

TRATAMIENTOS QUÍMICOS DE AGUAS RESIDUALES

Carmen Arnáiz, Juan Miguel Medialdea y Emilio Díaz

*Departamento de Ingeniería Química y Ambiental,
Escuela Universitaria Politécnica, Universidad de Sevilla*

Summary

Both chemical and biological processes for wastewater treatment have inherent limitations in applicability, effectiveness and cost. Chemical treatments are mostly appropriate for wastewater with recalcitrant compounds, but their use as a complete destruction method generates high costs. Although biological treatment is considered an efficient destructive process, it is suitable only for non toxic wastewaters. Compounds that are toxic, inhibitory or refractory to biological degradation could be pretreated by a chemical process to produce biodegradable intermediates, which increases removal efficiency. A combination of biological followed by chemical processes may prove useful for wastewater containing large amounts of biodegradable organics in addition to relatively small concentration of recalcitrant pollutants. This study reviews advanced and conventional chemical processes for wastewater treatment.

Introducción

Existen una gran variedad de tratamientos químicos y biológicos para la depuración de aguas residuales, cada uno de ellos con limitaciones relativas a su grado de aplicabilidad, eficiencia y costes económicos. Los tratamientos químicos son apropiados cuando el agua residual contiene compuestos recalcitrantes a la biodegradación, y tóxicos o inhibidores del cultivo biológico. No obstante, su empleo hasta la degradación total de estos compuestos puede generar importantes costes económicos. La combinación de procesos biológicos y químicos, ya sea como pre- o post-tratamientos, puede ser una alternativa razonable para este tipo de aguas residuales. En este trabajo, se realiza una revisión de los principales tratamientos químicos aplicados a la depuración de aguas residuales.

INTRODUCCIÓN

La naturaleza de los contaminantes que aparecen en las aguas residuales es muy diversa, estando presentes en ellas una amplia gama de compuestos químicos, mayoritariamente orgánicos, cuya eliminación requiere del desarrollo de tecnologías cada vez más sofisticadas.

En términos generales, los tratamientos disponibles en la actualidad que tienen por objeto la eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas residuales pueden ser divididos en cuatro grupos (Gulyas, 1997):

1. Procesos de separación, cuya finalidad es concentrar y separar los contaminantes sin alterarlos químicamente.

2. Procesos degradativos (v. gr. degradación biológica), en los que los contaminantes orgánicos son oxidados totalmente hasta CO₂ (mineralización).

3. Procesos que conllevan una modificación química (v. gr. por oxidación o reducción), pero no la mineralización total de los contaminantes.

4. Procesos en los que el agua residual es preparada mediante la adición de ciertos compuestos químicos, para ser luego sometida a algún proceso separativo o de degradación (v. gr. rotura de emulsiones, floculación, precipitación o ajuste de pH).

Estos sistemas de tratamiento presentan diferentes especificidades en cuanto a los contaminantes orgánicos que pueden ser eliminados (v. gr. si se trata de compuestos unidos a partículas o que están disueltos en el agua, si son o no volátiles, hidrófilos o

hidrófobos, etc.). Algunos son adecuados para elevadas concentraciones de contaminantes (v. gr. incineración u oxidación húmeda), mientras que otros son más eficaces si los contaminantes están poco concentrados (v. gr. ozonización). Por último, algunos de estos procesos son utilizados ampliamente, mientras que otros se hallan aún en fase de experimentación (v. gr. reducción electroquímica).

El diagrama de la **figura 1** muestra distintas estrategias en la elección del sistema de tratamiento apropiado para la eliminación de contaminantes orgánicos.

En algunos casos, la reutilización del agua, ya sea para su consumo o para su devolución a los cauces en condiciones adecuadas, y el reciclado de sus constituyentes pueden lograrse mediante la aplicación de procesos de separación. Este tipo de sistemas de tratamiento, de naturaleza esencialmente física, incluye técnicas de separación sólido/líquido (sedimentación, hidrociclones, centrifugación, flotación, filtración, microfiltración, ultrafiltración), separación por coalescencia, ósmosis inversa, adsorción, stripping, destilación, evaporación del agua residual, intercambio iónico y otros métodos menos conocidos. En todos los casos se trata de procesos no destructivos, es decir, se limitan a transferir los contaminantes del agua a una segunda fase, eliminándolos sólo parcialmente.

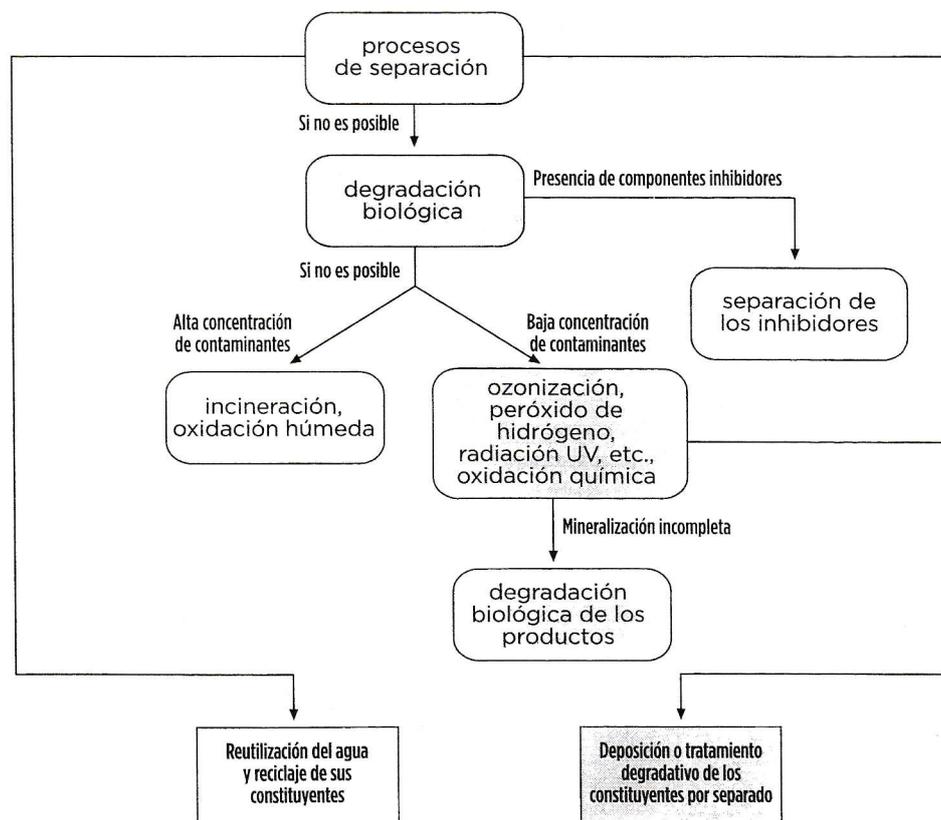
Si, por alguna razón, no resulta viable separar los constituyentes orgánicos del agua residual con vistas a su posterior reutilización (v. gr. debido a un coste muy elevado), la degradación biológica

se convierte en el proceso más ampliamente utilizado para la eliminación de estas sustancias.

