siendo posible obtener agua con una calidad que la hiciese apta para el consumo, con un coste de 0.5 – 0.75 \$US/m³. El principal problema para la consolidación de este tipo de tratamiento es la contestación social. Sin embargo, en zonas de Japon y California, donde existen limitaciones extremas de agua, se están utilizando plantas de RO para tratar el agua procedente del tratamiento biológico de las aguas domésticas, empleándose el agua tratada por RO para la recarga de acuíferos.

c. Nanofiltración (NF)

Las prestaciones de esta tecnología son intermedias entre la *UF* y *RO*. Utiliza membranas con valores de pesos moleculares de corte de 200 D – 1000 D y coeficientes de rechazo de cloruro sódico de 0.2 – 0.80 %. *NF* se aplica para el tratamiento de aguas con una concentración salina de 200 mg/L – 5000 mg/L con presiones de trabajo de 7 bar – 14 bar, de ahí que también se denomine ósmosis inversa de baja presión.

Se utiliza en el tratamiento de aguas de consumo en pequeñas comunidades. Eliminación de la dureza del agua y como pretratamiento para la obtención de agua ultrapura.

A la vista de las principales aplicaciones de *RO/NF*, resulta evidente que las calidades del agua obtenida son suficientes para poder ser reutilizadas en las condiciones más exigentes. Para que estos procesos sean competitivos y tengan una mayor presencia en el tratamiento de aguas urbanas e industriales, será necesario un mayor desarrollo del sector con el fin de fabricar membranas más baratas, que permitan menores presiones de trabajo y reduzcan los problemas de ensuciamiento. En los últimos 20 años, tomando como base de calculo 1 m² de membrana tipo enrollamiento espiral, se ha reducido el coste de 1 US \$ a 0.14 US\$, se ha multiplicado por dos el flujo de agua tratada y se ha reducido a la séptima parte la permeabilidad de la membrana a las sales disueltas. El mantenimiento del nivel desarrollo de los últimos años, como lo demuestra la aplicación de las membranas en nuevos procesos de separación: pervaporación, reactores de membranas, piezodialisis, aplicaciones médicas, etc.; junto con la aparición de nuevos materiales que permitan, además de la depuración del agua, la recuperación de sustancias valiosas, hacen prever unas buenas perspectivas de futuro para estos procesos.

d. Electrodialisis (ED)

Los procesos de separación basados en la electrodialisis utilizan membranas donde se han incorporado grupos con cargas eléctricas, con el fin restringir el paso de los iones presentes en una solución acuosa. En estos procesos la “fuerza impulsora” responsable del flujo de los iones, a través de la membrana, es una diferencia de potencial eléctrico.

Un equipo de electrodialisis está formado por un conjunto de membranas aniónicas y cationes, dispuestas en forma alterna y separadas por espaciadores o placas, en una configuración semejante a los filtros prensa (configuración de placas y bastidores). Los espaciadores provocan turbulencias que evitan las deposiciones de materiales en la superficie de las membranas y homogeneizan la concentración. En la figura 3.10 se muestra un esquema de esta disposición.

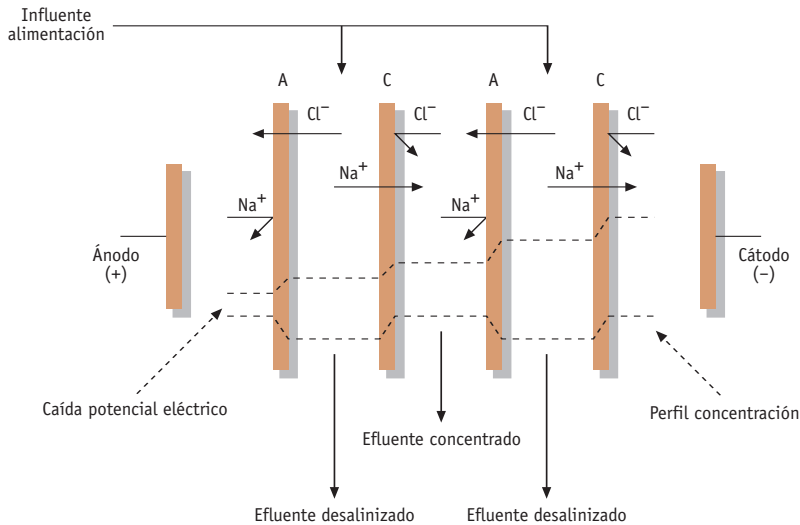


FIGURA 3.10 *Equipo de electrodiálisis.*

El agua que se desea tratar (alimentación) se hace fluir en dirección longitudinal a las membranas, y el campo eléctrico creado por la diferencia de potencial provoca un flujo transversal de los iones positivos hacia el cátodo y de los iones negativos hacia el ánodo. Las membranas aniónicas (A), que se encuentran cargadas positivamente, permiten el paso de los iones negativos e impiden el de los positivos, de forma semejante las membranas catiónicas (C), que se encuentran cargadas negativamente, permiten únicamente el paso de los iones positivos. El número de celdas (parejas de membranas aniónicas y cationicas) que se disponen en los equipos de electrodiálisis es variable y generalmente superior a 100.

De esta forma, y debido a la alternancia de membranas catiónicas y aniónicas, el influente acuoso que se desea tratar (alimentación) se separa en dos efluentes, uno de ellos con una alta concentración de sal (concentrado) y el otro desalinizado.

La caída de potencial en cada celda es de 1 – 2 V y los valores de la densidad de corriente del orden de 40 mA/cm². Para un equipo estandar de 200 celdas, con 1 m² de superficie de membrana, la diferencia de potencial es de 200 – 400 V y la intensidad de corriente de 400 A.

La electrodiálisis necesita energía eléctrica continua, luego la economía del proceso se basa en optimizar la energía eléctrica consumida en la separación del concentrado y el efluente desalinizado.

La relación entre las necesidades de separación: diferencia de concentración molar entre la alimentación y el efluente desalinizado (D_c), se relaciona con la intensidad de la corriente que circula por el sistema, según la ecu. E1

ecu. E1

$$I = z \cdot \Delta c \cdot F \cdot Q$$

Siendo I la intensidad de la corriente eléctrica, z la valencia de la sal, F la carga eléctrica de un mol de electrones (faraday » 96500 culombios) y Q el caudal de alimentación.

El consumo de energía eléctrica (E) se relaciona con I según la ecu. E2

ecu. E2

$$E = I^2 R = I \cdot R \cdot z \cdot \Delta c \cdot Q \cdot F = V \cdot z \cdot \Delta c \cdot Q \cdot F$$

Siendo R la resistencia del sistema al paso de la corriente eléctrica y V la diferencia de potencial de trabajo.

Se estima que los consumos teóricos de energía, en el caso de electrodiálisis de aguas de 200 – 40000 mg/L y coeficientes de rechazo de 80% - 95 %, son del orden de 1 - 13 kWh/1m³ de agua desalinizada.

Membranas

Existe una gran variedad de membranas, desarrolladas por cada casa comercial para las aplicaciones específicas que se solicitan. Se clasifican en homogéneas y heterogéneas, atendiendo al hecho de que los grupos cargados eléctricamente estén homogéneamente distribuidos en la matriz de la membrana o en lugares determinados. Ambos tipos de membranas pueden presentar problemas de mal funcionamiento debido al hinchamiento por absorción de agua de los grupos polares. Las membranas homogéneas se fabrican a partir de polímeros de estireno/divinilbenceno o polímeros de perfluorocarbono. Las membranas heterogéneas se fabrican a partir de polipropileno o policloruro de vinilo.

Causas de mal funcionamiento: polarización de la concentración

En las condiciones de trabajo, la concentración de los iones en los espacios entre membranas no es homogénea, produciéndose una disminución de la concentración de iones en las proximidades de la membrana, lo que da lugar a una polarización de la concentración, tal como se indica en la figura 3.11, para el caso de una membrana catiónica.

Como consecuencia de la polarización de la concentración, en las proximidades de la membrana la diferencia de concentración, $(c_1^+ - c_m^+)$ (Fig. E2), es mayor que la diferencia de concentración de operación $\Delta c = (c_c^+ - c^+)$, lo que significa una mayor caída de potencial en la membrana y por tanto un mayor consumo de energía (E), que puede llegar a ser de 5 a 10 veces mayor que el estimado por la Ecu. E2

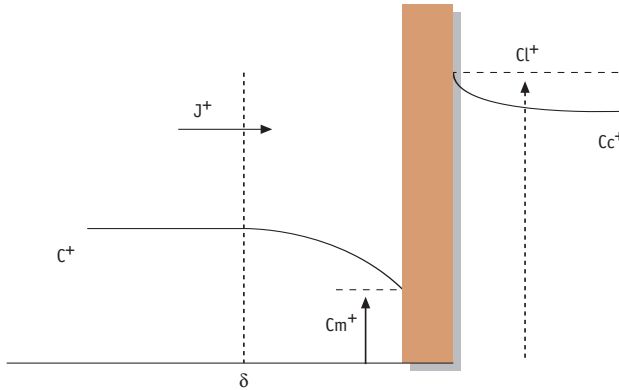


FIGURA 3.11 Polarización de la concentración en una membrana catiónica.

Además, debido al perfil de concentración, el flujo de iones positivos (J^+) tendrá dos sumandos: el difusivo y el debido al transporte electrolítico, Ecu. E3

Ecu. E3

$$J^+ = D^+ \frac{(c^+ - c_m^+)}{\delta} + \frac{I}{F} t^+$$

Donde D^+ es la difusividad de los cationes, $(c^+ - c_m^+)$ la diferencia de concentración de los cationes en la alimentación y en las proximidades de la membrana, δ , la anchura de la película próxima a la membrana donde tiene lugar la variación de la concentración de cationes y t^+ , el número de transporte de los cationes o proporción de cationes en el flujo total de cargas.

Así mismo el flujo de cationes en la membrana se puede aproximar a I/F , ya que al ser una membrana catiónica, la totalidad de la corriente electrolítica se deberá a los iones positivos.

En estado estacionario y combinando las dos ecuaciones

$$I = \frac{F}{(1-t^+)} \frac{D^+}{\delta} (c^+ - c_m^-) \xrightarrow{c_o^- \rightarrow 0} I_{\text{lim}} = \frac{D^+ F c^+}{\delta (1-t^+)}$$

La corriente límite I_{lim} será la que se alcanza cuando la concentración en las proximidades de la membrana se hace cero. Su valor deberá ser determinado experimentalmente.

El exceso de corriente sobre el valor límite no se empleará en la operación de separación, sino en otros procesos como el transporte de aniones a través de la membrana catiónica o la disociación de moléculas de agua.

La forma de evitar la polarización de la concentración y por tanto minimizar tanto el problema de la intensidad límite de corriente como el de un mayor consumo de energía, es mediante separadores con diseños específicos para provocar turbulencias que homogenicen las concentraciones de los flujos que discurren a lo largo de las membranas.

Otras causas de mal funcionamiento pueden ser *i)* cierta permeabilidad de la membrana a los iones que tienen su misma carga *ii)* transporte de agua a través de la membrana debido a la solvatación de los iones o a procesos osmóticos *iii)* problemas de ensuciamiento.

Aplicaciones

Las aplicaciones más importantes de la electrodiálisis son la desalinización de las aguas salobres y la producción de salmueras, con una incipiente presencia en la industria de la alimentación y en el tratamiento de agua industriales.

Desalinización de aguas salobres

Es la tecnología de elección, frente a *RO*, en el caso de soluciones acuosas de 500 mg/L – 2000 mg/L de sal, ya que los costes de operación son menores. El consumo de energía es directamente proporcional a la concentración salina de la alimentación, variando de 1 kWh/m³ para influentes de 1000 mg/L de sal a 10 kWh/m³ – 15 kWh/m³ en el caso de influentes con concentraciones de sal de 5000 mg/L.

