

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

**OPTIMIZACIÓN Y VALIDACIÓN DE NUEVOS MÉTODOS
PARA LA DETERMINACIÓN DE SULFONATOS DE
ALQUILBENCENO LINEALES EN LODOS DE DEPURADORAS
DE AGUAS RESIDUALES**

TESIS DOCTORAL

MERCEDES VILLAR NAVARRO

SEVILLA, MAYO 2008

**OPTIMIZACIÓN Y VALIDACIÓN DE NUEVOS MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE
SULFONATOS DE ALQUILBENCENO LINEALES EN LODOS DE DEPURADORAS DE
AGUAS RESIDUALES**

El Director

El Director

Fdo.: D. Manuel Callejón Mochón
Profesor Titular del Departamento de
Química Analítica de la Universidad
de Sevilla

Fdo.: D. Juan Carlos Jiménez Sánchez
Profesor Titular del Departamento de
Química Analítica de la Universidad
de Sevilla

El Director

Fdo.: D. Esteban Alonso Álvarez
Catedrático de Escuela Universitaria del
Departamento de Química Analítica de la
Universidad de Sevilla

Trabajo presentado para aspirar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas

Fdo.: Mercedes Villar Navarro
Licenciada en Ciencias Químicas

DON ALFONSO GUIRAÚM PÉREZ, CATEDRÁTICO-DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA,

CERTIFICA: Que el presente trabajo de investigación titulado **“Optimización y validación de nuevo métodos para la determinación de sulfonatos de alquilbenceno lineales en lodos de depuradoras de aguas residuales”** que constituye la memoria presentada por la Lcda. Mercedes Villar Navarro para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla, bajo la dirección de los Doctores Manuel Callejón Mochón, Juan Carlos Jiménez Sánchez y Esteban Alonso Álvarez, profesores del mencionado Departamento, reuniendo a mi juicio las condiciones necesarias exigidas para este tipo de trabajos.

Y para que conste, expido y firmo el presente Certificado en Sevilla, a 6 de Mayo de 2008.

Fdo.: Dr. D. Alfonso Guiraúm Pérez

AGRADECIMIENTOS

A mis directores

D. Manuel Callejón Mochón, D. Juan Carlos Jiménez Sánchez y D. Esteban Alonso Álvarez, por sus consejos y atenciones.

A Manolo, por su especial dedicación y apoyo, no sólo como director, sino como compañero y amigo. Por todo lo que sé que ha hecho y hace por mí. Muchas gracias.

Al Departamento de Química Analítica de la Universidad de Sevilla

A su Director, D. Alfonso Guiraúm Pérez, por sus sugerencias y amabilidad.

A sus profesores, por todo lo que me han enseñado en estos años, especialmente a Rut y Miguel Ángel, por hacerme sentir querida y valorada, por contar siempre conmigo.

A mis compañeros, por los buenos momentos vividos. A Rocío y María por escucharme, por sus constantes ánimos, risas y confianzas.

A Sofía, Joaquín y Gustavo, por su disposición en todo momento.

Al programa de becas de Formación de Profesorado Universitario del Ministerio de Educación y Ciencia.

A todos los responsables de las EDARs por permitir la toma de las muestras que han servido para el desarrollo de esta investigación

A mis amigos

A mis niños y mis niñas, por la paciencia que han tenido, por hacerme reír, porque siempre han estado a mi lado, porque son una parte muy importante de mi vida. Os quiero.

A Borja, por su apoyo y confianza en los difíciles comienzos.

A todos mis amigos, porque nunca me he sentido sola.

A mi familia

A mi madre, por transmitirme su entusiasmo en la vida y enseñarme a luchar por lo que quiero, por la ilusión que siempre ha puesto en este proyecto, porque todo lo que he conseguido ha sido, en gran parte, gracias a ella.

A mi padre, porque me hace sentir capaz de superar cualquier cosa, por hacerme ver las cosas de la forma más sencilla, porque me aporta tranquilidad y seguridad, por confiar tantísimo en mí.

A mis hermanos, por quererme y cuidarme tanto, por todo lo que se preocupan por mí. A Javi por su complicidad, a Pilar por entenderme, ayudarme y animarme.

A mi abuela, por su cariño y sus palabras de apoyo, por su alegría y vitalidad.

A mi tía Amparo, por su interés en todo lo que le cuento, por escucharme siempre.

A todos vosotros, MUCHAS GRACIAS.

A mis padres

ÍNDICES

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICES	9
Índice de tablas	17
Índice de figuras	21
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	29
1. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL	31
1.1. Aguas residuales: definición, caracterización y contaminación	32
1.2. Marco legal de la depuración de las aguas	35
2. ESQUEMA GENERAL DE UNA ESTACIÓN DEPURADORA DE AGUAS RESIDUALES	38
2.1. Línea de agua	39
2.2. Línea de lodos	42
3. COMPOSTAJE DE LODOS DE EDARS	54
4. LODOS DE DEPURACIÓN	54
4.1. Clasificación de los lodos	55
4.2. Composición de los lodos	56
4.3. Destino final de los lodos	57
4.3.1. Destino final en distintos países	61
4.3.2. Destino final de los lodos de EDARs en España	62
4.3.2.1. El primer plan nacional de lodos (2001-2006)	63
4.3.2.2. El segundo plan nacional de lodos (2007-2015)	64
5. MARCO LEGISLATIVO	65
5.1. Relativo a la normativa sobre residuos	65
5.2. Relativo al reciclaje de lodos	66
5.2.1. Aplicación directa en la agricultura	66
5.2.1.1. Debate Europeo en torno a la modificación de la Directiva 86/278/CEE sobre reciclaje de lodos en agricultura	69
5.2.2. Compostaje de lodos	71
5.2.3. Relativas a la agricultura	71
6. CONTAMINACIÓN POR SULFONATOS DE ALQUILBENCENO LINEALES (LAS)	71
6.1. Definición, estructura química y composición	71
6.2. Propiedades físico-químicas	73
6.3. Ruta de fabricación y producción	74
6.4. Consumo y aplicación en Europa	76

6.5. Fuentes de LAS en el medio ambiente	76
6.6. Degradación y transformación de sulfonatos de alquilbenceno lineales	76
6.6.1. Estabilidad en agua	77
6.6.2. Fotodegradación	78
6.6.3. Biodegradación aerobia	78
6.6.4. Biodegradación anaerobia	78
6.7. Sulfonatos de alquilbenceno lineales en plantas de tratamiento aguas residuales.....	79
6.8. Efectos en el medio ambiente	79
6.8.1. Efectos en el suelo	79
6.8.2. Bioacumulación	80
6.8.3. Efectos biológicos	81
6.8.3.1. Efectos en los microorganismos	81
6.8.3.2. Efectos en las plantas.....	82
6.8.4. Riesgo ecológico	82
6.9. Efectos sobre la salud	83
6.9.1. Escenarios de contacto con el consumidor.....	83
6.9.1.1. Contacto directo con la piel.....	83
6.9.1.2. Contacto indirecto con la piel.....	84
6.9.1.3. Inhalación de polvos o aerosoles.....	84
6.9.1.4. Exposición oral a LAS	84
6.9.2. Evaluación de riesgos.....	85
6.9.2.1. Toxicocinética.....	85
6.9.2.2. Toxicidad aguda.....	85
6.9.2.3. Potencial cancerígeno	86
6.9.2.4. Toxicidad reproductiva	87
7. METODOLOGÍA ANALÍTICA EMPLEADA PARA LA DETERMINACIÓN DE SULFONATOS DE ALQUILBENCENO LINEALES.....	87
7.1. Extracción.....	87
7.1.1. Métodos tradicionales: extracción Soxhlet y extracción mediante ultrasonidos.....	88
7.1.2. Extracción con fluido supercrítico.....	89
7.1.3. Extracción acelerada con disolventes	89
7.1.4. Extracción por agitación a temperatura ambiente.....	89
7.1.5. Extracción mediante la formación de agregados mixtos con dodecilsulfato sódico	90

7.2. Purificación y preconcentración	90
7.3. Determinación de sulfonatos de alquilbenceno lineales	90
7.3.1. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	91
7.3.2. Cromatografía de gases (GC).....	93
7.3.3. Electroforesis capilar (CE).....	93
8. OBJETIVOS	94
9. PLAN DE TRABAJO	94
9.1. Estudio bibliográfico.....	95
9.2. Programa de toma de muestras	95
9.3. Análisis de caracterización físico-química de las muestras de lodos....	95
9.4. Estudio de las metodologías analíticas empleadas para la extracción y determinación de LAS y selección de las más adecuada	95
9.5. Interpretación de los resultados obtenidos mediante el empleo de herramientas gráficas y estadísticas	96
CAPÍTULO 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	97
1. MATERIALES Y REACTIVOS	100
1.1. Reactivos	100
1.2. Material y equipos.....	101
1.3. Disoluciones patrón	103
2. TOMA DE MUESTRA	104
2.1. Estaciones depuradoras con digestión anaerobia del lodo	105
2.2. Estaciones depuradoras con digestión aerobia del lodo	106
2.3. Estaciones depuradoras sin digestión del lodo	107
2.4. Tratamiento previo de las muestras	107
3. DETERMINACIÓN DE SULFONATOS DE ALQUILBENCENO LINEALES (LAS) MEDIANTE HPLC-DAD-FL	107
3.1. Determinación de LAS homólogos	108
3.1.1. Optimización.....	108
3.1.1.1. Elección de la columna cromatográfica	108
3.1.1.2. Optimización de la composición de la fase móvil.....	112
3.1.1.3. Optimización de la temperatura de la columna	113
3.1.2. Validación.....	113
3.1.2.1. Precisión	114

3.1.2.2. Límite de detección y límite de cuantificación, linealidad e intervalo dinámico	116
3.2. Determinación de LAS totales	119
3.2.1. Optimización.....	119
3.2.1.1. Elección de la columna cromatográfica	119
3.2.1.2. Optimización de la composición de la fase móvil.....	120
3.2.1.3. Optimización de la temperatura de la columna	121
3.2.2. Validación.....	121
3.2.2.1. Precisión	122
3.2.2.2. Límite de detección y límite de cuantificación, linealidad e intervalo dinámico	123
4. DETERMINACIÓN DE SULFONATOS DE ALQUILBENCENO LINEALES (LAS) MEDIANTE CE-DAD.....	124
4.1. Determinación de LAS homólogos	124
4.1.1. Optimización.....	124
4.1.1.1. Optimización del pH del electrolito	124
4.1.1.2. Optimización de la concentración de tampón.....	125
4.1.1.3. Optimización de la concentración de acetonitrilo como modificador orgánico	127
4.1.1.4. Optimización del voltaje de separación.....	129
4.1.1.5. Optimización del tiempo de inyección	130
4.1.1.6. Optimización de la temperatura del capilar	131
4.1.2. Validación.....	134
4.1.2.1. Precisión	134
4.1.2.2. Límite de detección y límite de cuantificación, linealidad e intervalo dinámico	135
4.2. Determinación de LAS totales	136
4.2.1. Optimización.....	138
4.2.1.1. Optimización del pH del electrolito	138
4.2.1.2. Optimización de la concentración de tampón.....	139
4.2.1.3. Optimización del voltaje de separación.....	139
4.2.1.4. Optimización del tiempo de inyección	140
4.2.1.5. Optimización de la temperatura del capilar	141
4.2.2. Validación.....	142
4.2.2.1. Precisión	142