Grosso modo, los procesos biológicos constituyen el sistema más efectivo para el tratamiento de la mayoría de los contaminantes de naturaleza orgánica presentes en las aguas. Con unos costes de explotación y mantenimiento relativamente bajos (de 3 a 10 veces menores que los procesos de oxidación química, Marco et al., 1997), los tratamientos biológicos son capaces de destruir completamente los contaminantes del agua, transformándolos en dióxido de carbono, metano, nitrógeno molecular y agua (Daphne, 1994). Sin embargo, los sistemas biológicos no ofrecen resultados satisfactorios cuando son aplicados a determinadas aguas residuales de origen industrial. Ello se debe a que muchos de los contaminantes orgánicos presentes en tales aguas son inhibidores, tóxicos, o resistentes a la degradación biológica. La forma, el tamaño, o ambas propiedades de la estructura molecular de estos compuestos, pueden resultar letales para el cultivo biológico encargado de su degradación o, simplemente, irreconocibles por sus sistemas enzimáticos (Borja et al., 1993).

Si tales compuestos, denominados recalcitrantes por su capacidad para permanecer inalterados tras ser sometidos a la acción de un cultivo biológico (Fewson, 1988), no son eliminados mediante algún otro tipo de proceso, solo o combinado con el tratamiento biológico, su vertido a ríos y cauces secundarios puede hacerlos llegar en último término a los embalses y otras fuentes de agua destinadas al consumo público. Una vez allí, la posibilidad de que sean incorporados al organismo humano se

FIGURA 1
estrategias de decisión para la elección de sistemas de tratamiento de aguas residuales (modificado de Gulyas, 1997)



incrementa a través del consumo directo de organismos acuáticos o de la propia agua.

Para la eliminación de los compuestos orgánicos recalcitrantes de las aguas residuales industriales, el agua debe ser sometida a algún tratamiento no biológico como complemento a la degradación biológica. Los procesos de separación, de tipo físico, no distinguen los compuestos recalcitrantes de aquellos que no lo

LAS ALTAS PRESIONES PERMITEN LA DISOLUCIÓN DE UNA MAYOR CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO EN EL AGUA

son, por lo que su campo de aplicación se encuentra muy condicionado por las características de las aguas residuales. Por el contrario, los tratamientos químicos se están empleando cada vez con más éxito como método para la eliminación de sustancias recalcitrantes de este tipo de efluentes, por su mayor versatilidad.

TRATAMIENTOS QUÍMICOS DE AGUAS RESIDUALES

En términos generales, los tratamientos químicos de las aguas residuales incluyen toda una serie de procesos en los que la eliminación de los contaminantes se lleva a cabo por medio de su oxidación química. En otras palabras, se trata de procesos de depuración no biológicos en los que, en última instancia, el agente depurador es el oxígeno (Gulyas, 1997). La destrucción de los compuestos contaminantes puede ser total hasta CO_2 y H_2O , o bien parcial, siendo transformados en intermedios menos peligrosos o del todo inocuos (Mendoza et al., 1998).

Dependiendo de la forma en la que intervenga el oxígeno durante el proceso, estos tratamientos pueden ser agrupados en dos grandes clases:

- Procesos de oxidación avanzada, que incluye aquellos que operan a temperatura ambiente generando radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) altamente reactivos (v. gr. ozonización, peróxido de hidrógeno, combinaciones de ambos, etc.) y procesos en los que la oxidación discurre a altas presiones y temperaturas (oxidación húmeda).
- Procesos de oxidación química, agrupados bajo este nombre tan sólo para diferenciarlos de los citados anteriormente y de las oxidaciones de tipo electrolítica y biológica. En estos procesos, el oxígeno se halla “empaquetado” en algún agente químico en elevado estado de oxidación y altamente reactivo (v. gr. permanganato potásico).

Procesos de oxidación avanzada

La oxidación avanzada de un agua residual se realiza comúnmente con algunas de las siguientes sustancias (Mendoza et al., 1998):

- O_2 a altas presiones y temperaturas
- ozono (O_3)
- peróxido de hidrógeno (H_2O_2)
- combinaciones de O_3 , H_2O_2 y radiación UV

Oxidación húmeda

La oxidación acuosa en condiciones subcríticas (por debajo del punto crítico del agua, 221 bares y $374\text{ }^\circ\text{C}$), denominada generalmente oxidación húmeda, es un proceso de oxidación de sustancias disueltas en agua o en suspensión, que se lleva a cabo a elevadas presiones y temperaturas (generalmente en un intervalo de 20-200 bares y $150\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$). Las altas presiones permiten la disolución de una mayor concentración de oxígeno en el agua, manteniendo ésta a la vez en estado líquido. Las altas temperaturas hacen posible que la reacción de oxidación tenga lugar a gran velocidad, obteniéndose elevados rendimientos de eliminación en pequeños tiempos de residencia. Además, al ser tratados los residuos en un sistema cerrado, no existen problemas asociados a emisiones incontroladas de los efluentes líquido y gaseoso.

Los principales productos de la oxidación húmeda de compuestos orgánicos son anhídrido carbónico, agua y compuestos orgánicos de bajo peso molecular, especialmente ácido acético (Foussard et al., 1989). El proceso ha sido aplicado a una gran variedad de residuos, desde compuestos puros (Otal et al., 1997; Sánchez et al., 2004) hasta residuos complejos (Wu et al., 1987; Foussard et al., 1989; Chen et al., 2003), obteniéndose en la mayoría de los casos resultados muy favorables.