Producción de sal de mesa a partir de agua de mar

Esta forma de producir sal común se realiza sólo en Japón, el proceso no es competitivo con los procesos tradicionales de obtención de sal común, estando su economía fuertemente subvencionada por el gobierno.

Otras aplicaciones industriales

Aunque con un mercado pequeño, los procesos de electrodiálisis se utilizan en el tratamiento de la dureza del agua, el desalado del suero de quesos, recuperación de ácido tánico de los vinos y recuperación de ácido cítrico de los jugos de frutas. En el tratamiento de las aguas industriales, la electrodiálisis se emplea en la recuperación de ácidos de los baños electrolíticos y en la eliminación de metales pesados de las aguas de los procesos galvanoplástica.

Producción de agua ultrapura

La baja conductividad de las soluciones salinas de concentraciones inferiores a 10 mg/L hace que éste sea el límite de de la electrodiálisis en la producción de agua desalinizada. Para conseguir agua ultrapura se disponen partículas de resina de intercambio iónico en el espacio intermembrana de la solución diluida. Las partículas de resina concentran los iones, reduciéndose la resistencia eléctrica de la celda, lo que permite desalinizar el agua hasta calidades de agua ultrapura. El proceso se denomina Electrodesionización y el agua ultrapura obtenida se utiliza en la industria farmacéutica y electrónica.

3.2.6 Reactores biológicos de membranas (MBR)

Los sistemas de tratamiento denominados MBR son consecuencia del desarrollo alcanzado en la tecnología de fabricación y en las aplicaciones de las membranas en los últimos 30 años.

Un MBR es un sistema biológico de tratamiento de agua residual, donde la membrana es el límite físico que separa la zona donde se produce la degradación biológica de los contaminantes y la zona del agua tratada, libre de contaminantes y microorganismos.

Las membranas puede estar dispuesta en el interior del reactor biológico (configuraciones con membranas sumergidas o integradas), en cuyo caso el efluente del reactor es el agua depurada (Fig 3.12), o en su exterior (configuraciones con membranas externas o con recirculación), en cuyo caso el efluente del reactor (mezcla reaccionante) se hace circular hasta una unidad de microfiltración/ultrafiltración con el fin de separar el agua depurada del concentrado (Fig. 3.13), recirculando éste al reactor. Los diseños con membranas sumergidas, al no tener que recircular grandes volúmenes de agua, consumen menos energía que los diseños con recirculación, sin embargo estos son menos complejos de funcionamiento y pueden presentar ventajas en el tratamiento de aguas residuales a alta temperatura, altos valores de pH, alta carga orgánica y alta toxicidad.

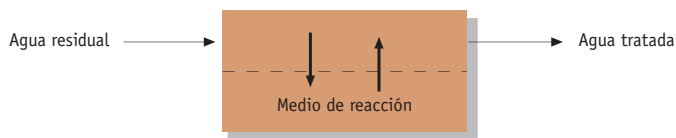


FIGURA 3.12 Membrana dispuesta en el interior del reactor biológico.

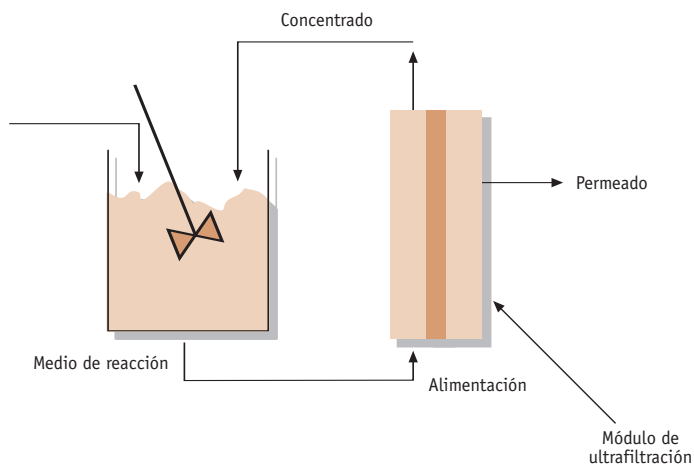


FIGURA 3.13 Unidad de ultrafiltración.

Los MBR se utilizan en el tratamiento de aguas residuales industriales, urbanas y municipales con características especiales. Estos reactores pueden proporcionar un agua de calidad suficiente para cumplir los límites de vertido o bien ser apta para un tratamiento posterior que permita su reutilización. En la Tabla 3.14 se indican el grado de utilización de MBR en el tratamiento de aguas residuales industriales en EEUU.

TABLA 3.14 Características de la aplicación de MBR en EEUU.

origen del agua residual	nº de plantas	capacidad de tratamiento (m3/día)
Industrias de alimentación y bebidas	10	170 – 18, 925
Plantas químicas	7	19 - 500
Industrias de automoción	5	114 – 8, 706
Fabricación de fibra de vidrio	2	80 – 871
Industria metalúrgica	1	227
Industrias de alimentos percederos	1	908
Lixiviados de vertederos controlados	1	114
Industria electrónica	1	1
Industria farmacéutica	1	72
otras	10	19 – 3, 785
Total	39	

Respecto de los sistemas biológicos aerobios tradicionales, los MBR actúan con concentraciones mayores de microorganismos: 10 g/L – 20 g/l frente a los 3 g/l de los sistemas convencionales, y tiempos de retención de sólidos mayores (edad de los fangos). Como consecuencia la producción de fangos es menor y permiten el crecimiento de una mayor diversidad de microorganismos, ampliándose las posibilidades de degradación de la materia orgánica compleja y refractaria. Además de necesitar: menos terreno para la instalación de la planta de tratamiento, hecho importante en el caso de instalaciones en terreno urbano; menor tiempo de puesta en marcha del proceso; y ser más eficientes en el caso de tratamiento de aguas residuales industriales.

En la Tabla 3.15 se dan las características de los diseños comerciales de reactores MBR con membranas integradas.

TABLA 3.15 *Características de los diseños comerciales de reactores MBR con membranas integradas.*

	<i>Zenon</i>	<i>USFilter</i>	<i>Kubota</i>	<i>Mitsubishi-Rayon</i>
Tipo membrana	Fibra hueca	Fibra hueca	Láminas planas	Fibra hueca
Disposición membranas	vertical	vertical	vertical	horizontal
Tamaño poro (mm)	0.04	0.1	0.4	0.1/0.4
Material membrana	Registrado por la empresa	PVDF	Polietileno	polietileno
Superficie módulos (m ²)	31.6	9.3	0.8	105
Método limpieza	Cambio de flujo pulsante	Cambio de flujo	Cambio de flujo	Cambio de flujo
Frecuencia lavado (min/min)	0.5/15-1/15	1/15	1/60	2/12
Método recuperación membrana	Lavado con productos químicos	Lavado con productos químicos	En el propio sistema con cloro, mediante un flujo contrario al de operación	En el propio sistema con cloro, mediante un flujo contrario al de operación
Frecuencia procedimientos recuperación	±3 meses	±2 meses	±6 meses	±3 meses
Forma de llevar a cabo recuperación	Ex situ/in situ	Ex situ	In situ	In situ

Los principales inconvenientes de los MBR son la formación de espumas, el ensuciamiento de las membranas y la necesidad de altas velocidades de transferencia de oxígeno, hechos todos ellos relacionados con las altas concentraciones de microorganismos de estos reactores. Sin embargo, hay que considerar el poco tiempo

de rodaje, principios de los 90, de estos reactores y el volumen de investigación que generan, alrededor de 300 artículos científicos durante el periodo 1998 – 2004, relacionados con aspectos como: desarrollos de modelos de ensuciamiento de membranas y métodos más efectivos de limpieza; nuevos procesos de pretratamiento de las membranas para evitar el ensuciamiento; mejora de la estabilidad química y mecánica de las membranas; reducción de los costes de mantenimiento y sustitución de las membranas; optimización de las necesidades de energía y mano de obra y mejora de los procesos de escalado. Aunque el número de MBR utilizados en el tratamiento de aguas urbanas sea superior al de los utilizados para el tratamiento de aguas residuales industriales, la transferencia tecnológica de los aspectos que en este momento son tema de investigación, propiciarán un importante desarrollo de los MBR como sistemas de tratamiento o pretratamiento que permitan la reutilización de las aguas residuales industriales.

En la Tabla 3.16 se muestra la distribución geográfica de las diferentes tecnologías MBR.

TABLA 3.16 *Distribución geográfica de las diferentes tecnologías MBR.*

	<i>En el mundo aguas urbanas/ aguas industriales</i>	<i>USA</i>	<i>Canada</i>	<i>Méjico</i>
Zenon	331 (104 + 127)	155 (132 + 23)	31 (23 + 8)	6 (1 + 5)
USFilter	16 (15 + 1)	13 (13 + 0)	0	0
Kubota	1538 (1138 + 400)	51 (48 + 3)	0	0
Mitshubishi-Rayon	374 (170 + 204)	2 (2 + 0)	0	0
Total	2259 (1527 + 204)	221 (195 + 26)	31 (23 + 8)	6 (1 + 5)

CAPÍTULO 4

Estado actual: actores del sector

- 4.1 Proyectos de I+D (PÁG. 97)
 - 4.1.1 Plan Nacional (PÁG. 97)
 - 4.1.2 Proyectos Europeos (PÁG. 98)
- 4.2 Publicaciones científicas (PÁG. 101)
- 4.3 Patentes españolas (PÁG. 108)

La identificación de los “actores” más relevantes del panorama español, participantes en el desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales de origen industrial, se ha obtenido a partir de la búsqueda de las actividades realizadas en dicho campo de investigación. Para ello se han analizado las publicaciones científicas, los proyectos de I+D y las patentes.

Dicho análisis permite identificar a los investigadores, las instituciones a las que pertenecen, la relación entre los distintos grupos de investigación, así como las tendencias tanto en investigación como en el desarrollo de nuevas tecnologías, en resumen, permite evaluar el potencial científico-tecnológico del sector.

Como punto de partida se han utilizado las bases de datos existentes con información sobre publicaciones y patentes, para las que se han diseñado estrategias de búsqueda adecuadas a sus contenidos.

Los artículos científicos publicados durante los años 2004 y 2005, y en los dos primeros meses de 2006 han sido identificados a través de las bases de datos ISI WEB OF KNOWLEDGE y SCIENCE DIRECT.

Las patentes españolas de los dos últimos años, con los inventores y las instituciones solicitantes, se han obtenido en la base de datos de la Oficina Española de Patentes y marcas.

Los proyectos europeos han sido localizados de la base de datos CORDIS de la Unión Europea.

Finalmente, los proyectos de I+D del Plan Nacional, actualmente vigentes, se obtuvieron de la base de datos del Ministerio de Educación y Ciencia.

4.1 Proyectos de I+D

4.1.1 Plan Nacional

En la actualidad están vigentes 63 proyectos subvencionados por el Plan Nacional de I+D. Estos proyectos abarcan desde distintas perspectivas (ANEXO 1) la investigación en el tratamiento de aguas residuales industriales. Hay que destacar que el número de proyectos subvencionados ha ido aumentando progresivamente en los últimos dos años como reflejo de la importancia que ha adquirido el tratamiento y la reutilización de las aguas residuales.

Estos proyectos se desarrollan en 34 universidades y organismos públicos de investigación (OPI'S), siendo los más activos las universidades de Barcelona, Politécnica de Cataluña, Autónoma de Barcelona, Autónoma de Madrid y Santiago de Compostela (Fig. 4.1).