4.2.2.2. Límite de detección y límite de cuantificación, linealidad e intervalo dinámico	143
5. MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE SULFONATOS DE ALQUILBENCENO LINEALES EN LODOS DE EDARs	144
5.1. Optimización de los métodos de extracción	145
5.1.1. Extracción mediante baño de ultrasonidos y posterior centrifugación	145
5.1.1.1. Tiempo en baño de ultrasonidos	145
5.1.1.2. Volumen de extractante.....	146
5.1.1.3. Tiempo de centrifugación.....	147
5.1.1.4. Velocidad de centrifugación	148
5.1.2. Extracción mediante agitación magnética y posterior centrifugación.....	149
5.1.2.1. Tiempo de agitación magnética	150
5.1.2.2. Volumen de extractante.....	151
5.1.2.3. Tiempo de centrifugación.....	152
5.1.2.4. Velocidad de centrifugación	153
5.1.3. Extracción mediante sonda de ultrasonidos	154
5.1.3.1. Volumen de extractante.....	154
5.1.3.2. Potencia de la sonda de ultrasonidos	155
5.1.3.3. Tiempo de extracción	156
5.1.4. Extracción mediante energía microondas (MAE)	157
5.1.4.1. Volumen de extractante.....	157
5.1.4.2. Potencia de radiación	158
5.1.4.3. Tiempo de extracción.....	159
5.2. Validación de las metodologías propuestas.....	160
5.2.1. Validación de los métodos de extracción de LAS homólogos mediante HPLC-DAD-FL	160
5.2.1.1. Precisión	160
5.2.1.2. Estudio del efecto matriz	163
5.2.1.3. Límite de detección y límite de cuantificación, linealidad e intervalo dinámico	165
5.2.1.4. Exactitud. Estudios de recuperación.....	165
5.2.2. Validación de la extracción y determinación de LAS totales mediante energía microondas y HPLC-FL.....	169
5.2.2.1. Precisión	169

5.2.2.2. Estudio del efecto matriz	169
5.2.2.3. Límite de detección y límite de cuantificación, linealidad e intervalo dinámico	170
5.2.2.4. Exactitud. Estudios de recuperación.....	170
5.2.3. Validación de la extracción y determinación de LAS homólogos mediante energía microondas y CE-DAD.....	171
5.2.3.1. Precisión	171
5.2.3.2. Estudio del efecto matriz	172
5.2.3.3. Límite de detección y límite de cuantificación, linealidad e intervalo dinámico	172
5.2.3.4. Exactitud. Estudios de recuperación.....	173
5.2.4. Validación de la extracción y determinación de LAS totales mediante energía microondas y CE-DAD.....	175
5.2.4.1. Precisión	175
5.2.4.2. Estudio del efecto matriz	175
5.2.4.3. Límite de detección y límite de cuantificación, linealidad e intervalo dinámico	175
5.2.4.4. Exactitud. Estudios de recuperación.....	176
6. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL LODO.....	178
6.1. Humedad.....	178
6.1.1. Fundamento	178
6.1.2. Procedimiento.....	178
6.1.3. Cálculo y expresión de los resultados	178
6.2. Sólidos fijos y sólidos volátiles	179
6.2.1. Fundamento	179
6.2.2. Procedimiento.....	179
6.2.3. Cálculo y expresión de los resultados	179
6.3. Metales.....	180
6.3.1. Fundamento del análisis de los metales Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn por espectroscopia de emisión atómica Mediante fuente de plasma acoplado inductivamente.....	180
6.3.2. Procedimiento.....	181
6.3.3. Cálculo y expresión de los resultados	183
7. MÉTODOS MATEMÁTICOS EMPLEADOS EN LA INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	183
7.1. Análisis estadístico elemental.....	183

7.1.1. Análisis de correlación	184
7.2. Análisis estadístico multivariante	185
7.2.1. Análisis factorial o de componentes principales	185
7.2.2. Análisis clúster	186
CAPÍTULO 3. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	189
1. SULFONATOS DE ALQUILBENCENO LINEALES EN LODOS DE EDARs.....	192
1.1. Estaciones depuradoras con digestión anaerobia del lodo	194
1.1.1. Descripción de EDARs	194
1.1.2. Concentración de LAS en lodos de digestión anaerobia.....	195
1.2. Estaciones depuradoras con digestión aerobia del lodo	203
1.2.1. Descripción de EDARs	203
1.2.2. Concentraciones de LAS en lodos de digestión aerobia	204
1.3. Estaciones depuradoras sin digestión del lodo	210
1.3.1. Descripción de EDARs	210
1.3.2. Concentraciones de LAS en lodos sin digestión.....	212
1.4. Comparativa entre EDARs con distinta tecnología.	
Análisis comparativo con la legislación.....	222
2. PARÁMETROS NO ESPECÍFICOS	231
2.1. Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos	231
2.1.1. Humedad	231
2.1.2. Sólidos volátiles y sólidos fijos.....	232
2.2. Metales	236
2.2.1. Concentración de metales en lodos de EDARs	236
2.2.2. Consideraciones legales	256
3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIANTE	257
3.1. EDARs con digestión anaerobia	258
3.2. EDARs con digestión aerobia	261
3.3. EDARs sin digestión del lodo	264
3.4. Agrupaciones de EDARs	267
4. EVOLUCIÓN TEMPORAL DE SULFONATOS DE ALQUILBENCENO LINEALES EN LA EDAR DE JEREZ DE LA FRONTERA.....	270
4.1. Concentraciones de LAS en lodos de la EDAR de Jerez de la Frontera .	270
4.2. Parámetros no específicos.....	276
4.2.1. Humedad	276

4.2.2. Sólidos volátiles y sólidos fijos.....	276
4.2.3. Metales	279
4.2.3.1. Concentración de metales en lodos de la EDAR de Jerez de la Frontera.....	279
4.2.3.2. Consideraciones legales	280
4.3. Análisis estadístico	291
4.3.1. Análisis de correlación	291
4.3.2. Análisis factorial.....	293
4.3.3. Análisis clúster.....	295
CONCLUSIONES.....	309
BIBLIOGRAFÍA	315

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.	Características físicas, químicas y biológicas de las aguas y su procedencia.....	33
Tabla 1.2.	Contaminantes de importancia en el agua residual	35
Tabla 1.3.	Etapas de depuración y procesos que pueden encontrarse en la línea de agua de una EDAR.....	39
Tabla 1.4.	Niveles de tratamiento y procesos más importantes existentes en la línea de lodos	43
Tabla 1.5.	Composición típica del gas producido	48
Tabla 1.6.	Comparativa de los distintos procesos de estabilización de lodos.....	49
Tabla 1.7.	Limitaciones de uso de lodos de depuradoras en la agricultura R.D. 1310/1990	68
Tabla 1.8.	Borrador de la Directiva 86/278/CEE.....	70
Tabla 1.9.	Características físico-químicas de LAS	74
Tabla 1.10.	Estimación del riesgo ambiental	83
Tabla 1.11.	Tiempos y extractantes en las extracciones Soxhlet, reflujo y ultrasonidos	88
Tabla 1.12.	Condiciones cromatográficas para el análisis de LAS por HPLC.....	92
Tabla 2.1.	Características instrumentales del espectrómetro de emisión mediante plasma y condiciones de operación.....	103
Tabla 2.2.	Puntos de muestreo para lodos procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales (adaptado de US EPA)	104
Tabla 2.3.	Condiciones en las que se realizaron los cromatogramas de las figuras 2.2. y 2.3.....	110
Tabla 2.4.	Identificación de los picos de los cromatogramas de las figuras 2.2. y 2.3.	110
Tabla 2.5.	Condiciones en las que se realizaron los cromatogramas de las figuras 2.4. y 2.5.....	112
Tabla 2.6.	Identificación de los picos de los cromatogramas de las figuras 2.4. y 2.5.	112
Tabla 2.7.	Repetitividad del proceso cromatográfico (% RSD, n=6)	115
Tabla 2.8.	% RSD según Horwitz y reproducibilidad de la determinación cromatográfica	116

Tabla 2.9.	Límites de detección (LODs), límites de cuantificación (LOQs), coeficientes de regresión (r), desviaciones estándar relativas de las pendientes (%RSD _b) e intervalo lineal para los 4 LAS	119
Tabla 2.10.	Condiciones en las que se realizó el cromatograma de la figura 2.6. y tiempo retención LAS totales.....	121
Tabla 2.11.	Repetitividad del proceso cromatográfico.....	122
Tabla 2.12.	% RSD según Horwitz y reproducibilidad de la determinación cromatográfica.....	123
Tabla 2.13.	Límites de detección (LODs), límites de cuantificación (LOQs), coeficientes de regresión (r), desviaciones estándar relativas de las pendientes (%RSD _b) e intervalo lineal para LAS totales.....	123
Tabla 2.14.	Condiciones en las que se llevó a cabo el electroferograma de la figura 2.17.....	133
Tabla 2.15.	Identificación de los picos del electroferograma de la figura 2.17.....	133
Tabla 2.16.	Repetitividad del proceso electroforético % RSD (n=6)	134
Tabla 2.17.	% RSD según Horwitz y reproducibilidad de la determinación electroforética	135
Tabla 2.18.	Límites de detección (LODs), límites de cuantificación (LOQs), coeficientes de regresión (r), desviaciones estándar relativas de las pendientes (%RSD _b) e intervalo lineal para los 4 LAS	136
Tabla 2.19.	Condiciones en las que se realizó en electroferograma de la figura 2.18.....	137
Tabla 2.20.	Repetitividad del proceso electroforético	142
Tabla 2.21.	% RSD según Horwitz y reproducibilidad de la determinación Electroforética.....	143
Tabla 2.22.	Límites de detección (LODs), límites de cuantificación (LOQs), coeficientes de regresión (r), desviaciones estándar relativas de las pendientes (%RSD _b) e intervalo lineal para LAS totales.....	144
Tabla 2.23.	Repetitividad y reproducibilidad de los métodos propuestos para la determinación de LAS en lodos de depuradoras de aguas residuales	162
Tabla 2.24.	Comparación estadística de las pendientes obtenidas por calibrado externo y por adición estándar	164
Tabla 2.25.	Límites de detección y límites de cuantificación de los métodos de extracción estudiados	165
Tabla 2.26.	Recuperaciones de LAS en lodos de EDARs.....	167

Tabla 2.27.	Condiciones óptimas de los métodos de extracción propuestos.....	168
Tabla 2.28.	Repetitividad y reproducibilidad.....	169
Tabla 2.29.	Comparación estadística de las pendientes obtenidas por calibrado externo y por adición estándar.....	170
Tabla 2.30.	Repetitividad y reproducibilidad.....	171
Tabla 2.31.	Comparación estadística de las pendientes obtenidas por calibrado externo y por adición estándar.....	172
Tabla 2.32.	Límites de detección (LODs), límites de cuantificación (LOQs), coeficientes de regresión (r), desviaciones estándar relativas de las pendientes (%RSD _b) e intervalo lineal para los 4 LAS.....	173
Tabla 2.33.	Límites de detección (LODs) y límites de cuantificación (LOQs) expresados en mg kg ⁻¹	173
Tabla 2.34.	Recuperaciones de LAS en lodos de EDARs.....	174
Tabla 2.35.	Límites de detección (LODs), límites de cuantificación (LOQs), coeficientes de regresión (r), desviaciones estándar relativas de las pendientes (%RSD _b) e intervalo lineal para LAS totales.....	176
Tabla 2.36.	Programa de tiempo y potencia de radiación microondas para la digestión de las muestras de lodos.....	181
Tabla 2.37.	Longitudes de onda seleccionadas, rango lineal, sensibilidad, límites de detección y reproducibilidad en lodos para la medida de los metales Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn por espectroscopia de emisión mediante plasma acoplado inductivamente.....	182
Tabla 3.1.	Concentraciones de LAS homólogos y totales en lodos primarios, secundarios y digeridos de tratamiento anaerobio.....	202
Tabla 3.2.	Concentraciones de LAS homólogos y totales en lodo compostado...	203
Tabla 3.3.	Concentraciones de LAS homólogos y totales en lodos mixtos y digeridos de tratamiento aerobio.....	209
Tabla 3.4.	Concentraciones de LAS en lodos de EDARs sin digestión.....	221
Tabla 3.5.	Concentración de LAS totales en lodos de las distintas EDARs.....	225
Tabla 3.6.	Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos para las muestras de lodos primarios.....	233
Tabla 3.7.	Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos para las muestras de lodos secundarios.....	234