Actualmente, la oxidación en fase acuosa en condiciones subcríticas e incluso supercríticas, constituye una tecnología de depuración innovadora y eficaz en comparación con los tratamientos convencionales (López, 1996). Sin embargo, las estrictas condiciones en que se desarrolla y el equipamiento necesario hacen de ella un proceso caro y difícil de aplicar en la práctica a nivel industrial, resultando económicamente viable sólo para el tratamiento de aguas residuales con una Demanda Química de Oxígeno situada entre 20 y 150 g L^{-1} (Gulyas, 1997).

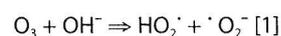
Ozonización

El ozono es un potente oxidante frecuentemente utilizado en el tratamiento de aguas destinadas a consumo público, pero que está siendo introducido en el campo de la depuración de aguas residuales. El ozono disuelto es altamente selectivo, atacando a los compuestos orgánicos con dobles enlaces carbono-carbono y generando intermedios ricos en grupos carbonilo (v. gr. aldehí-

LA APLICACIÓN DEL OZONO DEBERÍA DEJAR INTACTAS MOLÉCULAS TALES COMO LAS PROTEÍNAS Y LOS AZÚCARES

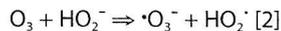
dos y cetonas) y peróxido de hidrógeno. Teóricamente, su aplicación debería dejar intactas moléculas tales como las proteínas y los azúcares, que por otra parte, son fácilmente biodegradables, y deberían destruir selectivamente compuestos tales como ácidos grasos no saturados y sustancias de naturaleza aromática (Andreozzi et al., 1992, 1994).

Además, en las soluciones acuosas de ozono se generan radicales OH, los cuales presentan elevada inespecificidad y fuerte poder oxidante (Gulyas, 1997). La formación de radicales OH se ve incrementada con el aumento de pH, siendo la reacción inicial la siguiente:



Esta propiedad explica la eficacia mostrada por los procesos de oxidación avanzada que operan a temperatura ambiente, y en los que la mediación de los radicales OH generados consigue aumentar significativamente la velocidad total de la reacción y, por tanto, la eficiencia global del tratamiento.

Así, durante el ataque del ozono a los dobles enlaces carbono-carbono, los aniones de peróxido de hidrógeno formados reaccionan con nuevas moléculas de ozono disueltas, dando como resultado la formación de más radicales OH a una velocidad unas 40.000 veces superior a la de la reacción [1] y según la reacción siguiente:



Peróxido de hidrógeno (H₂O₂)

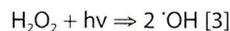
Por sus numerosas aplicaciones como método unitario, se tratará en el apartado dedicado a la oxidación química. No obstante, en sentido estricto, el procedimiento con peróxido de hidrógeno se considera un proceso de oxidación avanzada.

Combinaciones de O₃, H₂O₂ y radiación UV

El efecto de la reacción [2] se utiliza en el tratamiento combinado ozono/peróxido de hidrógeno. Compuestos como el 1,1,2-tricloroetano son eliminados muy lentamente de las soluciones acuosas en las que se encuentran si se utiliza ozono como único agente oxidante (Paillard et al., 1988), mientras que la velocidad de eliminación aumenta significativamente si se combinan ozono y peróxido de hidrógeno.

Otro proceso de oxidación avanzada es el tratamiento ozono/radiación UV, cuya utilización se ha demostrado eficaz en la eliminación de 4-clorofenol de soluciones acuosas. Mientras que la radiación UV usada como tratamiento único sólo tiene efectos marginales en la disminución de Carbono Orgánico Total de este tipo de soluciones, combinada con el ozono resulta eficaz (Esplugas et al., 1994; Pera et al., 2004).

Del mismo modo, también pueden combinarse la radiación UV y el peróxido de hidrógeno (Pera-Titus et al., 2004) en un tratamiento en el que éste es fotolizado y proporciona dos radicales OH, según la ecuación:



En la **tabla 1** se muestran algunos sistemas de oxidación avanzada habituales, en los que se generan radicales OH a temperatura ambiente.

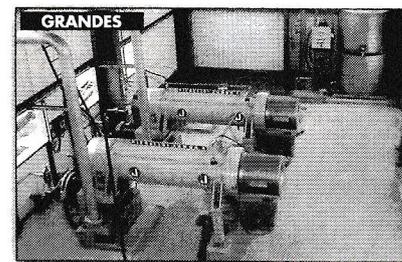
La tecnología para aplicación del ozono a gran escala está bien desarrollada. Sus aplicaciones en la depuración de residuos industriales no son numerosas, aunque ha sido demostrada su viabilidad para los cianuros, fenoles, hidrocarburos clorados, compuestos aromáticos polinucleares y pesticidas (Bailey, 1978; Gilbert, 1987; Andreozzi et al., 1995; Beltrán et al., 1999; Contreras et al., 2003).

Del mismo modo, los otros procesos de oxidación avanzada con radicales hidroxilo son cada vez más utilizados en depuración (Sawai y Yamazaki, 1981; Andreozzi et al., 1995; Benítez et al., 2003; Gernjak et al., 2004).

Sin embargo, la ozonización o cualquier otro proceso en el que intervenga el ozono, puede ser costosa. Por una parte, al tratarse

¿ DESHIDRATACIÓN
DE FANGOS?

LA SOLUCIÓN ESTÁ EN PIERALISI



PIERALISI
tiene una
máquina para
cada caudal
y una solución
para cada
problema.
Decanters
centrífugos
con caudales
hidráulicos
desde 2.500 l/h
hasta
140.000 l/h.

**Calidad, innovación,
alta tecnología...
son los motores
de la credibilidad
de PIERALISI en el mundo**

PIERALISI
ESPAÑA S.L.