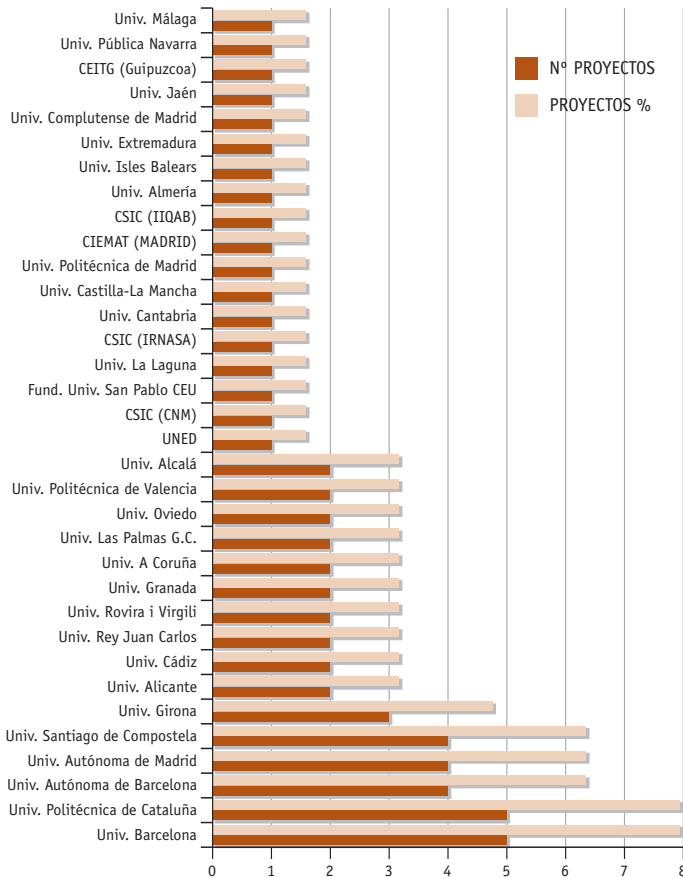


FIGURA 4.1 *Universidades y OPI'S que desarrollan proyectos de investigación del Plan Nacional de I+D en tratamientos de aguas residuales.*

Por comunidades autónomas, destaca una mayor actividad investigadora Cataluña y Madrid, seguidos por Andalucía y Galicia (Fig. 4.2), siendo los organismos más activos las universidades de Barcelona, Politécnica de Cataluña, Autónoma de Barcelona, Girona y Rovira i Virgili en Cataluña y las universidades Autónoma de Madrid, Rey Juan Carlos y Alcalá en la Comunidad de Madrid.

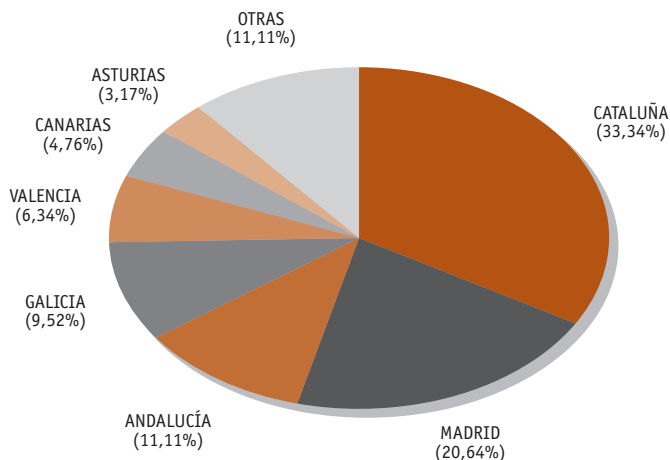


FIGURA 4.2 *Distribución de proyectos de investigación por comunidades autónomas.*

4.1.2 Proyectos Europeos

Se han identificado 10 proyectos europeos vigentes sobre tratamientos de aguas residuales industriales con subvenciones que oscilan entre los 500.000 € y lo 3.000.000 € (Tabla 4.1).

El país más activo en el sector analizado es Alemania que lidera un total de 5 proyectos, seguido por el Reino Unido con 2 (Fig.4.3).

En España, el Departamento de Química Ambiental del Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales de Barcelona (CSIC) lidera el proyecto EMCO con una subvención de 1.200.000 €.

El proyecto EMCO tiene como objetivo el tratamiento de aguas residuales mediante tecnologías emergentes como reactores biológicos de membrana, ultrafiltración, ósmosis inversa y nanofiltración, sobre todo enfocadas a la eliminación de los denominados contaminantes “nuevos” o “emergentes” (medicamentos, surfactantes, tintes textiles, etc.).

TABLA 4.1 *Proyectos Europeos para la investigación en tratamientos de aguas residuales de origen industrial.*

<i>Referencia</i>	<i>Acónimo</i>	<i>Título</i>	<i>Organización (coordinadora)</i>	<i>Financiación</i>	<i>Duración</i>
505169	Aquabase	Organic micropollutants in the aquatic environment- Interdisciplinary concepts for assessment and removal	Alemania	1.330.000 €	Junio 2004- Abril 2008
505561	Biomercury	Worldwide remediation or mercury hazards through biotechnology	Alemania	468.000 €	Marzo 2004- Marzo 2007
509188	Emco	Reduction of environmental risks, posed by emerging contaminants, through advanced treatment of municipal and industrial wastes	España	1.200.000 €	Julio 2004- Julio 2007
509167	Intreat	Integrated treatment of industrial wastes towards prevention of regional water resources contamination	Grecia	1.000.000 €	Julio 2004- Agosto 2007
508144	Iwapil	Innovative wastewater treatment applications for isolated locations	Alemania	510.066 €	Aceptado
509159	Medindus	Advanced technologies for treatment of industrial and coastal waters of the mediterranean region 1	Reino Unido	941.995 €	Septiembre 2004- Octubre 2007
18309	Reclaim Water	Water reclamation technologies for safe artificial groundwater recharge	Alemania	3.000.000 €	Desde Septiembre de 2005
16757	Turbowash	Construction and demolition waste washing system with increased mobility through rapid coagulation of turbid water	Reino Unido	716.782 €	Desde Julio de 2005
507981	Wapsience Alemania	Wastewater treatment plant improvement by smart sensors and computational	Alemania	754.200 €	Aceptado
18379	Wsstp	Water supply and sanitation technology platform	Holanda	670.000 €	Desde Octubre de 2005



FIGURA 4.3 Distribución de los proyectos europeos por países coordinadores.

4.2 Publicaciones científicas

Durante los años 2004 y 2005, y los dos primeros meses del 2006 los investigadores españoles en tratamientos de aguas residuales industriales han publicado un total de 124 artículos científicos en revistas internacionales (incluidas en el Citation Index).

Los organismos con mayor número de artículos publicados (Fig. 4.4) son las universidades de Barcelona, Santiago de Compostela, Politécnica de Cataluña, Extremadura y Almería, y el Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales de Barcelona (CSIC).

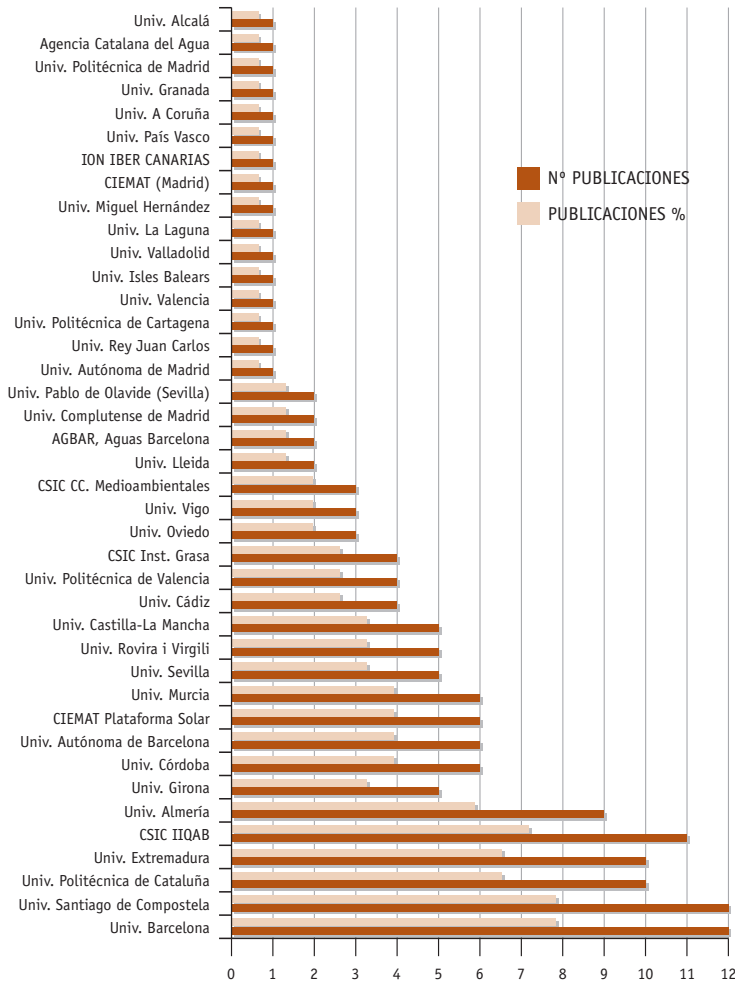


FIGURA 4.4 Distribución de las publicaciones científicas por organismos de investigación.

Por comunidades autónomas, el mayor número de publicaciones científicas corresponde a organismos de investigación de Cataluña, Andalucía y Galicia (Fig. 4.5).

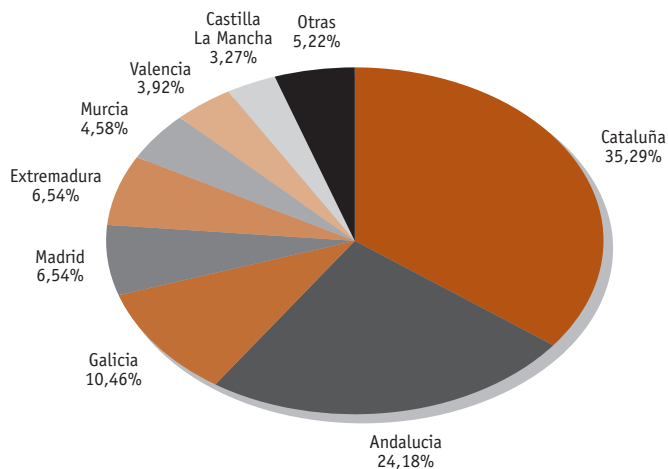


FIGURA 4.5 *Distribución de las publicaciones científicas por comunidades autónomas.*

Según las líneas científicas abordadas, las publicaciones se han dividido en cuatro grupos: tratamientos convencionales, tratamientos emergentes, determinación y cuantificación analítica de contaminantes y otros (Fig. 4.6), correspondiendo a este último grupo, fundamentalmente, aquellos artículos que analizan los impactos socioeconómicos del tratamiento de aguas residuales. Como se puede observar en los últimos años es superior el número de trabajos publicados sobre tecnologías emergentes (40,50%) que sobre tecnologías convencionales (28,10%).

Las publicaciones correspondientes a tecnologías convencionales (Fig. 4.7) tratan principalmente sobre procesos biológicos anaerobios (44,12%) mientras que las de procesos biológicos aerobios son muy escasas (8,82%).