Tabla 3.8.	Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos para las muestras de lodos deshidratados.....	235
Tabla 3.9.	Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos para las muestras de lodos compostados.....	236
Tabla 3.10.	Concentración en (mg kg ⁻¹) de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb Ti y Zn en lodos de las distintas EDARs estudiadas.....	251
Tabla 3.11.	Abreviaturas utilizadas en el análisis estadístico	258
Tabla 3.12.	Análisis de componentes principales para EDARs de digestión anaerobia.....	259
Tabla 3.13.	Análisis de componentes principales para EDARs de digestión aerobia.....	262
Tabla 3.14.	Análisis de componentes principales para EDARs sin digestión.....	265
Tabla 3.15.	Análisis de componentes principales para las EDARs estudiadas	268
Tabla 3.16.	Concentración de LAS homólogos y totales en lodos de la EDARs de Jerez de la Frontera a lo largo de los meses estudiados	275
Tabla 3.17.	Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos para lodos primarios.....	277
Tabla 3.18.	Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos para lodos secundarios	278
Tabla 3.19.	Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos para lodos digeridos.....	278
Tabla 3.20.	Concentración (mg kg ⁻¹) de Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn, Al, Fe y Ti en lodos de la EDAR de Jerez de la Frontera durante los doce meses muestreados.....	288
Tabla 3.21.	Matriz de correlación para los parámetros analizados en los lodos primarios.....	296
Tabla 3.22.	Matriz de correlación para los parámetros analizados en los lodos secundarios	297
Tabla 3.23.	Matriz de correlación para los parámetros analizados en los lodos digeridos.....	298
Tabla 3.24.	Matriz de correlación para los parámetros analizados en los lodos de la EDAR de Jerez de la Frontera	299
Tabla 3.25.	Análisis de componentes principales para los lodos primarios.....	300
Tabla 3.26.	Análisis de componentes principales para los lodos secundarios	301
Tabla 3.27.	Análisis de componentes principales para los lodos digeridos.....	302
Tabla 3.28.	Análisis de componentes principales para los lodos de la EDAR de Jerez de la Frontera	303

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Esquema de las zonas de un espesador por gravedad.....	44
Figura 1.2.	Esquema del proceso de estabilización aerobia.....	46
Figura 1.3.	Filtro de bandas.....	50
Figura 1.4.	Centrífuga.....	51
Figura 1.5.	Filtro de prensa.....	52
Figura 1.6.	Esquema de una EDAR.....	53
Figura 1.7.	Destino de lodos en la Unión Europea.....	61
Figura 1.8.	Destino de lodos en Estados Unidos.....	62
Figura 1.9.	Destino de lodos en España.....	63
Figura 1.10.	Estructura general de un LAS.....	72
Figura 1.11.	Esquema de los procesos para la producción de LAS.....	75
Figura 1.12.	Biodegradación de sulfonatos de alquilbenceno lineales.....	77
Figura 2.1.	Puntos muestreados (en verde la línea de aguas y en marrón la de lodos).....	106
Figura 2.2.	Cromatograma de una disolución patrón de LAS de 20 mg L ⁻¹ obtenido con una columna de octadecilsilano de 5 µm de diámetro con una longitud de 25 cm y un diámetro interno de 4,6 mm. Detección FL.....	109
Figura 2.3.	Cromatograma de una disolución patrón de LAS de 20 mg L ⁻¹ obtenido con una columna de octadecilsilano de 5 µm de diámetro con una longitud de 25 cm y un diámetro interno de 4,6 mm. Detección UV-DAD.....	109
Figura 2.4.	Cromatograma de una disolución patrón de LAS de 20 mg L ⁻¹ obtenido con una columna Zorbax XDB-C8 de 5 µm de diámetro con una longitud de 15 cm y un diámetro interno de 4,6 mm. Detección FL.....	111
Figura 2.5.	Cromatograma de una disolución patrón de LAS de 20 mg L ⁻¹ obtenido con una columna Zorbax XDB-C8 de 5 µm de diámetro con una longitud de 15 cm y un diámetro interno de 4,6 mm. Detección UV-DAD.....	111

Figura 2.6.	Cromatograma de una disolución patrón de LAS de 20 mg L ⁻¹ obtenido con una columna Zorbax XDB-C8 de 5 µm de diámetro con una longitud de 15 cm y un diámetro interno de 4,6 mm. Detección FL.....	120
Figura 2.7.	Resolución de los homólogos de LAS en función del pH en CE de una disolución de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 100 mg L ⁻¹	125
Figura 2.8.	Resolución de los homólogos de LAS en función de la concentración de tampón en CE de una disolución de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 100 mg L ⁻¹	126
Figura 2.9.	Tiempo de migración de los homólogos de LAS en función de la concentración de tampón en CE de una disolución de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 100 mg L ⁻¹	127
Figura 2.10.	Resolución de los homólogos de LAS en función del porcentaje de acetonitrilo en CE de una disolución de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 100 mg L ⁻¹	128
Figura 2.11.	Tiempo de migración de los homólogos de LAS en función del porcentaje de acetonitrilo en CE de una disolución de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 100 mg L ⁻¹	128
Figura 2.12.	Resolución de los homólogos de LAS en función del voltaje aplicado en CE de una disolución de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 100 mg L ⁻¹	129
Figura 2.13.	Tiempo de migración de los homólogos de LAS en función del voltaje aplicado en CE de una disolución de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 100 mg L ⁻¹	130
Figura 2.14.	Resolución de los homólogos de LAS en función del tiempo de inyección en CE de una disolución de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 100 mg L ⁻¹	131
Figura 2.15.	Resolución de los homólogos de LAS en función de la temperatura inyección en CE de una disolución de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 100 mg L ⁻¹	132
Figura 2.16.	Tiempo de migración de los homólogos de LAS en función de la temperatura en CE de una disolución de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 100 mg L ⁻¹	132
Figura 2.17.	Electroferograma de un patrón de LAS de 20 mg L ⁻¹	133
Figura 2.18.	Electroferograma de un patrón de LAS totales de 20 mg L ⁻¹	137

Figura 2.19. Tiempo de migración de LAS totales frente al pH del electrolito	138
Figura 2.20. Tiempo de migración de LAS totales en función de la fuerza iónica..	139
Figura 2.21. Tiempo de migración de LAS totales en función del voltaje aplicado	140
Figura 2.22. Área de pico de LAS totales en función del tiempo de inyección.....	141
Figura 2.23. Tiempo de migración de LAS totales frente a la temperatura	142
Figura 2.24. Optimización del tiempo de extracción en baño de ultrasonidos	146
Figura 2.25. Optimización del volumen de extractante.....	147
Figura 2.26. Optimización del tiempo de centrifugación.....	148
Figura 2.27. Optimización de la velocidad de centrifugación	149
Figura 2.28. Optimización del tiempo de agitación magnética	150
Figura 2.29. Optimización del volumen de extractante.....	151
Figura 2.30. Optimización del tiempo de centrifugación.....	152
Figura 2.31. Optimización de la velocidad de centrifugación	153
Figura 2.32. Optimización del volumen de extractante.....	154
Figura 2.33. Optimización de la potencia de la sonda.....	155
Figura 2.34. Optimización del tiempo de extracción	156
Figura 2.35. Optimización del volumen de extractante.....	157
Figura 2.36. Optimización de la potencia de radiación microondas.....	158
Figura 2.37. Optimización del tiempo de extracción	159
Figura 2.38. Metodología analítica empleada en la determinación de sulfonatos de alquilbenceno lineales en lodos de EDARs.....	177
Figura 3.1. Cromatograma de lodo deshidratado, LAS homólogos con detección FL	192
Figura 3.2. Cromatograma de lodo deshidratado, LAS homólogos con detección UV-DAD	193
Figura 3.3. Cromatograma de lodo deshidratado, LAS totales con detección FL.	193
Figura 3.4. Concentración de LAS totales en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados en depuradoras con tratamiento anaerobio del lodo	196
Figura 3.5. Concentración de LAS C-10 en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados en depuradoras con tratamiento anaerobio del lodo	197

Figura 3.6.	Concentración de LAS C-11 en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados en depuradoras con tratamiento anaerobio del lodo	197
Figura 3.7.	Concentración de LAS C-12 en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados en depuradoras con tratamiento anaerobio del lodo	198
Figura 3.8.	Concentración de LAS C-13 en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados en depuradoras con tratamiento anaerobio del lodo	198
Figura 3.9.	Concentración de LAS homólogos en lodos primarios.....	199
Figura 3.10.	Concentración de LAS homólogos en lodos secundarios.....	200
Figura 3.11.	Concentración de LAS homólogos en lodos digeridos.....	200
Figura 3.12.	Concentración de LAS homólogos en lodos compostados.....	201
Figura 3.13.	Concentración de LAS totales en lodos mixtos y digeridos en depuradoras con tratamiento aerobio del lodo	205
Figura 3.14.	Concentración de LAS C-10 en lodos mixtos y digeridos en depuradoras con tratamiento aerobio del lodo	205
Figura 3.15.	Concentración de LAS C-11 en lodos mixtos y digeridos en depuradoras con tratamiento aerobio del lodo	206
Figura 3.16.	Concentración de LAS C-12 en lodos mixtos y digeridos en depuradoras con tratamiento aerobio del lodo	206
Figura 3.17.	Concentración de LAS C-13 en lodos mixtos y digeridos en depuradoras con tratamiento aerobio del lodo	207
Figura 3.18.	Concentración de LAS homólogos en lodos mixtos	208
Figura 3.19.	Concentración de LAS homólogos en lodos digeridos aeróbicamente.	208
Figura 3.20.	Concentración de LAS totales en lodos secundarios y deshidratados. A: EDARs de Ayamonte, El Rompido, San Juan del Puerto, Moguer y Mazagón. B: EDARs de La Antilla, Guadix e Isla Cristina.....	213
Figura 3.21.	Concentración de LAS C-10 en lodos secundarios y deshidratados. A: EDARs de Ayamonte, El Rompido, San Juan del Puerto, Moguer y Mazagón. B: EDARs de La Antilla, Guadix e Isla Cristina.....	214
Figura 3.22.	Concentración de LAS C-11 en lodos secundarios y deshidratados. A: EDARs de Ayamonte, El Rompido, San Juan del Puerto, Moguer y Mazagón. B: EDARs de La Antilla, Guadix e Isla Cristina.....	215