FÁBRICA: Avda. Alcalde Caballero, 69
50015 ZARAGOZA (España)
Tel. 976 46 60 20 - Fax: 976 73 28 16
e-mail: comercial@pialisi.net

Tabla 1 Procesos de oxidación avanzada que generan radicales OH a temperatura ambiente

Proceso	Radicales generados
Ozonización	$\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, $\text{HO}_2\cdot$, $\cdot\text{O}_3^-$, $\text{HO}_3\cdot$
Ozono/Peróxido de Hidrógeno	$\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, $\text{HO}_2\cdot$, $\cdot\text{O}_3^-$, $\text{HO}_3\cdot$
Ozono/UV	$\cdot\text{OH}$
Peróxido de Hidrógeno/UV	$\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$
Oxidación Fotocatalítica	$\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$
Reacción de Fenton Fotoasistida	$\cdot\text{OH}$
Irradiación con Electrones Acelerados	$\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, $\cdot\text{O}_2^-$, $\text{HO}_2\cdot$
Irradiación Gamma	$\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, $\cdot\text{O}_2^-$, $\text{HO}_2\cdot$
Ultrasonidos	$\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$
Ultrasonidos/Peróxido de Hidrógeno	$\cdot\text{OH}$

de un gas inestable, debe ser producido en el mismo punto en que será utilizado. Por otra, dado que tiene que ser disuelto para poder reaccionar con los constituyentes del agua residual, se requiere el uso de reactores altamente eficientes en la transferencia de masas.

Procesos de oxidación química

En estos procesos, el oxígeno, como se ha indicado anteriormente, no se aplica directamente, sino que forma parte de la molécula del agente oxidante (Thayer, 1990).

Características de operación de los procesos de oxidación química

El primer paso en la operación de cualquier proceso de oxidación química es la comprobación y ajuste del pH de la disolución que ha de ser tratada. Posteriormente se añade el agente oxidante en forma de gas (v. gr. gas cloro), en solución (v. gr. hipoclorito), o en forma sólida si se cuenta con un equipo de mezcla adecuado. Los tiempos de mezcla varían, pero suelen ser del orden de segundos a minutos para la mayoría de instalaciones a escala comercial (Thayer, 1990). En algunos casos, como en la destrucción de cianuro, con frecuencia se necesita reajustar el pH y volver a añadir más oxidante al residuo (Bailey, 1978).

Una vez producida la reacción entre el oxidante y el agua residual, la solución final oxidada es sometida generalmente a alguna forma de tratamiento destinado a sedimentar o precipitar cualquier material oxidado insoluble, metales y otros residuos, así como la forma química reducida e insoluble de ciertos agentes oxidantes (v. gr. dióxido de manganeso, MnO_2 , obtenido tras la adición de permanganato) (Lee, 1980; Thayer, 1990).

La mayor ventaja de la oxidación química frente a los procesos de oxidación avanzada es la sencillez del equipamiento necesario para su operación. Éste incluye depósitos para los agentes oxidantes y para los residuos, equipos de dosificación y depósitos de mezcla con agitadores para proporcionar el contacto apropiado del oxidante con el agua residual. También se necesita instrumentación básica para determinar la concentración y el pH, así como el grado de desarrollo de la reacción de oxidación. El proceso de oxidación puede ser controlado por un electrodo de potencial de oxidación-reducción, cuya medida está empíricamente relacionada con la condición de reacción y revela la relación entre los constituyentes oxidados y los reducidos (Thayer, 1990).

Aplicaciones de la oxidación química en la gestión de residuos contaminantes

Existe en el mercado una amplia variedad de agentes oxidantes disponibles para la eliminación de contaminantes. Los compues-

Tabla 2 Aplicaciones de oxidación química identificadas para el tratamiento de residuos

Oxidante	Residuo
Gas cloro	Sulfuro, mercaptanos
Gas cloro y cáusticos (cloración alcalina)	Cianuro
Dióxido de cloro	Cianuro, pesticidas (v. gr. Diquat, Paraquat)
Hipoclorito sódico	Cianuro
Hipoclorito cálcico	Cianuro
Permanganato potásico	Cianuro, fenol, pesticidas (v. gr. Diquat, Paraquat), aldehídos, mercaptanos
Permanganato	Manganeso
Peróxido de hidrógeno*	Fenol, cianuro, compuestos de azufre, plomo
Ácido nitroso	Bencidena

*Incluido aquí por sus numerosas aplicaciones como tratamiento unitario. No obstante, en sentido estricto, el tratamiento con peróxido de hidrógeno se considera un proceso de oxidación avanzada.

tos formados a partir de elementos metálicos en alto estado de oxidación (v. gr. permanganato potásico) son quizás los más utilizados, al igual que las diferentes formas químicas del cloro, flúor y resto de los halógenos. El peróxido de hidrógeno (H_2O_2), compuesto que ya ha sido discutido en cuanto a su aplicación combinada con el ozono, es también un agente oxidante comúnmente usado en la depuración de aguas residuales de diversa naturaleza.

En la **tabla 2** se muestran las aplicaciones más utilizadas de algunos agentes químicos disponibles en el mercado para el tratamiento de residuos.

A nivel industrial, los procesos de oxidación química se aplican sobre todo a la eliminación de contaminantes en concentraciones traza de efluentes líquidos, y al tratamiento de cianuros procedentes de operaciones tales como el recubrimiento y el acabado de los metales (IQN, 1990, 1991).

La concentración de los cianuros presentes en los residuos de las industrias de recubrimiento influye en la selección del proceso de tratamiento a seguir. Se puede utilizar hipoclorito o cloración alcalina (cáustica más cloro gas) para oxidar los cianuros a cianatos o para oxidarlos completamente a nitrógeno y CO_2 , aunque los hipocloritos de calcio, magnesio y sodio son usados más frecuentemente que el cloro gaseoso. La razón estriba en que los hipocloritos son más fáciles y seguros de usar, y no requieren la adición de álcali suplementaria. El

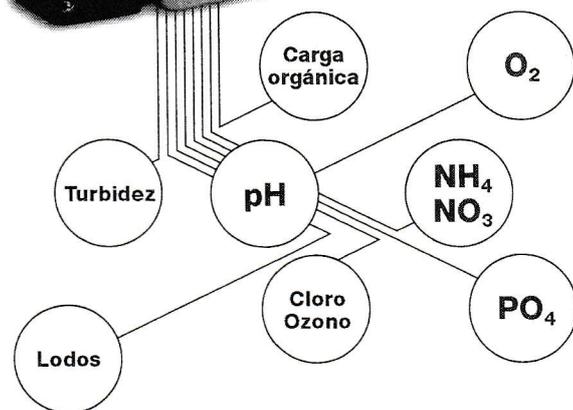
EXISTE UNA AMPLIA VARIEDAD DE AGENTES OXIDANTES PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES

permanganato potásico ($KMnO_4$) y el peróxido de hidrógeno también son utilizados para oxidar residuos de cianuro, siendo la principal ventaja de ambos tratamientos el hecho de que la producción continua de iones hidróxido (OH^-) que tiene lugar durante los procesos de oxidación, hace innecesario reajustar el pH del medio añadiendo álcali (IQN, 1990, 1991).