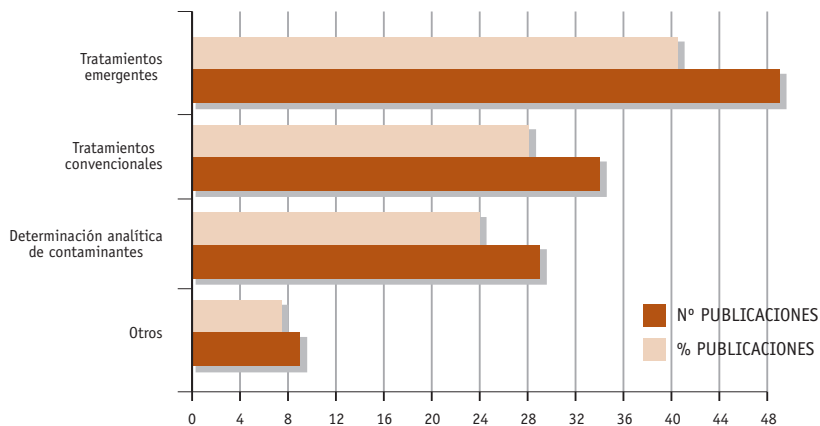


FIGURA 4.6 *Distribución de las publicaciones científicas en función de su objetivo.*

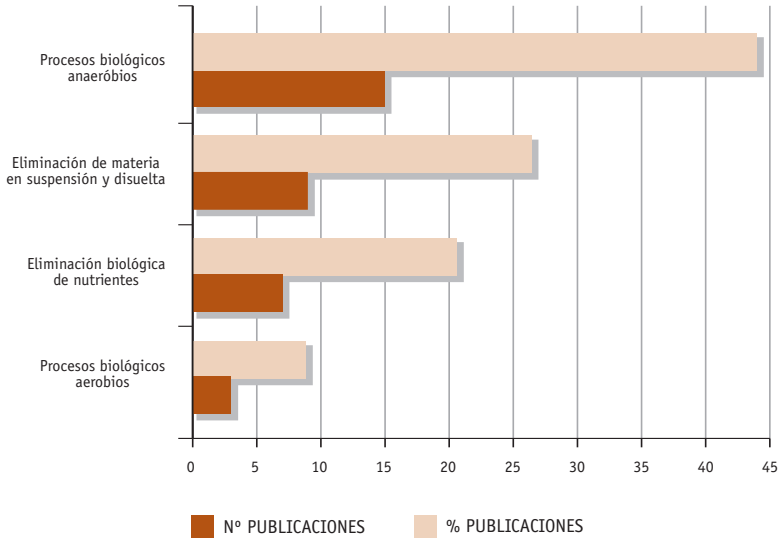


FIGURA 4.7 *Distribución de las publicaciones sobre tecnologías convencionales.*

En cuanto a la distribución de las publicaciones sobre tecnologías avanzadas (Fig. 4.8), se puede observar como la gran mayoría de ellas abordan las técnicas de oxidación avanzada (73,47%).

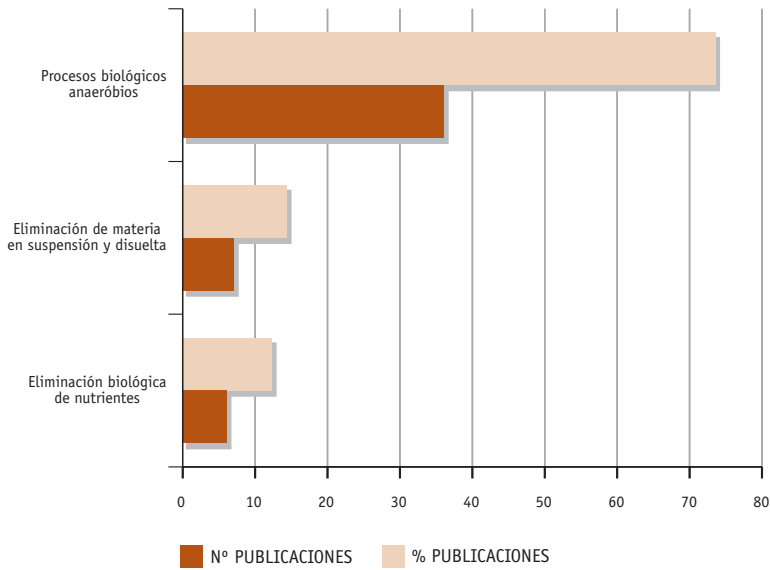


FIGURA 4.8 *Distribución de las publicaciones sobre tecnologías avanzadas.*

Los artículos científicos sobre procesos avanzados de oxidación (Fig. 4.9) muestran que la investigación en este tipo de procesos se centra principalmente en las siguientes técnicas: Foto-fenton (29,41%), oxidación electroquímica (20,59%), fotocatalisis heterogénea (20,59%) y oxidación anódica (11,76%).

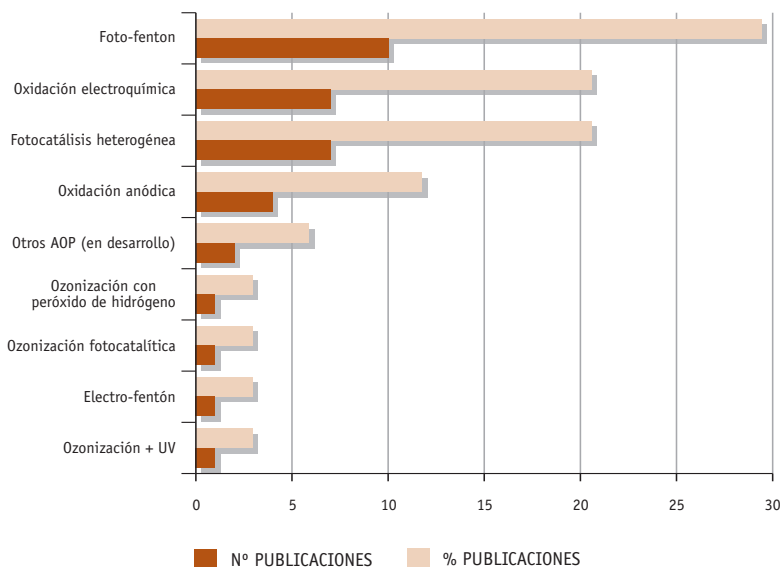


FIGURA 4.9 *Tecnologías de oxidación avanzada.*

En cuanto a los estudios sobre tecnologías de membranas (Fig. 4.10), éstas se distribuyen, prácticamente por igual, entre membranas (57,14%) y reactores biológicos de membranas (42,86%).

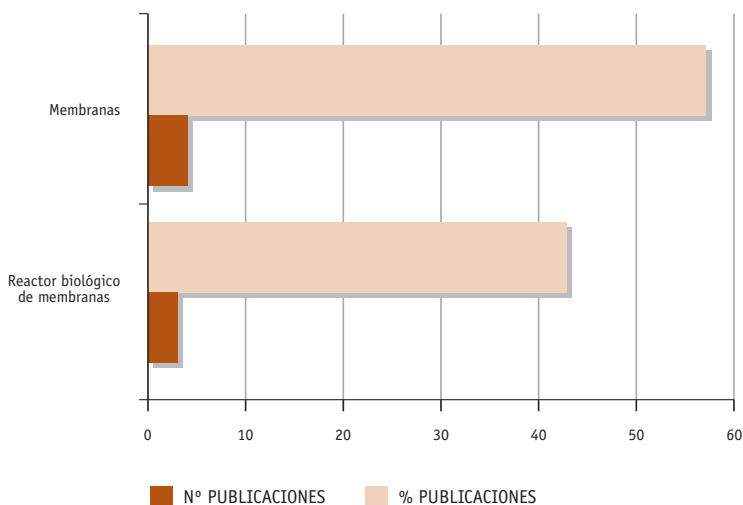


FIGURA 4.10 *Tecnologías de membrana.*

TABLA 4.2 *Relación entre centros de investigación españoles y centros extranjeros.*

Univ. Barcelona	<ul style="list-style-type: none"> · Silesian University of Technology in Gliwice (Polonia) · Univ. Los Andes, Escuela Basica Ingn. (Venezuela) · N Carolina State Univ, Dept Chem Eng (USA) · Swiss Fed Inst Technol Lausanne (Suiza) · Univ Politehn Bucuresti, Fac Chim Ind (Rumanía)
Univ. Rovira i Virgili	<ul style="list-style-type: none"> · CNRS, UMR 5503, Lab Genie Chim, Toulouse, F-31106 (Francia)
Univ. Murcia	<ul style="list-style-type: none"> · Berghof Filtrat & Anlagentech, Eningen, D-72800 (Alemania) · W20 Environm, Northampton, NN2 6PQ (Reino Unido)
Univ. Castilla-La Mancha	<ul style="list-style-type: none"> · Univ Gabes, Dept Chim Ind, Inst Super Sci Appl & Technol Gabes, Gabes, 6072 (Túnez)
Univ. Santiago de Compostela	<ul style="list-style-type: none"> · Univ Nijmegen, Dept Microbiol, Nijmegen, NL-6525 ED (Holanda) · Politecn Milan, DIIAAR, Dept Hydraul Environm Transportat & Surveying Eng, Environm Sect, Milan, I-20133 (Italia) · Suez Environm, CIRSEE, Le Pecq, F-78230 (Francia) · Bundesanstalt Gewasserkunde, Koblenz, D-56068 (Alemania) · Univ Frontera, Dept Chem Engn, Temuco, (Chile) · Concepcion Univ, Environm Sci Ctr EULA Chile, Concepcion, (Chile) · Univ Autonoma Metropolitana Iztapalapa, Dept Biotecnol, Mexico City, DF 09340 (Mexico) · Tech Univ Berlin, Dept Water Qual Control, Berlin, D-10623 (Alemania)
Univ. Girona	<ul style="list-style-type: none"> · Univ Perpignan, Lab Phys Appl & Automat, Perpignan, F-66860 (Francia)
Univ. Almería	<ul style="list-style-type: none"> · Univ Medellín, Fac Ingn Ambiental, Medellín, (Colombia)
Univ. Valladolid	<ul style="list-style-type: none"> · Univ Minho, Dept Biol Engn, Braga, P-4710057 (Portugal)
Univ. Oviedo	<ul style="list-style-type: none"> · Coventry Univ, Dept Geog, Coventry, W Midlands CV5 1FB (Reino Unido)
Univ. Politécnica de Madrid	<ul style="list-style-type: none"> · Coventry Univ, Dept Geog, Coventry, W Midlands CV5 1FB (Reino Unido)
Univ. La Laguna	<ul style="list-style-type: none"> · Univ Venice, Dept Environm Sci, Venice, I-30123 (Italia) · Inst Super Tecn, Dept Chem Engn, Lisbon, P-1096 (Portugal)
CSIC IIQAB	<ul style="list-style-type: none"> · Univ Tubingen, Inst Phys & Theoret Chem, Tubingen, D-72076 (Alemania) · Siemens AG, Erlangen, D-91050 (Alemania)

TABLA 4.2 *Relación entre centros de investigación españoles y centros extranjeros.* Continuación

	<ul style="list-style-type: none"> · Technologiezentrum Wasser, DVGW, Karlsruhe, D-76139 (Alemania) · Univ Southampton, Optoelect Res Ctr, Southampton, Hants SO17 1BJ (Reino Unido) · Cent Res Labs Ltd, Hayes, Middx UB3 1HH (Reino Unido) · Univ London Kings Coll, Div Life Sci, London, SE1 9NN (Reino Unido) · Inst Environm, Kos, 97241 (Slovakia) · Water Res Inst, Bratislava, 81249 (Slovakia) · University of Caldas, Manizales A.A. 275, (Colombia)
Univ. Extremadura	<ul style="list-style-type: none"> · UTAD, Dept Quim, Vila Real, P-5001 (Portugal)
CSIC CC. Medioambientales	<ul style="list-style-type: none"> · European Chem Council, Ctr European Etude Polyphosphates, Brussels, B-1160 (Belgica)
Univ. Politécnica de Valencia	<ul style="list-style-type: none"> · Wehrle Werk GmbH, Emmendingen, D-79312 (Alemania) · Univ Karlsruhe, Engler Bunte Inst, Lehrstuhl Umweltmesstechn, Karlsruhe, D-76128 (Alemania)
CIEMAT Plataforma Solar	<ul style="list-style-type: none"> · INETI, Lisbon, P-1649038 (Portugal) · Aosol Energia Renovaveis, Edificio Galp, Lugar Sesmaria Limp, Correia, P-2135402 (Portugal) · Univ Thessaloniki, Dept Chem, Chem Phys Lab, Thessaloniki, 54124 (Grecia) · Viostamp SA Thessaloniki Dyeing Mills SA, Ind Area, Thessaloniki, Sindos 57022 (Grecia)
Univ. Autónoma de Barcelona	<ul style="list-style-type: none"> · Univ Catolica Valparaiso, Dept Biochem Engrn, Valparaiso, (Chile)

4.3 Patentes españolas

La búsqueda en la base de datos de la Oficina Española de Patentes y Marcas permitió encontrar para los dos últimos años 46 patentes españolas sobre tratamientos de aguas residuales (ANEXO 2).