Figura 3.23. Concentración de LAS C-12 en lodos secundarios y deshidratados. A: EDARs de Ayamonte, El Rompido, San Juan del Puerto, Moguer y Mazagón. B: EDARs de La Antilla, Guadix e Isla Cristina.....	216
Figura 3.24. Concentración de LAS C-13 en lodos secundarios y deshidratados. A: EDARs de Ayamonte, El Rompido, San Juan del Puerto, Moguer y Mazagón. B: EDARs de La Antilla, Guadix e Isla Cristina.....	217
Figura 3.25. Concentración de LAS homólogos en lodos secundarios.....	219
Figura 3.26. Concentración de homólogos en lodos deshidratados. A: EDARs de Ayamonte, El Rompido, San Juan del Puerto, Moguer y Mazagón. B: EDARs de La Antilla, Guadix e Isla Cristina.....	220
Figura 3.27. Concentración de LAS totales en lodos de las EDARs estudiadas	224
Figura 3.28. Concentración de LAS C-10 en lodos de las EDARs estudiadas.....	227
Figura 3.29. Concentración de LAS C-11 en lodos de las EDARs estudiadas.....	228
Figura 3.30. Concentración de LAS C-12 en lodos de las EDARs estudiadas.....	229
Figura 3.31. Concentración de LAS C-13 en lodos de las EDARs estudiadas.....	230
Figura 3.32. Concentración de Al (mg kg ⁻¹) de los lodos de las diferentes EDARs.	239
Figura 3.33. Concentración de Fe (mg kg ⁻¹) de los lodos de las diferentes EDARs.	240
Figura 3.34. Concentración de Ti (mg kg ⁻¹) de los lodos de las diferentes EDARs.	241
Figura 3.35. Concentración de Zn (mg kg ⁻¹) de los lodos de las diferentes EDARs.	242
Figura 3.36. Concentración de Cu (mg kg ⁻¹) de los lodos de las diferentes EDARs.	243
Figura 3.37. Concentración de Mn (mg kg ⁻¹) de los lodos de las diferentes EDARs.	244
Figura 3.38. Concentración de Cr (mg kg ⁻¹) de los lodos de las diferentes EDARs .	245
Figura 3.39. Concentración de Pb (mg kg ⁻¹) de los lodos de las diferentes EDARs.	246
Figura 3.40. Concentración de Ni (mg kg ⁻¹) de los lodos de las diferentes EDARs .	247
Figura 3.41. Concentración de Co (mg kg ⁻¹) de los lodos de las diferentes EDARs.	248
Figura 3.42. Concentración de Mo (mg kg ⁻¹) de los lodos de las diferentes EDARs.	249
Figura 3.43. Concentración de Cd (mg kg ⁻¹) de los lodos de las diferentes EDARs.	250
Figura 3.44. Mapa de distribución de los parámetros analizados en EDARS anaerobias.....	260
Figura 3.45. Análisis clúster para lodos deshidratados de EDARs con digestión anaerobia.....	260
Figura 3.46. Mapa de distribución de los parámetros analizados en EDARS aerobias.....	263
Figura 3.47. Análisis clúster para lodos deshidratados de EDARs con digestión aerobia.....	263

Figura 3.48. Mapa de distribución de los parámetros analizados en EDARS sin digestión del lodo.....	266
Figura 3.49. Análisis clúster para lodos deshidratados de EDARs sin digestión....	266
Figura 3.50. Mapa de distribución de EDARs.....	269
Figura 3.51. Análisis clúster para EDARs	269
Figura 3.52. Evolución temporal de LAS totales en lodos primarios.....	270
Figura 3.53. Evolución temporal de LAS totales en lodos primarios, secundarios y digeridos.....	272
Figura 3.54. Evolución temporal de LAS C-10 en lodos primarios, secundarios y digeridos.....	273
Figura 3.55. Evolución temporal de LAS C-11 en lodos primarios, secundarios y digeridos.....	273
Figura 3.56. Evolución temporal de LAS C-12 en lodos primarios, secundarios y digeridos.....	274
Figura 3.57. Evolución temporal de LAS C-13 en lodos primarios, secundarios y digeridos.....	274
Figura 3.58. Concentración de Al (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera	282
Figura 3.59. Concentración de Fe (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera	282
Figura 3.60. Concentración de Ti (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera	283
Figura 3.61. Concentración de Zn (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera	283
Figura 3.62. Concentración de Cu (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera	284
Figura 3.63. Concentración de Mn (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera	284
Figura 3.64. Concentración de Pb (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera	285
Figura 3.65. Concentración de Cr (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera	285
Figura 3.66. Concentración de Mo (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera	286
Figura 3.67. Concentración de Ni (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera	286

Figura 3.68. Concentración de Cd (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera	287
Figura 3.69. Concentración de Co (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera	287
Figura 3.70. Mapa de distribución de los parámetros analizados en lodos primarios	304
Figura 3.71. Mapa de distribución de los parámetros analizados en lodos secundarios	304
Figura 3.72. Mapa de distribución de los parámetros analizados en lodos digeridos	305
Figura 3.73. Mapa de distribución de los parámetros analizados en lodos de la EDAR de Jerez de la Frontera	305
Figura 3.74. Análisis clúster para los lodos primarios.....	306
Figura 3.75. Análisis clúster para los lodos secundarios.....	306
Figura 3.76. Análisis clúster para los lodos digeridos.....	307
Figura 3.77. Análisis clúster para los lodos de la EDAR de Jerez de la Frontera.....	307

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se analiza el problema de la generación masiva de lodos de depuradoras de aguas residuales que suponen una carga para el medio ambiente. Asimismo, se describen las diversas etapas que tienen lugar en una estación depuradora (línea de agua y línea de lodos), y se exponen las distintas vías de eliminación de los lodos generados, destacando la aplicación de lodos a terrenos agrícolas y el marco legal que existe actualmente. Entre los contaminantes de los lodos de EDARs se encuentran los sulfonatos de alquilbenceno lineales (LAS), objeto de estudio de este trabajo.

1. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

El agua es probablemente el recurso natural más importante del mundo, ya que como expresa la Carta Europea del Agua¹, sin agua no hay vida, es un tesoro indispensable para toda la actividad humana, no es un bien inagotable. El agua tiene un papel vital en el desarrollo de las comunidades ya que es indispensable que su abastecimiento sea seguro para que una comunidad se establezca permanente. Sin embargo, los desechos líquidos y sólidos de una comunidad tienen un potencial considerable para contaminar el ambiente. El término “aguas residuales” surge como consecuencia de la utilización del agua por parte del hombre no sólo para su consumo, sino también para su actividad, convirtiendo las aguas usadas en vehículos de desechos².

El concepto de agua como recurso natural que debe administrarse y cuidarse es muy necesario ya que las poblaciones en desarrollo y los complejos industriales en continuo crecimiento y evolución tienen demandas de agua siempre crecientes. Además, a medida que aumenta el conocimiento de los efectos de todas las formas de contaminación ambiental, aparecen nuevos peligros potenciales; por ejemplo, existe una gran preocupación acerca de los posibles peligros carcinogénicos por la presencia en el agua de concentraciones de algunos compuestos orgánicos e incluso inorgánicos, sustancias prioritarias, disruptores endocrinos, etc.

La capacidad de autodepuración de una masa de agua es siempre limitada, por lo que se hace necesario someter a las aguas residuales a un proceso de depuración previo antes de ser vertidas a los cursos de agua o al mar. La depuración de aguas residuales, además de ser una necesidad, es una obligación. Así lo consideran la Unión Europea y la legislación española.

1.1. Aguas residuales: definición, caracterización y contaminación

Según la Directiva del Consejo de 21 de mayo de 1991 sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas (91/271/CEE), las aguas residuales pueden clasificarse en “aguas residuales urbanas”, “aguas residuales domésticas” y “aguas residuales industriales”. Según el Decreto 310/2003, de 4 de noviembre, se entiende por:

- “Aguas residuales domésticas”: las aguas residuales procedentes de zonas de vivienda y de servicios y 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 de escorrentía pluvial”: las aguas recogidas por las redes de alcantarillado municipal provenientes de lluvias y tormentas.
- “Aguas residuales urbanas”: las aguas residuales domésticas o la mezcla de las mismas con aguas residuales industriales y/o aguas de escorrentía pluvial.

El proceso de tratamiento de las aguas de lluvia ocasiona algunas dificultades en las depuradoras, sobre todo, en las de pequeñas dimensiones, como consecuencia de las enormes diferencias entre los caudales medios de tiempo seco y los que entran en la red de saneamiento en tiempo de lluvia, así también entran en la planta gran cantidad de arena y de productos que pueden llegar a obstruir rejillas y tamices. En un estudio realizado por la Agencia de Protección Ambiental norteamericana (EPA-USA)³ sobre 150 pequeñas depuradoras, la incorporación de aguas pluviales se define como la causa más frecuente de fallo de funcionamiento.

Las aguas de origen agropecuario no son definidas en el Decreto 310/2003 como aguas residuales, pero se hace mención a ellas debido a su aporte a las depuradoras de aguas residuales urbanas, ya que estas aguas pueden tener una alta contaminación (fertilizantes, biocidas, estiércol...).

En la *Tabla 1.1* se presentan las características físicas, químicas y biológicas que presentan las distintas aguas y su procedencia:

Tabla 1.1. Características físicas, químicas y biológicas de las aguas y su procedencia

CARACTERÍSTICAS	PROCEDENCIA
Propiedades Físicas	
Color	Aguas residuales domésticas e industriales, desintegración natural de materiales orgánicos
Olor	Agua residual en descomposición, vertidos industriales
Sólidos	Agua de suministro, aguas residuales domésticas e industriales, erosión del suelo, infiltración y conexiones incontroladas
Temperatura	Aguas residuales domésticas e industriales
Constituyentes Químicos Orgánicos	
Carbohidratos	Aguas residuales comerciales e industriales
Grasas animales, aceites y grasas	Aguas residuales comerciales, domésticas e industriales
Pesticidas	Residuos agrícolas
Fenoles	Vertidos industriales
Proteínas	Aguas residuales domésticas y comerciales
Agentes termoactivos	Aguas residuales domésticas e industriales
Otros	Desintegración natural de materiales orgánicos
Inorgánicos	
Alcalinidad	Aguas residuales domésticas, aguas de suministro, infiltración de agua subterránea
Cloruros	Agua de suministro, aguas residuales domésticas, infiltración de agua subterránea, ablandadores de agua
Metales pesados	Vertidos industriales
Nitrógeno	Aguas residuales domésticas, industriales y residuos agrícolas
pH	Vertidos industriales
Fósforo	Aguas residuales domésticas e industriales, escorrentía residual
Azufre	Aguas de suministro, aguas residuales domésticas e industriales
Compuestos tóxicos	Vertidos industriales
Gases	
Sulfuro de hidrógeno	Descomposición de aguas residuales domésticas, aguas residuales industriales
Metano	Descomposición de aguas residuales domésticas
Oxígeno	Agua de suministro, infiltración de agua superficial
Constituyentes biológicos	
Animales	Cursos de agua y plantas de tratamiento
Plantas	Cursos de agua y plantas de tratamiento
Protistas	Cursos de agua y plantas de tratamiento
Virus	Aguas residuales domésticas

En el caso del agua es normal evaluar su calidad en función de unos parámetros específicos que clasificamos en cinco grupos:

- Parámetros organolépticos: color, turbidez, sabor y olor.
- Parámetros físico-químicos: pH, conductividad, sólidos totales, alcalinidad, dureza, oxígeno disuelto...
- Sustancias indeseables en cantidades excesivas: este grupo incluye una amplia variedad de sustancias, algunas son directamente perjudiciales en altas concentraciones, otras causan problemas de sabor y olor, y otras pueden no ser problemáticas por ellas mismas, pero son indicadoras de contaminación: nitratos, amoníaco, detergentes, fluoruros, fenoles, hierro, manganeso, cloruros...
- Sustancias tóxicas: una amplia variedad de sustancias químicas pueden tener efectos tóxicos sobre el hombre como es el caso de casi todos los metales pesados, de los residuos procedentes de la industria cárnica y mataderos y de bastantes compuestos orgánicos muy habituales en muchos procesos industriales tales como benceno, estireno, cloroformo, tricloroetileno, etc. pero sobre todo y fundamentalmente las sustancias prioritarias (definidas como tal por la Comunidad Europea) y los disruptores endocrinos.
- Parámetros microbiológicos: Las normas de calidad microbiológicas se basan en la necesidad de asegurar la ausencia de bacterias y virus indicadores de contaminación.