La eliminación de los fenoles y derivados es otra de las aplicaciones industriales más usuales de la oxidación química, aunque sólo resulta económicamente rentable a bajas concentraciones de fenol (Vella et al., 1990). Generalmente, en los procesos de oxidación química, los fenoles son transformados en compuestos intermedios (no en CO_2 y H_2O), por lo que únicamente se produce un cierto descenso de la Demanda Química de Oxígeno del agua (Yurramendi et al., 1995).

En presencia de pequeñas cantidades de sales de hierro, manganeso, cromo o cobre, el peróxido de hidrógeno es un oxidante efectivo del fenol, siendo el rango óptimo de pH entre 3 y 5. El dióxido de cloro oxida los fenoles sin generar clorofenoles. Puede usarse también hipoclorito sódico, pero no cloro gas, ya que este compuesto origina clorofenoles, más tóxicos y de olor y sabor más desagradable que el fenol de partida (Yurramendi et al., 1995). Contenidos variables o elevados de fenol requieren, para seguridad del tratamiento, dosis en exceso de dióxido de

ANÁLISIS EN CONTINUO
CONTROLADOR
SC 1000



Controlador SC 1000: más versátil que nunca

- Reducción de costes:
un controlador para todos los sensores
- Para usar en cualquier parte:
de forma descentralizada o en red
- Sistema abierto:
para todas las señales de medida existentes
- Flexible para satisfacer necesidades futuras:
ampliable en cualquier momento

El SC 1000 y los sensores digitales de HACH LANGE forman un sistema perfectamente armonizado, bien sea para una solución descentralizada o bien para una red compleja. El sistema puede configurar individualmente hasta 8 sensores para satisfacer sus necesidades de una forma sencilla.

Para más información:

www.hach-lange.es

Tfno: 902 13 14 41

E-mail: info@hach-lange.es

HACH LANGE

UNITED FOR WATER QUALITY

cloro, con el riesgo de introducir en el agua contenidos demasiado elevados de clorito sódico.

El permanganato potásico es uno de los oxidantes más utilizados en la eliminación de fenoles. Durante la reacción, el KMnO_4 es reducido a dióxido de manganeso (MnO_2) el cual, aparte de poder ser eliminado fácilmente, actúa también como coagulante y ayuda a sedimentar otros materiales presentes en el agua residual (Anderson, 1975; Carus Chem. Co., 1977; Water Pollut. Control Fed., 1981; Moyers y Wu, 1985; Grant, 1989; Vella et al., 1990; Medialdea et al., 1999).

Las aplicaciones de los oxidantes químicos en la eliminación de compuestos de azufre están centradas en el problema de la eliminación de los malos olores. Existe una abundante literatura acerca del uso de soluciones oxidantes de permanganato potásico para eliminar los compuestos de azufre orgánico existentes en el aire procedente de plantas de depuración de aguas residuales y otras instalaciones industriales (Humphrey y Eikleberry, 1962; Welch, 1963; Williams, 1963; Swanger, 1969; Pisarczyk y Rossi, 1982; Lalezary et al., 1985; IQN, 1993; Tomar y Abdullah, 1994).

Debido a la resistencia de los pesticidas a la biodegradación, se han investigado diversos métodos oxidativos químicos para eliminar este tipo de residuos del agua. Gomaa y Faust (1974) han experimentado con permanganato potásico, cloro y dióxido de cloro para eliminar concentraciones residuales de los pesticidas comerciales Diquat y Paraquat del agua. La aplicación de permanganato potásico provocó una oxidación bastante completa de los pesticidas en oxalato, amoníaco y agua, necesiándose de varias reacciones intermedias y de un pH por encima de 8. Cuando se usaron cloro y dióxido de cloro, las reacciones se completaron en menos de un minuto para pH por encima de 8 (Gomaa y Faust, 1974).

De igual modo, los agentes químicos oxidantes han sido usados con menor frecuencia para el control de residuos orgánicos en el tratamiento de aguas residuales. Hipoclorito sódico y cálcico, permanganato potásico y peróxido de hidrógeno han sido apli-

LOS AGENTES QUÍMICOS OXIDANTES HAN SIDO USADOS CON MENOR FRECUENCIA PARA EL CONTROL DE RESIDUOS ORGÁNICOS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

cados a la eliminación de aldehídos, mercaptanos, fenoles, bencidina y ácidos no saturados de numerosos residuos industriales (Lee, 1980; Castegnaro et al., 1981; Grant, 1989; Wang, 1992; Medialdea et al., 2000; Herrera et al., 2000; Peres et al., 2004).

Recientemente, la aplicación experimental de permanganato potásico en esquemas de tratamiento físico-químico para la eliminación de manganeso y cinc solubles de aguas naturales contaminadas con metales pesados, se ha revelado como una tecnología eficaz y a un coste razonable en el tratamiento de choque de este tipo de efluentes (Medialdea et al., 1999).

Finalmente, se puede indicar que los contaminantes orgánicos disueltos en aguas residuales industriales también pueden ser oxi-

dados por métodos electrolíticos, tales como la oxidación anódica, proceso en el que los compuestos originales van perdiendo electrones que se concentran en el ánodo. Como resultado, los radicales e iones generados forman intermedios cada vez más oxidados hasta rendir, en último término, CO_2 (Johnson et al., 1972; Kraft et al., 2003).

Para el caso concreto de la eliminación de fenoles, se ha propuesto el tratamiento electroquímico como una técnica alterna-

LOS CONTAMINANTES ORGÁNICOS DISUELTOS EN AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES TAMBIÉN PUEDEN SER OXIDADOS POR MÉTODOS ELECTROLÍTICOS, COMO LA OXIDACIÓN ANÓDICA

tiva que permite tratar efluentes muy concentrados en fenol y reducir su contenido por debajo de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (Yurramendi et al., 1995).