Este elevado número de invenciones destinadas a mejorar el tratamiento de las aguas residuales refleja la necesidad de mejorar la eficiencia de los procesos de depuración de las aguas residuales industriales, ya que los nuevos procesos de producción han generado nuevas sustancias contaminantes, cuyo impacto en el medio natural a medio y largo plazo se desconoce.

La mayoría de estas invenciones (Fig. 4.12) pertenecen a empresas y/o particulares (71,74%) mientras que las universidades y los OPI'S, aunque desarrollan una amplia investigación para la puesta en marcha de nuevas tecnologías, son titulares de un escaso número de patentes (28,26%).

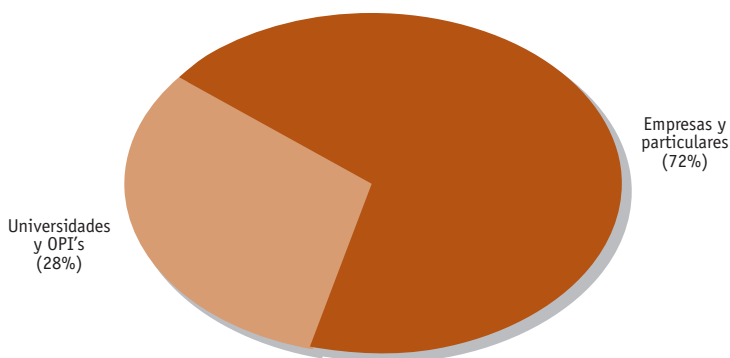


FIGURA 4.12 *Distribución de las patentes según el tipo de institución titular de la patente.*

En la figura 4.13 se observa que existe una tendencia hacia un mayor desarrollo de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales, ya que en el año 2004 se patentaron 24 invenciones y en el 2005 se patentaron 28.

También se observa un mayor número de patentes de las universidades y los OPI'S en el año 2005 lo que indica un esfuerzo por transferir la investigación a la sociedad.

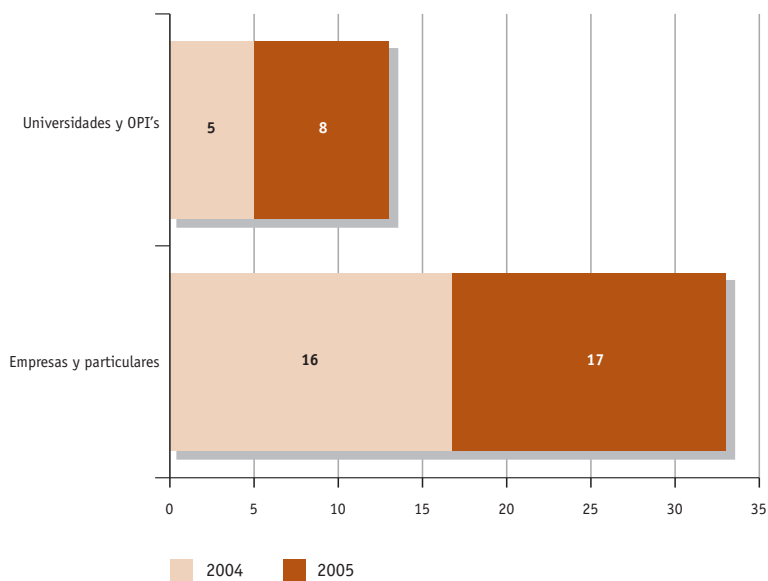


FIGURA 4.13 Evolución del número de patentes por año y por tipo de institución titular.

Las universidades y OPI'S titulares de patentes quedan reflejados en la figura 4.14.

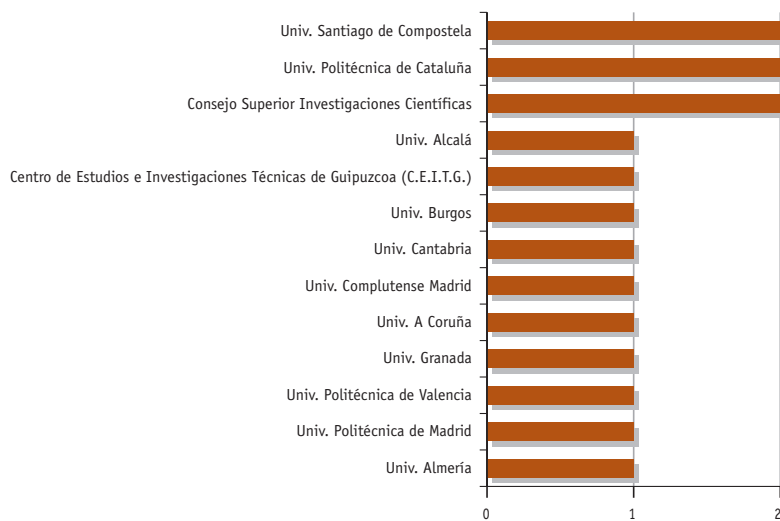


FIGURA 4.14 Universidades y OPI'S titulares de patentes.

CAPÍTULO 5

Potencial del sector en la Comunidad de Madrid

5.1 Grandes grupos de investigación (PÁG. 112)

5.2 Empresas del sector agua de la Comunidad de Madrid (PÁG. 114)

5.1 Grandes grupos de investigación

En el año 2005, la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid, mediante la Orden 2745/2005, de 20 de mayo, convocó ayudas para la realización de programas de actividades de i+d entre grupos de investigación de la Comunidad de Madrid. El objetivo de la convocatoria era impulsar y potenciar el desarrollo de actividades en equipos de investigación de la Comunidad de Madrid, favoreciendo la cooperación de los mismos en torno a líneas de investigación y desarrollo que combinen interés científico y social. Con ello se pretende favorecer la vertebración de Grupos con objeto de consolidar líneas, dar estabilidad a sus funciones a medio plazo y crear la masa crítica necesaria para afrontar la resolución de problemas desde distintas perspectivas, compartiendo infraestructuras de uso común, contribuyendo a la formación de capital intelectual en la región, posibilitando la transferencia de los resultados y su comunicación a la sociedad. Las líneas de investigación contempladas en la orden se encuadraban en las áreas prioritarias del IV Plan Regional siendo una de ellas "Recursos naturales y tecnologías medioambientales".

Dentro de esta área se subvencionaron cuatro proyectos a cuatro grandes grupos de la Comunidad de Madrid para desarrollar investigación durante los años 2005 a 2009 en el tratamiento de aguas residuales y en la mejora de los recursos hídricos. Dichos proyectos son:

1. EMPLEO DE BACTERIAS REDUCTORAS DE HIERRO EN PROCESOS ENERGÉTICOS Y DE DESCONTAMINACIÓN

Acrónimo: PICOMICRO

Referencia: S-0505/AMB/000259

Financiación: 627.004,91 €

Investigador responsable: Víctor Manuel Fernández López

Organismos participantes:

- Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)
- Universidad Autónoma de Madrid
- Universidad Complutense de Madrid
- Instituto Nacional de Técnicas Aeroespaciales (INTA)

2. GESTIÓN SOSTENIBLE DE RESIDUOS INDUSTRIALES Y DOMÉSTICOS QUE CONTIENEN SUSTANCIAS PERSISTENTES, BIOACUMULABLES Y TÓXICAS, Y OTROS CONTAMINANTES PRIORITARIOS: DESARROLLO DE SOLUCIONES PARA SU CARACTERIZACIÓN, EVALUACIÓN, RECICLADO Y ELIMINACIÓN

Acrónimo: RESIDUOS

Referencia: S-0505/AMB/000352

Financiación: 989.134,00 €

Investigador responsable: José Vicente Tarazona Lafarga

Organismos participantes:

- Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias y Alimentarias (INIA)
- Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)
- Universidad Complutense de Madrid
- Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)

3. RED MADRILEÑA DE TRATAMIENTOS AVANZADOS PARA AGUAS RESIDUALES CON CONTAMINANTES NO BIODEGRADABLES

Acrónimo: REMTAVARES

Referencia: S-0505/AMB/000395

Financiación: 966.850,00 €

Investigador responsable: José Aguado Alonso

Organismos participantes:

- Universidad Rey Juan Carlos
- Universidad Autónoma de Madrid
- Universidad Complutense de Madrid
- Universidad de Alcalá

4. DESARROLLO DE UN NUEVO SISTEMA DE ELIMINACIÓN DE GASES TÓXICOS Y CORROSIVOS GENERADOS EN DEPURADORAS DE AGUAS RESIDUALES

Acrónimo: DETOX-H2S

Referencia: S-0505/AMB/000406

Financiación: 576.975,00 €

Investigador responsable: Benigno Sánchez Cabrero

Organismos participantes:

- Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)
- Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)
- Universidad Nacional de Educación a Distancia

Del análisis de estos cuatro proyectos en desarrollo así como de los grupos de investigación que lo llevan a cabo se deduce que el potencial científico-tecnológico en la Comunidad de Madrid es bastante elevado.

5.2 Empresas del sector agua de la Comunidad de Madrid

En la Comunidad de Madrid se han identificado 149 empresas relacionadas con el sector agua (ANEXO 3). Estas empresas se clasifican en las siguientes actividades (Fig. 5.1):

- Gestión integral del agua
- Abastecimiento de agua
- Depuración y tratamiento de aguas
- Proyectos de ingeniería
- Bienes de equipos

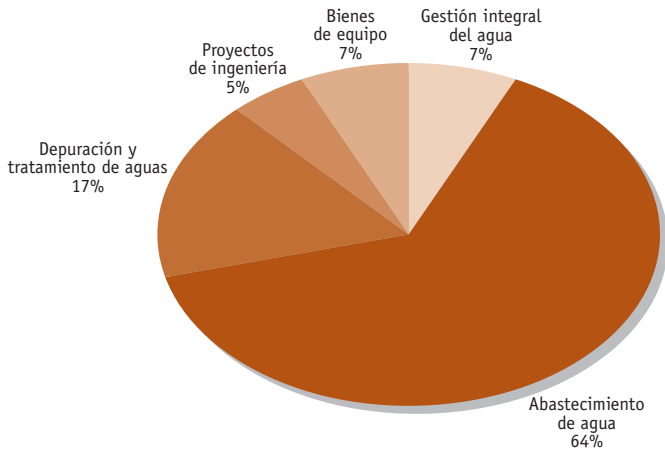


FIGURA 5.1 *Distribución de las empresas del sector agua en función del tipo de actividad.*

Como se puede observar en la figura 5.1, el sector depuración y tratamiento de aguas representa el 17% del total con sólo 25 empresas dedicadas exclusivamente a esta actividad, lo que parece ser algo insuficiente teniendo en cuenta la amplia actividad industrial que existe en la Comunidad de Madrid.