En la *Tabla 1.2* se presentan los contaminantes de importancia en el tratamiento del agua residual⁴. La contaminación tanto de las aguas superficiales como subterráneas (ríos, lagos, embalses, acuíferos, mar) se puede producir por:

- Precipitación atmosférica
- Escorrentía agrícola y de zonas verdes

- Escorrentía superficial de zonas urbanizadas
- Vertidos de aguas procedentes de uso doméstico
- Descarga de vertidos industriales

Tabla 1.2. Contaminantes de importancia en el agua residual⁴

CONTAMINANTES	RAZÓN DE LA IMPORTANCIA
Sólidos en suspensión	Pueden conducir al desarrollo de depósitos de lodos y de condiciones anaerobias cuando se vierte agua residual sin tratar al entorno acuático
Materia orgánica biodegradable	La mayoría de las veces se mide en términos de DBO y DQO. Si se descargan al entorno sin tratar, su estabilización biológica puede llevar al agotamiento de los recursos naturales de oxígeno y al desarrollo de condiciones sépticas
Patógenos	Pueden transmitirse enfermedades contagiosas patógenas presentes en el agua residual
Nutrientes	Tanto el nitrógeno como el fósforo y el carbono son nutrientes esenciales para el crecimiento. Cuando se vierten al entorno, pueden llevar al crecimiento de una vida acuática no deseada. En cantidades excesivas pueden conducir a la contaminación del agua subterránea
Materia orgánica refractaria	Tiende a revestir los tratamientos convencionales de tratamiento. Ejemplos típicos son los agentes termoactivos, fenoles y pesticidas
Metales pesados	Son añadidos frecuentemente al agua residual en el curso de ciertas actividades comerciales o industriales y deben ser eliminados si se va a reutilizar el agua
Sólidos inorgánicos disueltos	Tales como el calcio, sodio y los sulfatos que se añaden al agua de suministro

1.2. Marco legal de la depuración de las aguas

Debido a los efectos de los contaminantes, es necesario la depuración del agua como paso previo a su evacuación al medio exterior. Toda actividad humana en el mundo industrializado genera residuos tanto sólidos como líquidos. El agua, como disolvente universal, funciona en la sociedad como vehículo transportador de gran parte de los

residuos que generamos, debiendo por ello tratar el agua residual evacuándola al medio con el mínimo impacto o reutilizándola.

La principal garantía de que las depuradoras puedan cumplir las cada vez más exigentes normativas europeas en materia de depuración de aguas residuales debe basarse, no en aplicar el principio de “quien contamina paga”, sino en aplicar la filosofía de “contaminar progresivamente cada vez menos”. Parece cada vez más adecuado trabajar en el sentido de una “unidad de gestión” que englobe el control de los saneamientos públicos, el control de los vertidos industriales y, finalmente, el de la depuración de las aguas residuales urbanas integradas.

A continuación se exponen las principales normas europeas y estatales que obligan a controlar los vertidos a los medios acuáticos:

Reglamentación Europea

- Directiva 74/464/CEE, sobre depuración de aguas residuales
- Directiva 82/176/CEE y Directiva 84/156/CEE, sobre vertidos de mercurio
- Directiva 83/513/CEE, sobre vertidos de cadmio
- Directiva 84/491/CEE, sobre vertidos de hexaclorociclohexano
- Directiva 86/280/CEE y Directiva 90/415/CEE, sobre vertidos de sustancias peligrosas (sustancias prioritarias)
- Directiva 96/61/CE, sobre prevención y control integrados de la contaminación
- Directiva 2003/4/CE que obliga a la información pública de los controles efectuados a industrias
- Directiva Marco del Parlamento Europeo 2000/60 por la que se establece un arco de actuación en política de aguas

- Decisión 2455/2001 del Parlamento Europeo por el que se aprueba la lista de sustancias prioritarias
- Propuesta de Directiva de 17 de Julio de 2006 del Parlamento Europeo sobre estándares de calidad ambiental en el agua
- Reglamento (CE) 166/2006 del Parlamento Europeo de 18 de Enero de 2006 relativo al establecimiento de un registro europeo de emisiones y transferencias contaminantes
- Reglamento 1774/2002 del Parlamento Europeo por el que se establecen las normas sanitarias aplicables a los subproductos animales no destinados a consumo humano.

Reglamentación Estatal

- Reglamento de la Administración Pública del Agua, RD 927/88 de 29 de Julio de 1988
- Resolución de 28 de Abril de 1995, aprobando el Plan Nacional de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales
- RD-Ley 11/95 de 28 de Diciembre de 1995, sobre normas aplicables al tratamiento de aguas residuales urbanas
- RD 509/96 de 15 de Marzo de 1996, sobre tratamiento de aguas residuales urbanas, modificado posteriormente por el RD 2116/98 de 2 de Octubre de 1998
- Modificaciones del Reglamento del Dominio Público Hidráulico de 1986, por los RD 1315/92 de 30 de Octubre de 1992 y RD 995/2000 de 2 de Junio de 2000
- Ley de Aguas de 20 de Julio de 2001

- RD 606/2003 de 23 de Mayo de 2003, aprobando el Reglamento del Dominio Público Hidráulico
- Orden MMA 1873/2004 de 2 de Junio de 2004, aprobando modelos para la declaración de vertidos y liquidación del canon de control de vertidos
- RD 508/2007 de 20 de Abril de 2007 por el que se regula el suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PTR y las autorizaciones ambientales integradas

Establecida en la normativa europea y nacional la obligatoriedad de controlar vertidos a causes públicos, son las normativas autonómicas y locales las que desarrollan específicamente el control de vertidos de aguas industriales a saneamientos públicos.

2. ESQUEMA GENERAL DE UNA ESTACIÓN DEPURADORA DE AGUAS RESIDUALES

Una estación depuradora de aguas residuales (EDAR) puede definirse como el conjunto de instalaciones que tienen por objeto la reducción de la contaminación de las aguas residuales hasta límites aceptables para el cauce receptor. Estos límites han ido evolucionando a lo largo del tiempo hacia valores cada vez más estrictos y en la actualidad están fijados en la Directiva 91/278/CEE sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas.

Una EDAR tiene además otro objetivo tan importante como el anterior, tratar los lodos producidos en los procesos de depuración del agua residual, a fin de conseguir un producto que cumpla con las condiciones exigidas para el destino que se les vaya a dar (vertedero, uso agrícola, compostaje...). Las limitaciones ambientales son cada vez mayores y la calidad exigida a los lodos también, lo que está suponiendo un aumento de la complejidad en los tratamientos de los lodos y de su coste, y una búsqueda de procesos de valorización que permitan la recuperación energética de los mismos.

Dentro del esquema general básico de una EDAR debemos distinguir dos líneas de tratamiento diferenciadas: la línea de agua y la línea de lodo.

2.1. Línea de agua

Dentro de la línea de agua hay que distinguir los siguientes niveles de tratamiento: pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario, tratamiento secundario avanzado y tratamiento terciario. Los procesos más importantes en cada nivel de depuración se recogen en la *Tabla 1.3*.

Tabla 1.3. Etapas de depuración y procesos que pueden encontrarse en la línea de agua de una EDAR

PRETRATAMIENTOS	Desbaste Desarenado-Desengrasado Homogeneización y regulación de caudales Preaireación		
TRATAMIENTOS PRIMARIOS	Decantación primaria Flotación Tratamiento físico-químico Fosas sépticas y decantadores-digestores		
TRATAMIENTOS SECUNDARIOS	Lodos activados	Alta Carga Media Carga (Convencional) Aireación prolongada Contacto-Estabilización Doble etapa Sistemas secuenciales Biorreactores con membranas	
	Procesos de película fija	Lechos bacterianos Biodiscos Biofiltros aireados Lechos aireados sumergidos Sistemas de Biomasa fija sobre Lecho móvil	
	Procesos no convencionales	Lagunaje	Lagunas anaerobias Lagunas facultativas Lagunas aerobias Lagunas aireadas
			Infiltración-percolación Lechos de turba Humedales artificiales Filtros verdes
	Procesos anaerobios		

TRATAMIENTOS SECUNDARIOS MÁS RIGUROSOS	Tratamientos con eliminación de nitrógeno Tratamientos con eliminación de fósforo Tratamientos con eliminación de nitrógeno y fósforo	
TRATAMIENTOS TERCARIOS	Reducción de DBO ₅ y SS	Tratamiento físico-químico Filtración Microfiltración Ultrafiltración
	Desinfección	Cloro gas Hipoclorito sódico Dióxido de cloro Ozono Rayos ultravioleta
	Reducción de sales	Ósmosis inversa Electrodialisis reversible Intercambio iónico

En el **Pretratamiento** se eliminan las materias groseras, que debido a su naturaleza o tamaño pueden originar problemas en los tratamientos posteriores. Las operaciones que comprende son generalmente:

- Desbaste. Se suelen usar rejas (rejilla compuesta de varillas o barras paralelas) para la protección de bombas, válvulas, conducciones y otros elementos contra posibles daños y que se obturen por objetos de gran tamaño.
- Desarenado. La misión de los desarenadores es separar arenas, cenizas, y cualquier otra materia pesada que tenga velocidad de sedimentación o peso específico superiores al de los sólidos orgánicos putrescibles del agua residual. Tienen como función proteger los equipos mecánicos móviles de la abrasión y desgaste, reducir la formación de depósitos pesados en las tuberías, canales y conductos y la frecuencia de limpieza de los digestores. Se utilizan los de tipo aireado que consisten en un tanque de aireación en el que la velocidad de flujo es controlada por la propia geometría del tanque y la cantidad de aire suministrada al mismo. La arena depositada en el fondo es extraída por un grupo motobomba sobre un contenedor y transportada a un vertedero.
- Desengrasado. Un desengrasador es un tanque separador de grasas que consiste en un depósito dispuesto de tal manera que la materia flotante ascienda y

permanezca en la superficie del agua residual hasta que se recoja y elimine, mientras que el líquido sale del tanque de forma continua.

En algunos casos se pueden incluir también otras operaciones como la regulación y homogeneización de caudales y cargas o la preaireación.

El **Tratamiento primario** se destina fundamentalmente a la eliminación de sólidos en suspensión (SS) siendo menos efectivo en la eliminación de materia orgánica. Los procesos físicos (decantadores-digestores, fosas sépticas y decantadores de gravedad) eliminan entre el 30 y 40 % de la DBO₅ y el 60-70 % de los SS. Los procesos físico-químicos, mediante la adición de reactivos químicos, consiguen eliminar entre el 50-70 % de la DBO₅ y el 65-90 % de los SS, según la cuantía y el tipo de coagulante empleado.

En el **Tratamiento secundario** se elimina gran parte de la contaminación orgánica. Los procesos más utilizados son los de lodos activados (convencionales y de aireación prolongada), que eliminan entre el 85-95 % de la DBO₅ y de los SS. Con los procesos de doble capa se consiguen rendimientos superiores. Los biorreactores con membranas, tecnología de reciente aplicación, consiguen efluentes con concentraciones de DBO₅ y SS menores de 5 mg L⁻¹ y 2 mg L⁻¹ respectivamente, capaces de ser reutilizados en cualquier tipo de uso.

Otros procesos secundarios de gran implantación son los de biopelícula (lechos bacterianos, biodiscos, biofiltros aireados...) con los que se consiguen rendimientos entre el 80-95 % de DBO₅ y SS. En la actualidad se están desarrollando sistemas de biopelícula novedosos que mejoran su eficiencia y versatilidad (biomasa fija sumergida, biomasa fija sobre lecho móvil y lechos biológicos fluidificados).

Los sistemas secundarios no convencionales o procesos “naturales”, agrupan a aquellos procesos cuyos parámetros y cinéticas son los que normalmente se dan en la naturaleza. Los más utilizados son el lagunaje, la infiltración-percolación, los humedales artificiales y los filtros verdes. Se utilizan para pequeñas poblaciones, siendo su principal ventaja los bajos costes energéticos y su fácil mantenimiento.

Los tratamientos anaerobios se utilizan fundamentalmente para la depuración de aguas residuales muy cargadas, en general procedentes de las industrias agroalimentarias. En la actualidad se está investigando su posible aplicación en aguas urbanas.

Los **Tratamientos secundarios avanzados** son los que además de la materia orgánica, reducen los nutrientes (nitrógeno y/o fósforo), utilizándose cuando el efluente se vierte a zonas sensibles (eutrofizadas o susceptibles de eutrofización) o destinadas a usos en los que debe limitarse el nitrógeno o el fósforo (agua potable, vida piscícola, inyección en acuíferos...)