Se ha descrito igualmente la oxidación de aguas residuales industriales utilizando peroxidisulfato (Gulyas, 1997), proceso en el que pueden obtenerse porcentajes de eficacia en la eliminación de Carbono Orgánico Total situadas entre el 20% (piridina) y el 100% (en el tratamiento del o-cresol). Durante la oxidación de los componentes orgánicos del agua residual, el peroxidisulfato es reducido a sulfato, el cual puede volver a generar electroquímicamente peroxidisulfato. El peroxidisulfato es más estable que el ozono y que el peróxido de hidrógeno.

TRATAMIENTOS INTEGRADOS QUÍMICO-BIOLÓGICOS DE AGUAS RESIDUALES

Ya se ha visto que los procesos de oxidación no biológicos, tales como la oxidación húmeda, los sistemas basados en ataques por medio de radicales OH, los procesos de oxidación química, e incluso los tratamientos electroquímicos, se están empleando actualmente en la búsqueda de métodos óptimos para eliminar las sustancias tóxicas de las aguas residuales. Aunque en la mayoría de los tratamientos los resultados obtenidos son cada vez mejores, a menudo la cantidad de oxidante requerida es tan alta y el equipamiento necesario para el proceso tan caro que el desarrollo comercial de tales sistemas de tratamiento es poco razonable desde el punto de vista económico.

Una alternativa para completar los procesos de depuración de las aguas residuales ricas en compuestos recalcitrantes, que en la práctica podría resultar más barata y eficaz que cualquier tratamiento químico o biológico por separado, es la aplicación de un sistema de tratamiento que combine la degradación biológica con algún proceso químico rápido que destruya o modifique las moléculas no biodegradables.

Scott y Ollis (1995) consideran 4 tipos de aguas residuales en las que resultaría ventajoso aplicar tratamientos integrados químico-biológicos:

1. Residuos formados exclusivamente por compuestos recalcitrantes.

2. Efluentes biodegradables con pequeñas cantidades de sustancias recalcitrantes.
3. Aguas residuales esencialmente biodegradables, pero que contienen compuestos inhibidores.
4. Compuestos intermedios de carácter inhibitor, producidos química o biológicamente (dead-end-products).

Cada tipo de residuo debe ser considerado por separado, a fin de decidir qué tratamientos (químicos o biológicos) son más adecuados, y cual será el orden e intensidad de ambos tipos de procesos.

La mayor parte de la literatura sobre el uso en serie de procesos químicos y biológicos concierne al tratamiento de una amplia variedad de aguas residuales industriales con elevada toxicidad o resistencia a la degradación biológica (tipos 1 y 4 en Scott y Ollis, 1995). En estos casos, las aguas son generalmente sometidas a pretratamiento químico con el objeto de transformar los compuestos recalcitrantes en intermedios biodegradables. Los procesos químicos utilizados incluyen fundamentalmente procesos de oxidación avanzada con radicales hidroxilo (ozono, peróxido de hidrógeno y radiación UV) y procesos de oxidación química, en los que el permanganato potásico es el reactivo más utilizado (Sawai y Yamazaki, 1981; Tanaka et al., 1993; Kiwi et al., 1993; Hao et al., 1994; Andreozzi et al., 1995; Mantzavinis et al., 1997; Otal et al., 2004).

En aguas residuales ricas en compuestos biodegradables, pero que no pueden ser atacados directamente debido a la presencia de algunos constituyentes inhibidores (tipo 3 en Scott y Ollis, 1995) (v. gr. metales pesados), debe realizarse una eliminación previa de los mismos (v. g. precipitación de los metales pesados).

La alternativa opuesta –pretratamiento biológico seguido de oxidación química– resulta más adecuada para la depuración de aguas que contienen grandes cantidades de compuestos orgánicos biodegradables y pequeñas concentraciones de sustancias biorresistentes (tipo 2 en Scott y Ollis, 1995). Las aguas residuales urbanas y las derivadas de la industria agroalimentaria contienen algunos contaminantes recalcitrantes en concentraciones relativamente pequeñas. Sin embargo, su carácter refractario a la degradación biológica y, en definitiva, su toxicidad,

LAS AGUAS RESIDUALES URBANAS Y LAS DERIVADAS DE LA INDUSTRIA AGROALIMENTARIA CONTIENEN CONTAMINANTES RECALCITRANTES EN CONCENTRACIONES RELATIVAMENTE PEQUEÑAS

impiden que dichas aguas puedan ser vertidas a los cauces receptores sin tratamiento previo. En tales casos, la combinación de tratamiento biológico seguido de oxidación química puede ser el sistema de depuración más idóneo. Este esquema de tratamiento, mucho menos extendido que el anterior, ha sido aplicado ya con buenos resultados (Medialdea et al., 2000; Kotsou et al., 2004).

En cuanto al factor económico, hay que indicar que los costes de inversión y mantenimiento de los procesos de degradación biológica son mucho menores que los requeridos para los tratamientos químicos (Marco et al., 1997), por lo que en cualquier sistema integrado son los procesos químicos los responsables de los mayores desembolsos económicos. ®

CONCLUSIONES

Los procesos de oxidación avanzada son efectivos pero costosos, lo que hace que su utilización no pase de ser meramente experimental en la mayoría de los casos. Por el contrario, los procesos de oxidación química, cuya operación es sensiblemente más sencilla, podrían constituir una herramienta adecuada para su uso a nivel comercial como complemento a la degradación biológica de efluentes.

La oxidación química debe ser explorada todavía más en cuanto a su viabilidad en el tratamiento de residuos. Es necesario evaluar, fundamentalmente en términos económicos, la eficacia comparativa de los diferentes agentes oxidantes disponibles, a fin de encontrar la mejor solución para cada caso. Una posibilidad real consiste en profundizar en el conocimiento de aquellos oxidantes químicos cuyos costes de producción y distribución se encuentren bien establecidos. A la hora de implantar dichas tecnologías en el mercado, esta ventaja es evidente, restando tan sólo optimizar su eficacia a nivel técnico.

Por último, estrategias combinadas químico-biológicas pueden ser la única alternativa económicamente viable para la depuración de determinadas aguas residuales de origen industrial con compuestos recalcitrantes, tóxicos o inhibidores de la actividad biológica.