CAPÍTULO 6

Anexos

Anexo 1 Proyectos del Plan Nacional I+D (PÁG. 116)

Anexo 2 Patentes españolas (PÁG. 119)

Anexo 3 Empresas madrileñas relacionadas con el sector agua (PÁG. 122)

Anexo 1 Proyectos del Plan Nacional de I+D

<i>Referencia</i>	<i>Investigador principal</i>	<i>Título</i>	<i>Autonomía</i>	<i>Organismo</i>	<i>Centro</i>	<i>Total concedido</i>
CGL2005-02201	Ramírez de Cartagena Bisbe, Francisco	Comparacion entre los sistemas de riego por goteo superficial y enterrado utilizando aguas regeneradas	Cataluña	Universidad de Girona	Escuela Politécnica Superior	102.816
CGL2005-08019-C04-01	Soler Gil, Albert	Procesos de atenuacion natural y remedio pasivo de contaminantes en aguas subterrneas.	Cataluña	Universidad de Barcelona	Facultad de Geología	85.085
CGL2005-08019-C04-02	Mas Pla, Josep	Procesos de atenuacion natural y remedio pasivo de contaminantes en aguas subterrneas.	Cataluña	Universidad Autonoma de Barcelona	Facultad de Geología	74.970
CGL2005-08019-C04-03	De Pablo Ribas, Joan	Procesos de atenuacion natural y remedio pasivo de contaminantes en aguas subterrneas	Cataluña	Universidad Politécnica de Cataluña	Dpto. Ingeniería Química	70.686
CTQ2005-00446	Esplugas Vidal, Santiago	Tratamiento de aguas residuales mediante procesos quimicos de oxidacion avanzada combinados con tratamientos biologicos	Cataluña	Universidad de Barcelona	Dpto. Ingeniería Química y Metalurgia	107.100
CTQ2005-01358	Illan Gomez, Maria Jose	Diseño de catalizadores para aplicaciones en procesos de descontaminacion ambiental y en química fina	Valencia	Universidad de Alicante	Dpto. Química Inorgánica	148.750
CTQ2005-02147	Cauqui Lopez, Miguel Angel	Catalizadores para la oxidacion catalítica en medio acuoso de contaminantes organicos y compuestos nitrogenados como tratamiento avanzado para la depuracion de aguas residuales.	Andalucía	Universidad de Cadiz	Facultad de Ciencias	89.250
CTQ2005-02284	Rodriguez Jimenez, Juan Jose	Preparacion y ensayo de catalizadores de hierro soportado sobre carbon activo y arcillas pilareadas para la detoxificacion de aguas residuales.	Madrid	Universidad Autonoma de Madrid	Dpto. Química Física Aplicada	230.384

<i>Referencia</i>	<i>Investigador principal</i>	<i>Título</i>	<i>Autonomía</i>	<i>Organismo</i>	<i>Centro</i>	<i>Total concedido</i>
CTQ2005-02808	Peral Perez, Jose	Estudios de evaluacion y mejora de los sistemas de tratamiento de aguas biorrecalcitrantes basados en el acoplamiento de procesos avanzados de oxidacion quimica y etapas biologicas	Cataluña	Universidad Autonoma de Barcelona	Dpto. Química	102.816
CTQ2005-04935	Mendez Pampin, Ramon	Desarrollo de biorreactores granulares y sistemas de membranas para la produccion de efluentes reutilizables	Galicia	Universidad de Santiago de Compostela	Escuela Técnica Superior de Ingeniería	201.110
CTQ2005-07579	Gomez Sainero, Luisa Maria	Tratamiento de contaminantes clorados en corrientes gaseosas por hidrodecloracion con catalizadores pd/c	Madrid	Universidad Autonoma de Madrid	Facultad de Ciencias	173.740
CTQ2005-08957-C02-01	Cortina Pallas, Jose Luis	Desarrollo de procesos de extraccion reactiva para la eliminacion y recuperacion de micro-contaminantes inorganicos y organicos en efluentes industriales	Cataluña	Universidad Politècnica de Cataluña	Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona	80.920
CTQ2005-08957-C02-02	De Las Heras Cisa, F. Xavier	Desarrollo de procesos de extraccion reactiva para la eliminacion y recuperacion de micro-contaminantes inorganicos y organicos en efluentes industriales	Cataluña	Universidad Politècnica de Cataluña	Escuela Universitaria Politècnica. Manresa	77.350
CTQ2005-09105-C04-01	Guerrero Ruiz, Antonio	Eliminacion de contaminantes organicos disueltos en agua mediante catalizadores metalicos anclados en carbon	Madrid	Universidad Nacional de Educación a Distancia	Dpto. Química Inorgánica y Química Técnica	171.598
CTM2005-01053	Melero Hernandez, Juan Antonio	Tecnologias de oxidacion sonocatalítica y adsorcion selectiva basadas en la utilizacion de materiales mesoestructurados para el tratamiento de aguas residuales.	Madrid	Universidad Rey Juan Carlos	Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología	149.226
CTM2005-01873	Fabregat Llangostera, Azael	Combinacion de procesos abioticos y bioticos para el tratamiento de efluentes acuosos recalcitrantes en condiciones suaves de operacion	Cataluña	Universidad Rovira I Virgili	Escuela Técnica Superior De Ingeniería Química	107.100

<i>Referencia</i>	<i>Investigador principal</i>	<i>Título</i>	<i>Autonomía</i>	<i>Organismo</i>	<i>Centro</i>	<i>Total concedido</i>
CTM2005-02513	Lucena Gutierrez, Francisco	Utilizacion de los colifagos somaticos, en medidas a tiempo real, en el control de puntos criticos de un sistema basado en los principios de arcpc, en plantas de tratamiento de aguas residuales	Cataluña	Universidad De Barcelona	Dpto. Microbiologia	95.200
CTM2005-02877	Mata Alvarez, Joan	Eliminacion biologica sostenible de altas cargas de nitrogeno en corrientes de aguas residuales	Cataluña	Universidad De Barcelona	Dpto. Ingeniería Química y Metalurgia	73.780
CTM2005-03957	Calero De Hoces, Francisca Monica	Aplicacion de la biosorcion mediante residuos agricolas para la depuracion de efluentes industriales que contengan metales pesados.	Andalucía	Universidad De Granada	Dpto. Ingeniería Química	54.740
CTM2005-06315	Del Campo Garcia, Francisco Javier	Microsistemas biologicos para la deteccion de legionella en aguas industriales	Cataluña	Consejo Superior de Investigaciones Cientificas	Centro Nacional de Microelectronica (Cnm)	7.140
CTM2005-06321	Garcia Mateo, Jose Vicente	Desarrollo y validacion de nuevos metodos automatizados de analisis en flujo por multiconmutacion para el control y analisis multiparametrico en una estacion depuradora de aguas residuales (edar)	Madrid	Fundacion Universitaria San Pablo Ceu	Facultad de Ciencias Experimentales y de La Salud	22.610
CTM2005-06457-C05-02	Soto Castiñeira, Manuel	Tratamiento combinado de aguas residuales en digestores anaerobios y humedales de alta carga	Galicia	Universidad De La Coruña	Facultad De Ciencias	76.160
CTM2005-07719-C02-01	Palacios Diaz, Mª Del Pino	Reutilizacion de aguas depuradas mediante riego enterrado: sostenibilidad ambiental y agronomica	Canarias	Universidad De Las Palmas De Gran Canaria	Dpto. Patologia Animal, Produccion Animal, Bromatologia	7.140
CTM2005-07719-C02-02	Tejedor Junco, Maria Teresa	Reutilizacion de aguas depuradas mediante riego enterrado: control de riesgos sanitarios	Canarias	Universidad De Las Palmas De Gran Canaria	Dpto. Ciencias Clínicas II	7.140

ANEXO 2 Patentes españolas

<i>N.º de patente</i>	<i>Título</i>	<i>Solicitante (País)</i>	<i>Año</i>
1058505	Dispositivo con cisterna para la reutilización de aguas.	Domospain, S.L.	2005
1059123	Dispositivo de caudal regulable para el control del flujo de permeado en membranas de osmosis inversa.	Pridesa Proyectos Y Servicios, S.A.U.	2005
1060259	Separador de hidrocarburos	Descontaminaciones Informes Medioambientales, S.L.	2005
1060323	Dispositivo de control de la densidad de aguas residuales en la fabricación de hormigón.	Frumecar, S.L.	2005
2190855	Procedimiento y dispositivo para el tratamiento integrado de residuos vegetales procedentes de explotaciones agrícolas y de las aguas residuales originadas	Universidad De Almería, Universidad De Alcala De Henares	2005
2196930	Procedimiento para la estimación de la tasa de utilización de oxígeno en los reactores biológicos de las estaciones depuradoras de aguas residuales.	Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Guipuzcoa (C.E.I.T.G.)	2005
2203321	Sistema modular y procedimiento para depurar líquidos residuales.	Universidade De Santiago De Compostela	2005
2212895	Reactor biológico integrado de lecho fijo ordenado	Universidad De Burgos	2005
2213461	Sistema mixto para la depuración biológica de aguas residuales combinando biopelículas y membranas de filtración.	Universidad De Cantabria	2005
2215436	Sistema para la depuración de aguas residuales.	Gestmann Green System Iberica, S.L.	2005
2215473	Procedimiento y reactor biológico para la mejora del control de los efectos causados por el esponjamiento de fangos activados, producido por microorganismos filamentosos, en procesos de tratamiento de aguas residuales.	Sociedad De Explotacion De Aguas Residuales, S.A.	2005
2217945	Procedimiento para la depuración de aguas residuales (retirada de nitrógeno y fósforo) por microalgas bentónicas inmovilizadas.	Pigchamp Pro Europa S.A.	2005
2217950	Perfeccionamientos en los módulos empleados en las instalaciones para el tratamiento de aguas residuales por infiltración al terreno	Aragon Estrela, Yves	2005
2222781	Sistema de evacuación, filtrado, transporte y depuración de las aguas residuales.	Abejon Vicario, Placido	2005
2224853	Procedimiento de depuración de aguas de almazara	Lopez Martinez Santiago	2005
2226576	Material fotocatalítico y método para la desinfección de agua	Universidad Madrid Complutense	2005
2228241	Procedimiento para fabricar un filtro para agua y otros fluidos	Tratasa 2000 S. L.	2005
2229920	Equipo de depuración biológica de aguas residuales con digestión anaeróbica hidrolítica y metanogénica	Lalanne Participaciones Empres	2005
2230945	Analizador y controlador de biocidas no oxidantes para la prevención de la aparición de agentes de origen microbiológico en el agua	Acondicionamiento Beta S L Pro	2005