Los **Tratamientos terciarios** se utilizan para dos tipos de fines: obtener una mejora del efluente depurado por exigencias del cauce receptor y mejorar el afluente para su posterior reutilización. Se pueden dividir los tipos de procesos en:

- Los que su fin fundamental son reducir los SS, la turbidez y la DBO₅ (proceso físico-químico, filtración, microfiltración y ultrafiltración)
- Los que su objetivo es la desinfección del efluente (cloro gas, hipoclorito, dióxido de cloro, ozono y rayos ultravioleta)
- Los destinados a la reducción de sales (ósmosis inversa, electrodiálisis reversibles e intercambio iónico)

2.2. Línea de lodos

Los lodos producidos en los procesos de tratamiento de agua residual, proceden del tratamiento primario (lodos primarios) y del secundario (lodos secundarios o en exceso). Estos lodos tienen un gran volumen de agua (su concentración de SS puede oscilar entre 0,2 y 3 %) y una importante componente de materia orgánica, sujeta a procesos de descomposición, y a la consecuente producción de olores.

Las operaciones y procesos de la línea de tratamiento de lodos tienen fundamentalmente dos objetivos: reducir el contenido en agua y materia orgánica del lodo y acondicionarlo para su reutilización y evacuación final. Los principales procesos para el tratamiento de los lodos se recogen en la *Tabla 1.4*.

Tabla 1.4. Niveles de tratamiento y procesos más importantes existentes en la línea de lodos

ESPEZAMIENTO DE LODOS	Espesamiento por gravedad Flotación Tambores rotativos Mesas espesadoras Centrífugas	
ESTABILIZACIÓN DE LODOS	Digestión anaerobia	Mesófila Termófila
	Estabilización aerobia	Mesófila Termófila
	Estabilización química (cal)	
ACONDICIONAMIENTO DEL LODO	Químico Térmico Ultrasonidos	
DESHIDRATACIÓN DE LODOS	Centrífugas Filtros de banda Filtros de prensa Eras de secado Secado solar	
SECADO	Secado térmico	
TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS	Incineración (combustión completa) Gasificación Oxidación húmeda Hidrólisis térmica	
DISPOSICIÓN FINAL DEL LODO	Vertedero Uso agrícola directo Compostaje Vertido al mar Utilización en la industria de las obras públicas y el cemento	

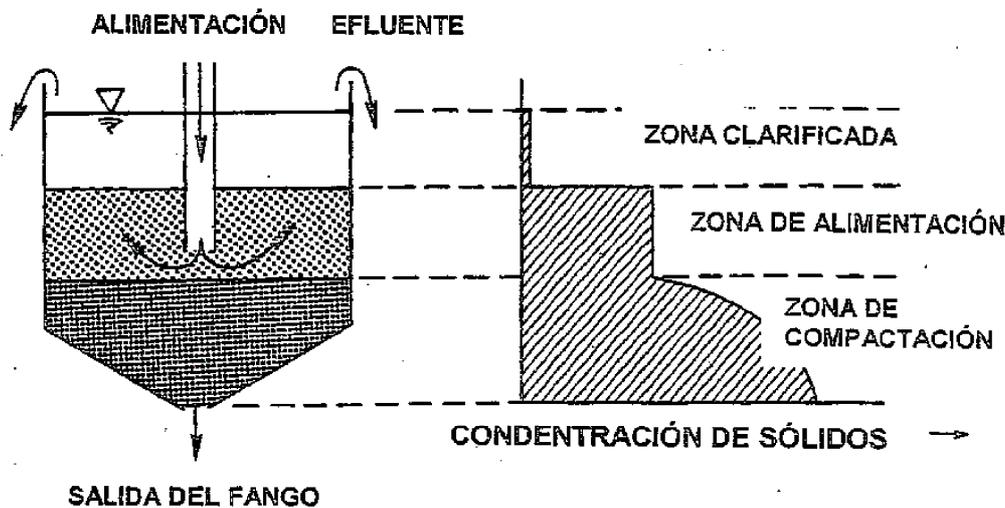
El **espesamiento, acondicionamiento, deshidratación y secado** del lodo se utilizan para eliminar la humedad del mismo. La **estabilización** y la **incineración** generan un lodo estabilizado, si bien sus características y su ámbito de utilización son muy diferentes.

El **espesamiento** es un procedimiento utilizado para incrementar el contenido en sólidos del lodo por eliminación del agua, reduciéndose así el volumen de los mismos y mejorando el rendimiento de los procesos posteriores. Los métodos de espesamiento más tradicionales son:

- **Espesamiento por gravedad:** Los lodos se concentran por gravedad y se encuentra gobernado por la teoría de la sedimentación por zonas. Sedimentación y espesamiento tendrán lugar de distintas formas en función de la concentración y de la capacidad para unirse en flóculos de los sólidos. Un espesador de gravedad opera de forma similar a un decantador: la alimentación de sólidos se realiza en la zona central y desde ella son distribuidos y los lodos espesados se recogen en el fondo. En la zona superior queda el sobrenadante que se retira.

En la *Figura 1.1* se muestran las zonas de un espesador por gravedad.

Figura 1.1. Esquema de las zonas de un espesador por gravedad



Se distinguen tres zonas. En la parte superior aparece la “zona clarificada”, la cual tiene una baja concentración de sólidos que se retiran con el líquido sobrenadante. La siguiente se conoce como “zona de alimentación” y se caracteriza por presentar una concentración uniforme de sólidos. Por último se encuentra la “zona de compactación” donde se produce un aumento en la concentración de sólidos hacia

el punto de purga de los mismos. En la parte superior de la zona de alimentación se encuentra el manto de lodos.

Los espesadores por gravedad se emplean, principalmente, para el espesamiento de los lodos primarios, lodos físico-químicos y lodos mixtos y no para espesar lodos biológicos, ya que éstos decantan lentamente y oponen gran resistencia a la compactación. Además, los lodos activados provocan problemas de estratificación, ya que tienen tendencia a flotar por efecto del aire que se les ha suministrado y los gases producidos por la propia actividad biológica.

- **Espesamiento por flotación:** Se utiliza para los lodos biológicos en exceso, consiguiéndose concentraciones de salida entre 3 y 5 %. Si las partículas tienen una densidad menor que la del líquido, la flotación se producirá de forma espontánea, si no es así, será necesario provocarla introduciendo en el medio burbujas de gas, generalmente de aire. Las burbujas se adhieren a las partículas de tal forma que el conjunto partícula-burbuja tenga una densidad menor que la del líquido y suba a la superficie.

Dentro de la flotación provocada, pueden distinguirse diferentes tipos en función de los distintos métodos de producción de burbujas de aire: flotación por dispersión de aire, flotación electrolítica y flotación por aire disuelto, siendo este último el más eficaz en el espesamiento de lodos.

Otros sistemas de espesamiento más novedosos son los de tipo mecanizado, como los espesadores rotativos y las mesas espesadoras, que consiguen mayores rendimientos en la eliminación de la humedad.

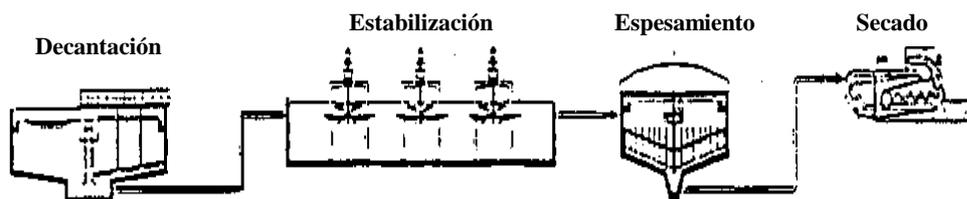
La **estabilización de los lodos** consiste en una eliminación o destrucción acelerada y controlada de una parte importante de la materia orgánica, y sobre todo de aquella materia de evolución rápida, que de lo contrario, de forma natural y bajo la incidencia de microorganismos tanto aerobios como anaerobios, conducirán a la emisión de olores desagradables, mientras que el resto de las materias orgánicas más complejas y estables constituyen un humus cuya descomposición es mucho más lenta y sin efecto detectable. Los procesos de estabilización de lodos más habituales son:

- La digestión aerobia: Se trata de un proceso biológico en el que se oxidan las materias biodegradables y la masa celular contenida en el lodo por vía aerobia, consiguiéndose rendimientos de reducción de materia volátil del 40-50 %.

El lodo en exceso, producido en un proceso biológico, se conduce al proceso de estabilización aerobia, ya sea solo o mezclado con los lodos primarios. Lo que se persigue es continuar la oxidación de la materia orgánica, que en este caso es celular. Dentro del metabolismo microbiano, podemos distinguir dos fases: la de asimilación o síntesis y la de desasimilación o respiración endógena. En un proceso biológico se desarrolla fundamentalmente la primera fase y cuando se llega a la estabilización aerobia, continúa la oxidación, entrando los lodos en respiración endógena, para completar de este modo la oxidación total de la materia orgánica degradable que entró en la planta.

La base teórica consiste en mantener en el reactor de estabilización el principio biológico de respiración endógena. Así, se mantienen condiciones deficitarias en sustrato, de forma que los microorganismos consumen su propio protoplasma para obtener la energía que mantengan sus reacciones celulares.

Figura 1.2. Esquema del proceso de estabilización aerobia



La estabilización aerobia se utiliza en depuradoras dotadas de procesos biológicos que no tienen tratamiento primario. En estos casos las cargas son bajas y altos los periodos de retención, de tal modo que los lodos biológicos ya están en parte estabilizados, y por tanto, las necesidades de oxígeno son menores durante la estabilización aerobia y por ello los costes de explotación reducidos. También se utiliza la estabilización aerobia para lodos mixtos, es decir, en depuradoras con tratamientos primarios, aunque los requerimientos de oxígeno en este caso son

bastante mayores (hasta 9 veces más). En cualquier caso y dado el alto coste de explotación para la oxidación de la materia orgánica, el uso de estabilización aerobia se limita a poblaciones como máximo de 50000 habitantes, aunque en otros países es aún más bajo.

- La digestión anaerobia: Es el proceso de estabilización de uso más extendido. Puede definirse como un proceso biológico que permite la conversión de la materia orgánica por una fermentación bacteriana, en metano y dióxido de carbono, en un recinto cerrado y en ausencia de aire. Es un procedimiento lento y requiere ciertas condiciones de temperatura, concentración de materia seca del lodo a digerir, tiempo de duración del proceso, pH, alcalinidad...En función de la temperatura a la que se lleve a cabo la digestión se puede distinguir entre régimen mesofílico (30-38 °C) y régimen termofílico (50-60 °C) siendo el primero el más extendido. Se consiguen rendimientos de reducción de materia volátil del 40-50 %.

La digestión anaerobia consigue sus mejores resultados en lodos que presentan las siguientes características: altas concentraciones de materia orgánica biodegradable, no tener ningún compuesto en una concentración tal que pueda resultar tóxico e inhibir el proceso y presentar unas características relativamente uniformes en el tiempo. Los lodos generados en el tratamiento de aguas residuales, contienen abundantes alimentos y microorganismos que durante el proceso de digestión se convierten en elementos más simples y estables. Dado que el proceso tiene lugar en ausencia de aire, el oxígeno contenido en la materia orgánica junto con el presente en nitritos, nitratos, sulfatos...es utilizado por los organismos aerobios para producir elementos inocuos y otros productos que se emplean en el propio proceso (metano, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, amoníaco y agua).

Tradicionalmente este proceso se ha instalado en plantas de tratamiento grandes (> 50000 habitantes), sin embargo, actualmente también es instalado en plantas más pequeñas en base a consideraciones económicas. Hay que tener en cuenta que en la digestión anaerobia se produce un gas que puede emplearse como fuente energética y que puede llegar a abastecer a la EDAR en un 60 % de la energía total que consume. Esta producción se estima entre 750 y 1000 L de gas producido por Kg de sólidos volátiles destruidos medido a 20 °C y 1 atmósfera. La composición

del gas varía con las características del lodo, pero su composición característica es la que se presenta en la *Tabla 1.5*.