BIBLIOGRAFÍA

1. Anderson, C. 'Potassium permanganate control of certain organic residues in air and wastewater' *Internal Research Report*, Carus Chemical Company. La Salle, Illinois, USA (1975).
2. Andreozzi, R., Caprio, V., D'Amore, M.G., Insola, A. '1,2, Phenylenediamine abatement in aqueous solution by ozone' *Environ. Technol.* (1994) n.º 15, pp 189-193.
3. Andreozzi, R., Caprio, V., D'Amore, M.G., Insola, A. 'p-Coumaric acid abatement by ozone in aqueous solution' *Water Res.* (1995) n.º 29, pp 1-6.
4. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. 'Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery' *Catal. Today* (1999) n.º 53, pp 51-59.
5. Andreozzi, R., Insola, A., Caprio, V., D'Amore, M.G. 'Quinoline ozonation in aqueous solution' *Water Res.* (1992) n.º 26, pp 639-643.
6. Bailey, P.S. 'Ozonation in organic chemistry' *Academic Press* New York, USA (1978).
7. Beltrán, F.J., García, J.F., Frades, J., Álvarez, P., Gimeno, O.

- 'Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters' *Water Res.* (1999) n.º 33, pp 723-732.
8. Benítez, F.J., Acero, J.L., Leal, A.I. 'Purification of storage brines from the preservation of table olives' *J. Hazard. Mater.* (2003) n.º 96, pp 155-169.
9. Borja, R., Martín, A., Maestro, R., Luque, M., Durán, M.M. 'Enhancement of the anaerobic digestion of wine distillery wastewater by the removal of phenolic inhibitors' *Biores. Technol.* (1993) n.º 45, pp 99-104.
10. Carus Chem. Co., 'CAIROX® destroys tastes and odors and gives you a list of other benefits at no extra cost!' Form M 1050 Rev. LaSalle, Ill. USA (1977).
11. Castegnaro, M.L., Michelon, J., Malaveille, C., Hautefeuille, A. 'Decontamination of carcinogenic laboratory waste before disposal' *Int. Environ. Safety* (1981) October, pp 9-12.
12. Chen, G., Lei, L., Hu, X., Yue, P.L. 'Kinetic study into the wet air oxidation of printing and dyeing wastewater' *Sep. Purif. Technol.* (2003) n.º 31, pp 71-76.
13. Contreras, S., Rodríguez, M., Al Momani, F., Sans, C., Esplugas, S. 'Contribution of the ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol' *Water Res.* (2003) n.º 37, pp 3164-3171.
14. Daphne, L.S. 'Hazardous organic waste amenable to biological treatment' En "Biotechnology for the Treatment of Hazardous Waste" Ed. D.L. Stoner. Chelsea, MI. Lewis Publishers (1994).
15. Esplugas, S., Yue, P.L., Pérez, M.I. 'Degradation of 4-chlorophenol by photolytic oxidation' *Water Res.* (1994) n.º 28, pp 1323-1328.
16. Fewson, C.A. 'Biodegradation of xenobiotic and other persistent compounds: the causes of recalcitrance' *Trends Biotechnol.* (1988) n.º 6, pp 148-153.
17. Foussard, J.N., Debellefontaine, H., Besombes-Vailhé, J. 'Efficient elimination of organic wastes; wet air oxidation' *J. Environ. Eng.* (1989) n.º 115, pp 367-385.
18. Gernjak, W., Maldonado, M.I., Malato, S., Cáceres, J., Krutzler, T., Glaser, A., Bauer, R. 'Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton' *Sol. Energy* (2004) n.º 77, pp 567-572.
19. Gilbert, E. 'Biodegradability of ozonation products as a function of COD and COD elimination by example of substituted aromatic substances' *Water Res.* (1987) n.º 21, pp 1273-1278.
20. Gomaa, H.M., Faust, S.D. "Removal of organic pesticides from water to improve quality" Ed. W.D. Guenzi. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin. USA (1974).
21. Grant, R. 'Potassium permanganate: a versatile, natural tool in wastewater treatment' *Amer. Intl. Chem.* (1989) n.º 5, pp 16-18.
22. Gulyas, H. 'Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters' *Water Sci. Technol.* (1997) n.º 36, pp 9-16.
23. Hao, O.J., Phull, K.K., Chen, J.M. 'Wet oxidation of TNT red water and bacterial toxicity of treated waste' *Water Res.* (1994) n.º 28, pp 283-290.
24. Herrera, J.A., Tello, E., Doña, J.M., Viera, A., Valdés, C., Pérez, J., Araña, J. 'Incidence of pretreatment by potassium permanganate on hazardous laboratory wastes photodegradability' *Water Res.* (2000) n.º 34, pp 3967-3976.
25. Humphrey, S.B., Eikleberry, M.A. 'Taste and odor control using KMnO₄' *Water & Sewage Works* (1962) n.º 109, pp 142-144.
26. Industrial Química del Nalón, S. A. 'Tratamiento de las aguas cianuradas de galvanotecnia con permanganato potásico' *Publicación Técnica, IQN.* Oviedo (1990).
27. Industrial Química del Nalón, S. A. 'Eliminación de cianuros en aguas residuales de galvanotecnia con permanganato potásico' *Publicación Técnica, IQN.* Oviedo (1991).
28. Industrial Química del Nalón, S. A. 'Pruebas de eliminación de olores con permanganato potásico. EDAR La China, Madrid' *Publicación Técnica, IQN.* Oviedo (1993).
29. Johnson, J.W., Jiang, H.W., Hanna, S.B., James, W.J. 'Anodic oxidation of ethylenediaminetetraacetic acid on Pt in acid sulphate solutions' *J. Electrochem. Soc.* (1972) n.º 119, pp 574-581.
30. Kiwi, J., Pulgarin, C., Peringer, P., Grätzel, M. 'Beneficial effects of homogeneous photo-fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulphonate in waste water treatment' *Appl. Catal. B.* (1993) n.º 3, pp 85-99.
31. Kotsou, M., Kyriacou, A., Lasaridi, K., Pilidis, G. 'Integrated aerobic biological treatment and chemical oxidation with Fenton's reagent for the processing of green table olive wastewater' *Process Biochem.* (2004) n.º 39, pp 1653-1660.
32. Kraft, A., Stadelmann, M., Blaschke, M. 'Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process' *J. Hazard. Mater.* (2003) n.º 103, pp 247-261.
33. Lalezary, S. y Pirbazari, M. 'Air stripping, oxidation, and activated carbon adsorption studies for the removal of taste and odor organics from water: Final report' Submitted to Metropolitan Water District of Southern California. Los Angeles. USA (1987).
34. Lee, D. "The oxidation of organic compounds by permanganate ion and hexavalent chromium" Open Court Publishing Company, La Salle, Illinois, USA (1980).