<i>N.º de patente</i>	<i>Título</i>	<i>Solicitante (País)</i>	<i>Año</i>
2233187	Compuesto para la eliminación y recuperación de plomo en aguas residuales y potables.	Universidade Da Coruña	2005
2233199	Composicion ecologica para el tratamiento y depuracion de aguas residuales	Minera Catalano Aragonesa, S.A.	2005
2238933	Proceso de tratamiento y reutilizacion de efluentes textiles por tecnicas electroquimicas	Universitat Politecnica de Catalunya	2005
2242488	Sistema integrado para el tratamiento y reciclado de aguas residuales sanitarias e industriales	Ecologicwash S L	2005
2242503	Sistema de evacuacion, filtrado, transporte y depuracion de las aguas residuales	Abejon Vicario, Placido	2005
2243118	Producto biologico aplicable para el tratamiento de vertidos residuales y conservacion del agua en espacios naturales	Garcia Gonzalez , Jose	2005
1055507	Reactor biologico para tratamiento de aguas residuales.	Delgado Martin, Aurelio	2004
1055660	Depuradora domestica de aguas residuales	Industrias Riuvert, S.A.	2004
1056878	Maquina para el reciclado de aguas residuales procedentes del lavado de las encoladoras de tableros.	Lopez-Roca, S.L.	2004
1057190	Dispositivo para la depuracion de aguas residuales.	Condorchem Iberica, S.L.	2004
1057297	Dispositivo multi-funcional para el tratamiento de aguas	Fundacion Canaria Centro Canario Del Agua	2004
1057533	Codo de doble caudal aplicable a depuradoras de agua de osmosis inversa	Microfiltracion Pro-Agua, S.A.	2004
1057534	Racor para la alimentacion de agua a depuradoras por osmosis inversa.	Microfiltracion Pro-Agua, S.A.	2004
2166261	Depuradora de aguas residuales industriales por evaporacion aplicable para la regularizacion del ph y la eliminacion de gases contaminantes	Mora Vallejo, Nicasio Paulino	2004
2170618	Mejoras introducidas en la patente de invencion numero 9901029, relativa a una depuradora de aguas residuales industriales por evaporacion, aplicable para la regulacion del ph y la eliminacion de gases contaminantes	Mora Vallejo, Nicasio Paulino	2004
2174699	Mejoras introducidas en la patente de invencion numero 9901029, relativa a una depuradora de aguas residuales industriales por evaporacion, aplicable para la regulacion del ph y la eliminacion de gases contaminantes	Mora Vallejo, Nicasio Paulino	2004
2176119	Mejoras en un sistema de aireacion de aguas residuales.	Hidrotec Tecnologia Del Agua, S.L.	2004
2177380	Procedimiento para la eliminacion de contaminantes biologicos del agua.	Universidad De Granada	2004
2182704	Sistema de depuracion de aguas residuales procedentes del procesado de la aceituna mediante aireacion-neutralizacion-filtracion en carbon activo-ozonizacion	Toro Galvez, Jose	2004
2184638	Procedimiento de descontaminacion de especies metalicas en aguas mediante magnesia caustica	Consejo Superior Investg. Cientificas, Universitat Politecnica De Catalunya	2004
2186547	Un catalizador bimetalico para el tratamiento de aguas que contienen nitratos	Universidad Politecnica de Valencia, Consejo Superior de Investigaciones Cientificas.	2004

<i>N. ° de patente</i>	<i>Título</i>	<i>Solicitante (País)</i>	<i>Año</i>
2190758	Procedimiento de biorremediación para la concentración y eliminación de radionuclidos en las aguas radiactivas de las piscinas nucleares	Universidad Politecnica De Madrid, Iberdrola Generacion	2004
2190895	Reactores biologico hibrido de membranas para tratamiento de aguas residuales industriales y urbanas.	Universidade de Santiago de Compostela	2004
2208075	Equipo bacteriologico para tratamiento de agua	Campos Viejo, Enrique	2004
2208108	Equipo de tratamiento de aguas residuales de origen organico	Mujal Valls, Frnco Javier	2004
2208266	Equipo para la depuracion de aguas residuales de centrales hortofructiculas y tratamientos fitosanitarios in situ	Tecnidex, Tecnicas De Desinfeccion, S.A.	2004
2209640	Maquina para aprovechamiento de aguas residuales	Martinez Ruiz, Vicente	2004

ANEXO 3 Empresas madrileñas relacionadas con el sector agua

<i>Actividad</i>	<i>Empresa</i>	<i>Palabras clave (Technology keywords)</i>	<i>CNAE</i>
1. Gestión integral del agua	Aquagest	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Canal De Isabel II	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Gemap S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Gestión Y Técnicas Del Agua, S.A., Gestagua	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Grupo Tecmed S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Depuralia S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Ecofluid Tratamientos, S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Frasa Ingenieros Consultores, S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Hidra Técnicas Del Agua, S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Natural Biotec, S.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
Oficina Técnica De Resinas, S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00	
2. Abastecimiento de agua	Abastecimientos y Distribuciones S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Abromniberico S. A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Acuaestudios S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Acuaser S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Aquagest Promoción Técnica Financiera de Abastecimiento Agua, S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00

<i>Actividad</i>	<i>Empresa</i>	<i>Palabras clave (Technology keywords)</i>	<i>CNAE</i>
	Acometidas Gallego, S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Agua Residuos y Medio Ambiente S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Aguas De Alcalá Ute	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Aguas de Guadarrama	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Aguas Potables Del Noroeste de Madrid S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Aguas Y Usos S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Alcantarillados y Abastecimientos S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Ancusa S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Aqualia	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Asistencia Grafica Ilimitada S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Balmisa Alonso B.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Bekok S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Berciano Garcia B.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Biosistemas Tratamiento de Aguas Residuales S. A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Cadagua S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Canal De Isabel II	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Cindotel Baleares S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Clece S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Clemente Garcia A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00

<i>Actividad</i>	<i>Empresa</i>	<i>Palabras clave (Technology keywords)</i>	<i>CNAE</i>
	Collado García-Lajara J.E.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Company Auxiliary Wastewater S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Corporacion De Organizaciones y Representaciones S. A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Cortina Moreno J.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Dafa Tratamiento De Agua S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Desinca España S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Desinca Zona Centro S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Desinfecciones Alcora S. A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Diseños Hidraulicos y Ambientales S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Diseños Sostenibles S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Distrin S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Ecosan Ingeniería S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Einar S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Elias Lozano J. M.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Equipos De Autolavado S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Equitecsa	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Espada Plateada S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Estaciones Depuradoras S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Eusebio Blanca E Hijos S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00

<i>Actividad</i>	<i>Empresa</i>	<i>Palabras clave (Technology keywords)</i>	<i>CNAE</i>
Gtt. Ingeniería Y Tratamientos del Agua S.A.		Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
Hefcules Quimica S.A.		Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
Hidro Vinisa S.L.		Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
Hidrogestion S.A.		Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
Hispanagua S.A.		Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
Hydromarine S.L.		Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
Indas S.A.		Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
Infilco Española S.A.		Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
Ingeniería Y Recursos Medioambientales S.L.		Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
Inmobiliaria Puenteviejo S.A.		Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
Instalacion y Explotacion de Autoboxes S.L.		Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
Instalaciones y Obras Medioambientales S.A.L.		Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
Investigacion Y Desarrollo de Recursos Naturales S.A.		Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
Jimenez Martin J.C.		Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
Llamas Alarcon J.M.		Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
Manwater S.L.		Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
Marquez Nuñez J.		Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
Martinez Perez S.		Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
Materiales De Nueva Tecnologia S.A.		Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00

<i>Actividad</i>	<i>Empresa</i>	<i>Palabras clave (Technology keywords)</i>	<i>CNAE</i>
	Micro Bacter S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Oms Iberica S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Ondagua S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Piscicod S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Pozos De Castilla S. A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Primes III U.T.E.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Rasilla Arias S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Rex Iberica S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Rita S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Rodao Villagran A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Romero Francoso J. L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Rubiodist S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Sacyr Gestión S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Salinas Serrano G.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Sedinta S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Sociedad Española De Aguas Filtradas S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Sogesur S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	T.D. 2000 S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Tdaqsa S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00

<i>Actividad</i>	<i>Empresa</i>	<i>Palabras clave (Technology keywords)</i>	<i>CNAE</i>
	Technowaste S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Tesacua S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Tratamiento De Aguas Aquaelecc 2001 S. L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Tratamientos De Aguas y Combustibles S. A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Tratamientos Y Procesos Del Agua S.L.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Tritio S. A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	U.T.E. Fercaber S.A. y Servicios Omicron S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Uninetwork S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Usf Euroholding S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Valvulas Y Equipos Cor S. A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Ventura Sánchez-Cogolludo J.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Visesa Servicios Integrales S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
	Wasser S.A. Ingeniería Del Agua	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	41.00
3. Depuración y tratamiento de aguas	Aquaelecc	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Andritz Ingeniería S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Carlos Dal	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Demac	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Depurnord S.A	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Doya Biologica Co	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001

<i>Actividad</i>	<i>Empresa</i>	<i>Palabras clave (Technology keywords)</i>	<i>CNAE</i>
	Ecofluid Stain S.L	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Europea De Servicios Calcat, S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Fomenat	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Filtramas S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Intertramp	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Kemia Científica S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Martinez Gonzalez S.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Neurtek Medio Ambiente S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Saemac	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Safe Bag España S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Sell Cantalapiedra J. I.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Sadyt (Sociedad Anónima De Depuración Y Tratamiento) – Sacyr Vallehermoso	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Sociedad Española De Tratamiento De Agua (Seta)	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Soluciones Medioambientales	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Stenco Tratamientos De Aguas	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Tecnoman	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Tesacua S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Tramasa	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001
	Vivendi Water España	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	90.001

<i>Actividad</i>	<i>Empresa</i>	<i>Palabras clave (Technology keywords)</i>	<i>CNAE</i>
4. Proyectos de ingeniería	Consulting Y Proyectos Depuracion Vivienda Y Transporte S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	45.24
	Fusinco, S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	45.24
	Inclam	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	45.24
	Infraestructura & Ecología	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	45.24
	Ingenieria Y Gestion De Suelos Y Agua S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	45.24
	Intecsa-Inarsa, S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	45.24
	Ofiteco	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	45.24
	Proyectos De Ingenieria Y Depuracion S.L.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	45.24
5. Bienes de equipos	Abel Equipos, S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	45.24
	Abs Bombas	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	45.24
	Alfa Laval Iberia	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	45.24
	Asteisa Tratamiento De Aguas, S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	45.24
	Bienda S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	45.24
	Einar S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	45.24
	Geonica	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	45.24
	Mejoras Energéticas de Recursos E Investigaciones S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	45.24
	Salher España	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	45.24
	Servicios y Procesos Ambientales S.A.	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	45.24
	Veolia Water Sitems	Medio Ambiente/ Agua/ Tecnología/ Ingeniería Medioambiental/ Contaminación del Agua/ Tratamientos	45.24

CAPÍTULO 7

Referencias y lista de abreviaturas

1. Referencias

- Allegre, C.; Moulin, P.; Maisseu, M.; Chabrit, F. (2005). Treatment and reuse of reactive dyeing effluents, *J. Memb. Sci.*, 269, 15-34.
- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today*, 53 (1), 51-59.
- Bahnemann, D. (2004). Photocatalytic water treatment: solar energy applications, *Solar Energy*, 77 (5), 445-459.
- Baker, R.W. (2004). Electrodialysis, *Membrane Technology and Applications*, Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, UK, 393-422.
- Baker, R.W. (2004). *Membrane Technology and Applications*, Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, UK .
- Baker, R.W. (2004). Microfiltration, *Membrane Technology and Applications*, Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, UK, 275-300.
- Baker, R.W. (2004). Reverse Osmosis, *Membrane Technology and Applications*, Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, UK, 191-234.
- Baker, R.W. (2004). Ultrafiltración. *Membrane Technology and Applications*, Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, UK, 237-242.
- Baker, R.W.. (2004). Membrane Contactor. *Membrane Technology and Applications*, Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, UK, 509-514.
- Baker, R.W.; Strathmann, H. (1979). Ultrafiltration of Macromolecular Solutions with High-Flux Membranes, *J. Appl. Polymer. Sci.*, 14 (5), 1197.
- Barner, H.E.; Huang, C.Y.; Johnson, T.; Jacobs, G.; Martch, M.A.; Killilea, W.R., (1992). Supercritical water oxidation: an emerging technology, *J. Hazard. Mater.*, 31 (1), 1-17.
- Baur, S.; Schmidt, H.; Krämer, A.; Gerber, J. (2005). The destruction of industrial aqueous waste containing biocides in supercritical water-development of the SUWOX process for the technical application, *J. Supercrit. Fluids*, 33 (2), 149-157.
- Beltrán, F. J.; González, M.; Rivas, J.; Marín, M. (1994). Oxidation of mecoprop in water with ozone and ozone combined with hydrogen peroxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1), 125-136.
- Bennett, A. (2005). Membranes in industry: facilitating reuse of wastewater, *filtration and separation*, 42 (8), 28-30.
- Bueno, J.L.; Sastre, H. y Lavin, A.G. (1997). *Contaminación e Ingeniería Ambiental: Vol III, Contaminación de las Aguas*, FICYT. Oviedo.
- Casey, T.J. (1997). *Unit Treatment Processes in Water and Wastewater engineering*. Wiley & Sons. Chichester, New York.
- Celenza, G.J. (2000). *Industrial Waste Treatment Process Engineering guide: Biological Processes*, Vol II, Technomic Publishing. 207.
- Celis R, Carmen Hermosin M, Cornejo J. (1999). Heavy metal adsorption by functionalized clays, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (21), 4593-4599.
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separ. Purif. Technol.*, 38 (1), 11-41.
- Cheremisinoff, P.N. (2001). *Handbook of Water and Waste Water Treatment Technology*, Marcel Dekker, 536.