Tabla 1.5. Composición típica del gas producido

Constituyente	Concentración %
Metano	55-75
CO ₂	25-45
SH ₂	0,01-1
Nitrógeno	2-6
Hidrógeno	0,1-2

Este gas de digestión es extraído y enviado a depósitos (gasómetros) donde queda almacenado para su posterior utilización.

- La estabilización química: constituye una alternativa a los procesos de estabilización biológica. Los productos que se han aplicado hasta la fecha son el cloro y la cal, aunque la estabilización con cloro no ha tenido éxito como aplicación práctica. La teoría es muy sencilla, debe alcanzarse un pH alto mediante la dosificación de cal y un tiempo de contacto adecuado. En un medio en el que el pH sea 12 o más, con suficiente tiempo de contacto, los elementos patógenos se inactivan o destruyen. Las características físicas y químicas de los lodos se alteran por las reacciones aleatorias que tienen lugar. Se reducen el número de patógenos y los lodos así estabilizados pueden ser aplicados a terrenos.

La estabilización con cal es adecuada para: pequeñas depuradoras con pequeña producción de lodos que se incorporan a terrenos naturales o que se almacenan antes de su transporte, depuradoras que requieren una capacidad de estabilización adicional durante ciertos periodos estacionales o como unidad de auxilio o seguridad y depuradoras que requieren un periodo de estudio antes de la adopción de procesos de estabilización definitivos. La estabilización con cal se integra en la línea de lodos antes o después del secado.

En la *Tabla 1.6* se muestra una comparación entre los procesos de estabilización anaerobia, aerobia y química mediante cal.

Tabla 1.6. Comparativa de los distintos procesos de estabilización de lodos

	Digestión anaerobia	Digestión aerobia	Estabilización química
Reducción de volátiles	Mayor que en aerobia	Menor que en anaerobia	No reduce materia orgánica, realiza una acción bactericida
Velocidad de degradación	Menor	Mayor	-----
Productos de degradación	CH ₄ , CO ₂ , H ₂ O, NH ₄ y SH ₂	CO ₂ , H ₂ O y NO ₃	-----
Carga orgánica del sobrenadante	Alta (>500 mg L ⁻¹ DBO ₅)	Baja (<500 mg L ⁻¹ DBO ₅)	-----
Filtrabilidad del efluente frente a la deshidratación mecánica	Buena	Regular	Buena
Flexibilidad del proceso a las variaciones de carga y a la existencia de sustancias nocivas	Menor	Mayor	Mayor
Reducción de la cantidad final de lodo	Mayor	Menor	La cantidad final de lodo aumenta
Facilidad de operación	Menor	Mayor	Mayor
Costos de instalación	Altos	Normales	Bajos
Costos de explotación	Bajos (se usa la energía del gas producido)	Altos (Energía de aireación)	Altos (Productos químicos)
Posibilidad de aprovechamiento del excedente energético	Si (Energía eléctrica, calefacción y mecánica)	No	No

El **Acondicionamiento** es una fase previa preparatoria para una mayor eficacia en la fase de deshidratación. Mediante el acondicionamiento se rompe la estabilidad coloidal de los sólidos del lodo, por medio de reactivos químicos (generalmente adicionando polielectrolitos orgánicos) o por acondicionamiento térmico (a temperaturas que oscilan

entre 150-210 °C), lo que permite acelerar la pérdida de agua y conseguir una más fácil deshidratación.

La **Deshidratación** está encaminada a eliminar agua del lodo hasta convertirlo en una masa fácilmente manejable y transportable. Los sistemas de deshidratación más utilizados son:

- Filtros de bandas: la deshidratación se desarrolla en tres fases: la primera de drenaje libre, la segunda de prensado sucesivo y la tercera de cizallamiento y prensado. En esencia un filtro de banda consiste en un bastidor que soporta una serie de rodillos, dos telas filtrantes y unos sistemas de arrastre, de tensionado, de guiado y de lavado de las telas que son las que permiten la pérdida del agua contenida en el lodo por su infiltración a través de las mismas. La sequedad obtenida depende fundamentalmente, de la naturaleza del lodo, la continuidad de sus características y su acondicionamiento, siendo éste último fundamental.

En cuanto a las sequedades obtenidas, raramente se alcanzan valores superiores al 28-29 %. Se obtienen valores en torno al 24 % para lodos digeridos anaerobicamente, descendiendo por debajo del 20 % en lodos de aireación prolongada.

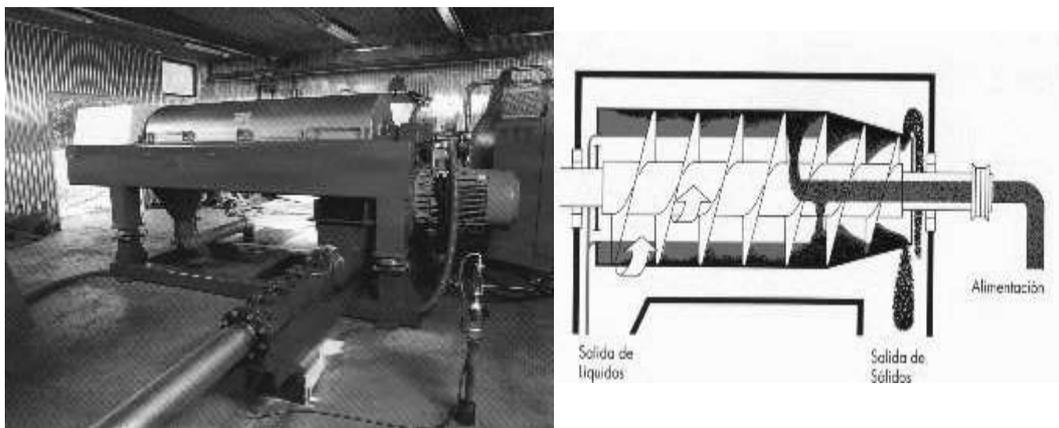
Figura 1.3. Filtro de bandas



- **Centrífugas:** Consisten en un tambor cilíndrico-cónico que en su interior dispone de un tornillo helicoidal. Éstos giran a gran velocidad y al introducir el lodo en su interior, por efecto de la fuerza centrífuga, la parte más pesada se deposita en la pared del tambor y es arrastrada hacia un extremo por el tornillo que gira a diferente velocidad. Estos equipos requieren que el lodo sea acondicionado previamente. Tienen tres fases: lugar de inyección de la solución de polielectrolito y del lodo, parte cilíndrica, longitud y diámetro (zona de clarificación) y parte cónica (zona de prensado). Consiguen sequedades del 22-25 %.

Las centrífugas han evolucionado mucho en los últimos años y cabe destacar dos tipos: normales y de alta sequedad. Las principales diferencias son: incremento de la sequedad de 2 a 4 puntos (se consigue llegar al 30-32 %), mayor longitud de la zona cónica, permitiendo un mayor prensado y mayor velocidad y diámetro para obtener mayor fuerza centrífuga.

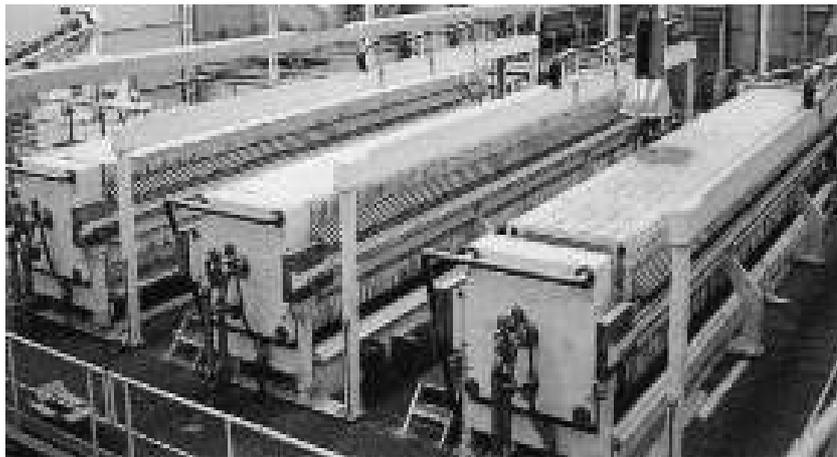
Figura 1.4. Centrífuga



- **Filtros prensa:** está constituido por un bastidor que soporta un conjunto de placas acanaladas recubiertas por una tela o membrana filtrante que en posición vertical, se yuxtaponen y apoyan fuertemente unas contra otras, por tornillos hidráulicos dispuestos en uno de los extremos de la batería. El paquete de placas se mantiene cerrado mediante un cilindro hidráulico y una pieza de presión de la dimensión de las placas. El lodo se bombea al filtro, y a través del orificio central de las placas, llena el volumen existente entre ellas. Debido a la progresiva presión ejercida por la carga, se elimina el agua por los conductos de evacuación situados en los

extremos de las placas. Terminado el proceso de filtración se paran las bombas y empieza el proceso de separación de las placas permitiendo la descarga de la torta de lodo formada entre cada dos placas, es pues un proceso discontinuo. Se consiguen sequedades del 40-45 %, pero sólo se utilizan en casos excepcionales, dados sus altos costes de implantación y explotación.

Figura 1.5. Filtro de prensa



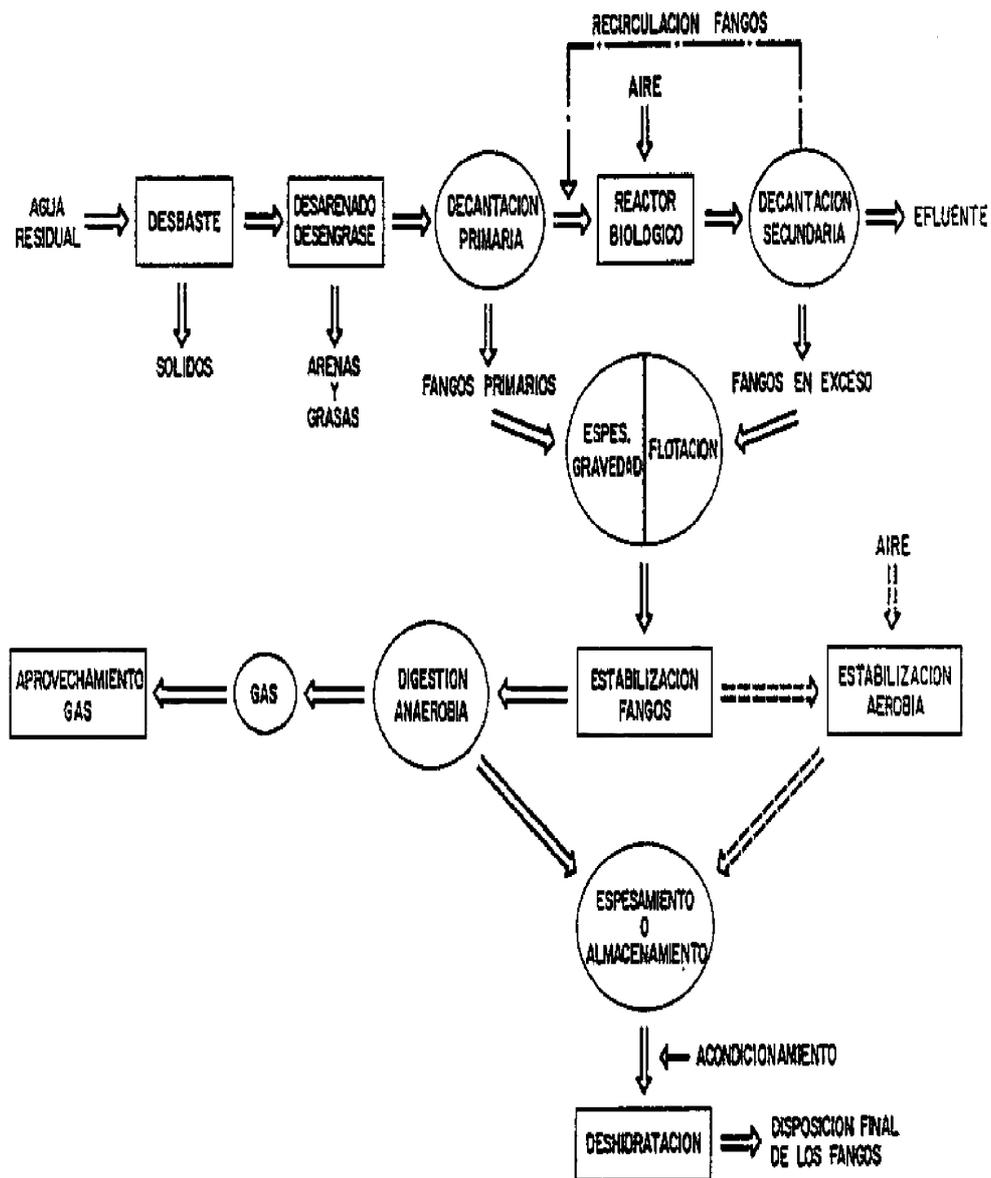
- Eras de secado: Formados por una capa de material drenante, dividida en compartimentos por muretes verticales y sobre la que se vierte el lodo en espesores de 20 a 30 centímetros como máximo. El ámbito de utilización son pequeñas poblaciones y están siendo sustituidas por sistemas móviles de recolección que transportan los lodos a depuradoras más grandes para ser tratados allí.