35. López, J. "Depuración de residuos oleosos de sentinas por oxidación acuosa" Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz, España (1996).
36. Mantzavinos, D., Lauer, E., Hellenbrand, R., Livingston, A., Metcalfe, I.S. 'Wet oxidation as a pretreatment method for wastewaters contaminated by bioresistant organics' *Water Sci. Technol.* (1997) n.º 36, pp 109-116.
37. Marco, A., Esplugas, S., Saum, G. 'How and why combine chemical biological processes for wastewater treatment' *Water Sci. Technol.* (1997) n.º 35, pp 321-327.
38. Medialdea, J.M., Arnáiz, M.C., Escot, E., García, I., García, B., López, C., Montes, M.A., Morón, M.J., Lebrato, J. 'Aplicabilidad del permanganato potásico (KMnO₄) en la depuración del agua tóxica vertida tras la rotura de la balsa de decantación, propiedad de Boliden, situada en el T. M. de Aznalcóllar, Sevilla' *Residuos* (1999) n.º 46, pp 80-85.
39. Medialdea, J.M., Arnáiz, M.C., Isac, L., Ruiz, C., Valentín, R., Martínez, M.F., García, S., Lebrato. 'Aplicación de permanganato potásico en sistemas de tratamiento integrado químico biológico en las aguas residuales de la industria agrícola' *Tecnología del Agua* (2000) n.º 198, pp 54-59.
40. Mendoza, J.A., Montañés, M.T., Palomares, A.E. "Ciencia y tecnología del medio ambiente" Servicio de Publicaciones, Universidad Politécnica de Valencia (1998).
41. Moyers, B., Wu, J. 'Removal of organic precursors by permanganate oxidation and alum coagulation' *Water Res.* (1985) n.º 19, pp 309-314.
42. Otal, E., Arnáiz, C., Gutiérrez, J.C., Lebrato, J. 'Anaerobic degradation of p-coumaric acid and pre-ozonated synthetic water containing this compound' *Biochem. Eng. J.* (2004) n.º 20, pp 29-34.
43. Otal, E., Mantzavinos, D., Delgado, M.V., Hellenbrand, R., Lebrato, J., Metcalfe I.S., Livingston, A.G. 'Integrated wet air oxidation and biological treatment of polyethylene glycol-containing wastewaters' *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (1997) n.º 70, pp 147-156.
44. Paillard, H., Brunet, R., Doré, M. 'Conditions optimales d'application du système oxidant ozone-peroxide d'hydrogène' *Water Res.* (1988) n.º 22, pp 91-103.
45. Pera, M., García, V., Baños, M.A., Giménez, J., Esplugas, S. 'Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review' *Appl. Catal. B: Environ.* (2004) n.º 47, pp 219-256.
46. Peres, J.A., Beltrán, J., Domínguez, J.R. 'Integrated Fenton's reagent-coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters' *J. Hazard. Mater.* (2004) n.º 107, pp 115-121.
47. Pisarczyk, K.S., Rossi, L.A. 'Sludge odor control and improved dewatering with potassium permanganate' *55th Annual Conference of the Water Pollut. Control Fed.* St. Louis, Missouri, USA (1982).
48. Sánchez, J., Portela, J.R., Nebot, E., Martínez, E.J. 'Wet air oxidation of long-chain carboxylic acids' *Chem. Eng. J.* (2004) n.º 100, pp 43-50.
49. Sawai, T., Yamazaki, M. 'The effect of γ -irradiation on the biodegradability of landfill leachate' *Bull. Chem. Soc. Japan.* (1981) n.º 54, pp 313-314.
50. Scott, J.P., Ollis, D.F. 'Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations' *Environ. Prog.* (1995) n.º 14, pp 88-103.
51. Swanger, G.F. 'Use of potassium permanganate at Bowling Green, Ohio' *Water Wastes Eng.* (1969) October, pp 46-47.
52. Tanaka, S., Ichikawa, T. 'Effects of photolytic pretreatment on biodegradation and detoxification of surfactants in anaerobic digestion' *Water Sci. Technol.* (1993) n.º 28, pp 103-110.
53. Thayer, A. 'Water treatment chemicals: tighter rules drive demand' *C&EN* (1990) March, pp 17-34.
54. Tomar M., Abdullah, T.H.A. 'Evaluation of chemicals to control the generation of malodorous hydrogen sulphide in waste water' *Water Res.* (1994) n.º 28, pp 2545-2552.
55. Vella, P.A., Deshinsky, G., Boll, J.E., Munder, J., Joyce, W.M. 'Treatment of low level phenols ($\mu\text{g}/\text{l}$) with potassium permanganate' *J. Water Pollut. Control Fed.* (1990) n.º 62, pp 907-914.
56. Wang, Y.T. 'Effect of chemical oxidation on anaerobic biodegradation of model phenolic compounds' *Water Environ. Res.* (1992) n.º 64, pp 268-273.
57. Water Pollution Control Federation. 'Pretreatment of industrial wastes' *Manual of practice No. FD-3.* Alexandria, Virginia, USA (1981).
58. Welch, W.A. 'Potassium permanganate in water treatment' *J. AWWA* (1963) n.º 55, pp 735-741.
59. Williams, M. 'Suddenly ... Almost Overnight ... A Tough Taste and Odor Problem!' *Water Works Eng.* (1963) January, pp 35-38.
60. Wu, Y.C., Hao, O.J., Olmstead, D.G., Hsieh, K.P., Scholze, R.J. 'Wet air oxidation of anaerobically digested sludge' *J. Water Pollut. Control Fed.* (1987) n.º 59, pp 39-46.
61. Yurramendi, L., Ipióazar, E., Pavón, J.M., Ortíz de Urbina, G., Solozábal, R., Vieitez, J.A. 'Descontaminación de efluentes fenólicos: posibilidades de las técnicas electroquímicas' *Residuos* (1995) n.º 24, pp 48-51.