- Cooper, C.; Burch, R. (1999). Mesoporous materials for water treatment processes, *Wat. Res.*, 33 (18), 3689-3694.
- Cross, R.A. (1993). Purification of Drinking Water with Ultrafiltration, *The 1993 Eleventh Annual Membrane Technology/Separations Planning Conference*, Newton, MA.
- Cussler E.L. (1997). *Diffusion: mass transfer in fluid systems*, 2nd Edition, Cambridge University Press, Cambridge. 579.
- Degrèmont. (1979). *Manual Técnico del Agua*. Degrèmont S.A. New York.
- Fane, A.G.; Chang, S.; Chardon, E. (2002). Sumerged haloow feber membrane module-desing options and operational considerations, *Desalination*, 146, 231-236.
- Fortuny, A.; Bengoa, C.; Font, J.; Fabregat, A. (1999). Bimetallic catalysts for continuous catalytic wet air oxidation of phenol, *J. Hazard. Mater.*, 64 (2), 181-193.
- Ghoul, M.; Bacquet, M.; Morcellet, M. (2003). Uptake of heavy metals from synthetic aqueous solutions using modified PEI-silica gels, *Water Res.*, 37 (4), 729-734.
- Glater, J.; Hong, S.K; Elimelech, M. (1994). The search for a chlorine-Resistant reverse Osmosis Membrane, *Desalination*, 95 (3), 325-345.
- Glaze, W.; Chapin, D. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. & Eng.*, 9 (4), 335-352.
- Golomb, A. (1970). Applications of Reverse Osmosis in electroplating Waste Treatment, *AES Research Project*, 31, 376.
- Guittonneau, S.; Glaze, W.; Duguet, J. & Wable, O. (1991). Characterization of natural waters for potential to oxidize organic pollutants with ozone. *Proc. 10th Ozone World Congress*, Zürich.
- Henze, M.; Harremoës, P. (1995). *Wastewater Treatment*, Springer-Verlag.
- Herrmann, J.M.; Guillard, C.; Disdier, J.; Lehaut, C.; Malato, S.; Blanco, J. (2002). New industrial titania photocatalysts for the solar detoxification of water containing various pollutants. *Appl. Catal. B-Environ.*, 35 (4), 281-294.
- Hoigné, J. (1982). Mechanisms, rates and selectivities of oxidations of organic compounds initiated by ozonation of water, in "*Handbook of Ozone Technology and Applications*", vol I, Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor MI. 341-379.
- Hong, H.C.; Bae, T.H.; Tak, T.M.; Hong, S.; Randall, A. (2002). Fouling control in activatedsludge submerged hollow fiber membrane bioreactors, *Desalination*, 143, 219-228.
- Howell, J.A.; Arnot, T.C.; Liu, W. (2003). Membrane bioreactors for treating waste streams, *Adv. Membr. Technol.*, 984, 411 – 419.
- Into, M.; Jonsson, A.; Lengden, G. (2004). Reuse of industrial wastewater following treatment with reverse osmosis, *J. Membr. Sci.*, 242, 21-25.
- Iwana, A.; Kazuse, Y. (1982). New Polyamide Ultrafiltration Membranas for Organic Use, *J. Membr. Sci.*, 11, 279.
- Kasprzyk-Hordern, B.; Ziolk, M.; Nawrocki, J. (2003). Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment., *Appl. Catal. B-Environ.*, 46 (4), 639-669.
- Khemis, M.; Leclerc, J.P.; Tanguy, G.; Valentin, G. y Lapicque, F. (2006). *Chem. Eng. Sci.*, 61, 3602-3609.
- Khemis, M.; Tanguy, G. ; Leclerc, J.-P. ; Valentin, G. ; Lapicque, F. (2005). Electrocoagulation for the treatment of oil suspensions: relation between the electrode generations and the waste content. *Process Safety and Environmental Protection*, 83 (B1), 50-57.

- Kolega, M.; Grohmann, G.S.; Chiew R.F & Day, A.W. (1991). Desinfection and Clarification of Treated Sewage by Advanced Microfiltration, *Water Sci. Technol.*, 23 (7-9), 1609-1618.
- Koren, J.P.F.; Syversen, U. (1995). State-of-the-art: Electroflocculation, *Filtration and Separation*, 32, 153-156.
- Kraft, A.; Stadelmann, M.; Blaschke, M. (2003). Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process, *J. Hazard. Mater.*, 103 (3), 247-261.
- Krol, J.J.; Wessling, M.; Strathmann, H. (1999). Concentration Polarization with Monopolar Ion Exchange Membranes: Current-voltages Curves and Water Dissociation, *J. Membr. Sci.*, 162 (1-2), 145-154.
- Lesjean, B.; Rosemberg, S.; Schrotter, J.C. (2004). A Recherche, Membrane-aided biological wastewater treatment – an overview of applied system, *Membr. Technol.*, 5 -10.
- Li, L.; Chen, P.; Gloyna, E.F. (1991). Generalized Kinetic Model for Wet Oxidation of Organic Compounds, *Aiche. J.*, 37 (11), 1687-1697.
- Luck, F. (1999). Wet air oxidation: past, present and future, *Catal. Today*, 53 (1), 81-91.
- Martin, D.W.; Headley, J.V.; Thomas, R.N.; Friesen, D.A. (2003). Photolysis and biodegradation of selected resin acids in river Saale water, Germany. *J. Environ. Sci. Health A*, A38, 2727.
- McCabe, W.L.; Smith, J.C.; Harriot, P. (2001). *Unit Operations of Chemical Engineering* 6th Edition. McGraw Hill.
- Meltzer, T.H. (1978). *Filtration in Pharmaceutical Industry*, Marcel Deker, New York.
- Metcalf & Eddy. (1995). *Ingeniería de Aguas Residuales: Tratamiento, Vertido y Reutilización*, McGraw-Hill.
- Mir, L.; Eykamp, W.; Goldsmith, R.L. (1977). Current and Developing Applications for Ultrafiltration, *Indust. Water Eng.*
- Mishra, V. S.; Mahajani, V. V. & Joshi, J. B. (1995). Wet Air Oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1), 2-48.
- MMA (1998). Libro blanco del agua en España.
- Naffrechoux, E.; Chanoux, S.; Petrier, C.; Suptil, J. (2000). Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter, *Ultrasonics Sonochemistry*, 7 (4), 255-259.
- Noble, R.D. Terry, P.A. (2004). *Principles of Chemical Separation with Environmental Applications*, Cambridge University Press.
- Peters, J.M.M.; Boom, J.P.; Mulder, M.H.V.; Strathmann, H. (1998). Retention Measurement of Nanofiltration Membranes with Electrolyte solutions, *J. Membr. Sci.*, 145, 199.
- Pétrier, C.; Lamy, M.; Francony, A.; Benahcene, A.; David, B. (1994). Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz, *J. Phys. Chem.*, 98 (41), 10514-10520.
- Petrovic, M.; González, S.; Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water, *Trends Anal. Chem.*, 22 (10), 685-696.
- Porter, M.C. (1990). Microfiltration, *Handbook of industrial Membrane Technology*, M.C. Porter (ed), Noyes Publication, Park ridge, NJ, pp. 61-135.
- Ramallo, R.S. (1993). *Tratamiento de Aguas Residuales*, Reverté.
- Ramírez Quirós, F. (2005). *Tratamiento de Desinfección del Agua Potable*, Canaleduca.

- Rautenbach, R.; Albrecht, R. (1989). *Membrane Processes*, Wiley & Sons, Chichester.
- Rigola, M. (1989). *Tratamiento de aguas industriales*, Marcombo.
- Sonune, A.; Ghate, R. (2004). Developments in wastewater treatment methods, *Desalination*, 167, 55-63.
- Speece, R.E. (1996). *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*, Archae Press.
- Srijaroonrat, P.; Julien, E.; Aurelle, Y. (1999). Unstable Secondary Oil/Water Emulsion Treatment using Ultrafiltration: Fouling Control by Backflushing, *J. Membr. Sci.*, 159 (1-2), 11-20.
- Technology, Reverse Osmosis Technology (1988). B.S. Perekh (ed), Marcel Dekker, N.Y., pp. 279-310.
- Tester, J.W.; Holgate, H.R.; Armellini, F.J.; Webley, P.A.; Killilea, W.R.; Hong, G.T.; Barner, H.E. (1991). *Supercritical water oxidation technology: a review of process development and fundamental research*, ACS Symp. Ser. Paper, ACS, Atlanta.
- Trawczynski, J. (2003). Noble metals supported on carbon black composites as catalysts for the wet-air oxidation of phenol, *Carbon*, 41, 1515.
- USEPA (1998). *Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Chemical Oxidation, U.S.* Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office, Washington.
- Van der Roest, H.F.; Van Bentem, A.G.N.; Lawrence, D.P. (2002). MBR-technology in municipal wastewater treatment: challenging the traditional treatment technologies, *Wat. Sci. Technol.*, 46, 273-280.
- Vicente, J.; Rosal, R.; Diaz, M. (2002). Noncatalytic Oxidation of Phenol in Aqueous Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (1), 46-51.
- White, L.S.; Nitsch, A.R. (2000) Solvent Recovery From Lube Oil filtrates with Polyamide Membranas, *J. Membr. Sci.*, 179 (1-2), 267-279.
- Yang, W.; Cicek, N.; Ilg, J. (2006). State-of art of membrana bioreactor: Worldwide research and commercial applications in North America, *J. Membr. Sci.*, 270, 201-211.

Abreviaturas

TOC	Carbono orgánico total (Total Organic Carbon)
WAO	Oxidación húmeda (Wet Air Oxidation)
CWAO	Oxidación húmeda catalítica (Catalytic Wet Air Oxidation)
DQO	Demanda química de oxígeno
DBO	Demanda biológica de oxígeno
SWAO	Oxidación húmeda supercrítica (Supercritical Wet Air Oxidation)
AOP	Procesos avanzados de oxidación (Advanced Oxidation Processes)
UV	Ultravioleta
GAC	Carbón activado granular (Granular Activated Carbon)
MCM	Mesoporous Catalytic Material (sílice mesoporosa)
SBA	Santa Barbara Amorphous (sílice mesoporosa)