Con el **secado térmico** se consigue eliminar, mediante energía térmica, una gran parte del agua libre y ligada existente en el lodo que no puede separarse mediante procedimientos mecánicos, consiguiendo sequedades del 90-95 %. Esta operación, que se realiza después de la deshidratación, valoriza el lodo producido al disminuir entre 3 y 5 veces el volumen del lodo deshidratado.

La **incineración** consiste en la oxidación, a altas temperaturas, de todos los elementos combustibles, consiguiendo un residuo reducido (las cenizas), completamente inerte.

En la *Figura 1.6* se presenta el esquema general de una EDAR convencional (línea de agua y línea de lodos).

Figura 1.6. Esquema de una EDAR



3. COMPOSTAJE DE LODOS DE EDARS

El compostaje es un proceso de degradación biológica aerobia, que convierte la materia orgánica contenida en los lodos, en un producto orgánico, parcialmente estabilizado, utilizable como fertilizante y corrector de suelos, posibilitando y mejorando éstos para explotaciones agrícolas. En el proceso de compostaje se genera calor, como consecuencia de las reacciones biológicas, produciéndose una elevación de temperatura en la masa hasta 70 °C durante varios días, lo cual supone, al mismo tiempo, una desinfección (destrucción de gérmenes patógenos y de los huevos de helmintos).

El lodo secado es transportado a la planta de compostado y sometido, tras una desecación previa por exposición al sol, a un proceso de fermentación natural, ayudado de aireación por volteo mecánico periódico. Esto permite obtener un material disgregado con una humedad aproximada del 25 %, elevada riqueza en materia orgánica y totalmente higienizado. En estas condiciones, o mezclado con algún otro material de soporte (cáscaras de arroz, serrín, restos arbóreos, basuras urbanas...), se manipula fácilmente y se puede aplicar al terreno constituyendo el denominado compost.

4. LODOS DE DEPURACIÓN

El lodo es un material muy pastoso y muy heterogéneo, cuya composición y características dependen del origen del agua residual, de la tecnología de depuración empleada y de la época del año⁵. Dicho lodo constituye una nueva carga para el medio ambiente.

En el momento actual, en el que puede afirmarse que el problema de depuración de las aguas residuales ha alcanzado un elevado nivel de evolución como para ser considerado resoluble técnica y económicamente, la eliminación de los lodos sigue siendo objeto de discusión y controversia, constituyendo el auténtico punto crítico en la mayor parte de los sitios en los que se pretende instalar o existe una estación depuradoras de aguas residuales.

4.1. Clasificación de los lodos

Como se ha indicado anteriormente, la naturaleza de los lodos depende de varios factores que, esencialmente son las características del efluente de agua residual, el sistema de depuración que se utilice y el tratamiento al que se somete el lodo una vez que se ha separado del agua en estos procesos de depuración.

Desde el punto de vista de las características del efluente, se pueden clasificar en:

- Lodos urbanos, si la estación depuradora de origen tiene una aportación predominante de vertidos domésticos, generalmente por encima del 80 %.
- Lodos industriales, si se trata de lodos generados en instalaciones con este tipo de vertidos o con predominio de ellos.
- Lodos mixtos, si es combinación más o menos equilibrada de ambos.

Desde el punto de vista de los sistemas de depuración se pueden clasificar en:

- Lodos de depuración natural, que proceden de las instalaciones de lagunaje en pequeñas poblaciones.
- Lodos de depuración convencional, que proceden de EDARs de poblaciones de mediana y gran importancia.
- Lodos de depuración físico-química, cuyo origen son estaciones con este tipo de tratamiento.

En las estaciones depuradoras convencionales pueden generarse lodos clasificables en:

- Lodos primarios, proceden de la decantación primaria como separación por gravedad de la materia en suspensión contenida en el agua bruta, sin haberse sometido a ningún proceso posterior. Tienen una concentración de sólidos entre el 4 y el 8 % (no estabilizados)

- Lodos secundarios, son los obtenidos en una decantación secundaria tras someter el agua a un proceso de lodos activados o mediante lechos bacterianos. Tienen un contenido muy bajo de sólidos (0,5-1,5 %) y tampoco están estabilizados.
- Lodos mixtos, son mezcla de los primarios y secundarios. Tienen una concentración de sólidos entre el 2-4 %.
- Lodo de digestión aerobia, son aquellos que se obtienen cuando los lodos primarios o mixtos se someten a un proceso de digestión aerobia.
- Lodos de digestión anaerobia, son los resultantes de aplicar a los lodos primarios o mixtos un proceso de digestión anaerobia para su estabilización.

En función de su estado físico se clasifican en:

- Lodos líquidos, con un contenido en agua de más del 80 %.
- Lodos secos, cuando alcanzan proporciones de agua no superiores al 60 %.
- Lodos pastosos, con un contenido en agua intermedio entre los anteriores.

4.2. Composición de los lodos

Aún teniendo en cuenta la elevada heterogeneidad de composición, en los lodos participan los siguientes elementos:

- Agua, constituye la mayor parte de su composición (50-99 %).
- Metales, principalmente cinc (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni), cadmio (Cd), plomo (Pb) mercurio (Hg) y cromo (Cr). Su potencial de acumulación en los tejidos humanos y su biomagnificación en la cadena alimenticia suscitan preocupaciones, tanto medioambientales como sanitarias. Los metales están siempre presentes, a concentraciones bajas, en las aguas residuales domésticas, pero las concentraciones preocupantes son las que se encuentran en las aguas residuales industriales.

- Elementos nutrientes. Son el nitrógeno y el fósforo. Su peligrosidad radica en su potencial de eutrofización para las aguas. Sin embargo, se pueden considerar como fertilizantes valiosos.

- Materia orgánica y contaminantes orgánicos, la proporción de materia orgánica en los lodos es muy elevada. Los plaguicidas, los disolventes industriales, los colorantes, los plastificantes, los agentes tensioactivos y muchas otras moléculas orgánicas complejas generalmente con poca solubilidad en agua y elevada capacidad de adsorción, tienden a acumularse en los lodos. El grupo de trabajo de la Organización Mundial de la Salud (OMS) sobre riesgos para la salud de los productos químicos presentes en los lodos residuales aplicados a las tierras, llegó a la conclusión de que “la absorción total por el hombre de contaminantes orgánicos identificados procedentes de la aplicación de lodos a las tierras de cultivo es poco importante y probablemente no causará efectos adversos para la salud”. Sin embargo, a pesar de que cada vez se investiga más, el papel ecotoxicológico de los contaminantes orgánicos en el sistema suelo-planta-agua y en la cadena alimenticia es aún poco claro.

- Elementos biológicos y agentes patógenos, las aguas residuales contienen una flora y una fauna variadas que se transmiten parcialmente a los lodos. Los agentes patógenos más importantes que se han encontrado en lodos son las bacterias, los virus, los protozoos, los trematodos, los cestodos y los nematodos.

4.3. Destino final de los lodos

El destino final que se decida dar al lodo debe estar justificado desde el punto de vista ecológico, económico y energético. A los efectos de precisar lo que entendemos por destino final, debemos indicar que cuando hablamos de ello nos referimos al destino que se da al lodo después de su tratamiento en una estación depuradora convencional más o menos compleja. Según ello, existen varias alternativas para el destino final de los lodos:

- Descarga en vertedero.

- Destino agrícola.

- Valorización energética.
- Vertidos al mar.

En la descarga a vertederos los lodos después del tratamiento convencional no son, generalmente, objeto de tratamientos posteriores, en tanto que, en el destino agrícola y la valorización suelen ser objeto de procesos como el compostaje (para destino agrícola) o tratamientos térmicos (para su valorización).

La **descarga de los lodos en vertederos** tiene como objetivo estricto la retirada de este subproducto de las instalaciones de depuración y su eliminación posterior. La descarga en vertederos sigue siendo un sistema puesto en práctica en la mayor parte de los países europeos y norteamericanos en proporción importante. Se definen los vertederos como espacios seleccionados en los que se deposita en lodo de forma planificada.

La nueva Directiva Europea 99/31 sobre vertederos, traspuesta a la legislación española en el Real Decreto 1481/2001, considera que los lodos de depuración que tengan este destino deben cumplir las exigencias que se presentan en el texto. Es obligatorio que los depósitos de materia orgánica biodegradable se reduzcan sucesivamente en porcentaje, en tres escalones temporales, con respecto al volumen de vertido del año 1995. Concretamente, en 2006 se deberían haber reducido éstos volúmenes en un 25 %, y en el 2009 en un 50 % hasta alcanzar una reducción en el 2016 del 65 %.

Por otro lado, tanto la Directiva Europea 91/156 como la Decisión 94/3 que se refiere al Catálogo Europeo de Residuos fueron traspuestas a la Legislación española a través de la Ley 10/98 de Residuos, y en ella se concretan las responsabilidades del productor del residuo y la necesidad de tener controlado el residuo en todo momento.

La **valorización energética** es una alternativa cuyo objeto es transformar el lodo en un recurso energético sometiéndolo a distintas tecnologías. Aunque la digestión anaerobia sea la primera manera de valorizar energéticamente un lodo, ya que con ella se genera gas biológico rico en metano, el proceso de digestión anaerobia se incluye dentro del tratamiento convencional de lodo, por lo que no se considera como destino final. De igual forma, el secado térmico no se trata en sí mismo como un destino final, sino como

una prolongación de la línea de lodos para un destino posterior. Por ello, consideramos dos posibilidades de destino con valorización energética, la incineración y la gasificación.

El principio en el que se apoya la incineración reside en la utilización del poder calorífico de los lodos, es decir, de los elementos combustibles que contienen: carbono e hidrógeno. Es necesario realizar un secado previo del lodo antes de introducirlo en el horno. Presenta como ventaja fundamental la considerable reducción de los residuos a evacuar, quedando un subproducto estéril y estabilizado químicamente. Puede tener como inconveniente la fuerte inversión que representa y los problemas que a veces pueden ocasionarse en el mantenimiento. El inconveniente del costo de la energía puede quedar resuelto si se consigue realizar el estudio global de la instalación y diseñar un proceso completo que conduzca a la autocombustión del lodo.

La gasificación se trata de un procedimiento todavía poco habitual en el tratamiento y destino de los lodos, sin embargo, siempre que se mejoren sus costes, será un procedimiento a tener en cuenta por sus ventajas energéticas y medioambientales respecto a la incineración. Con la gasificación se trata de obtener un gas a partir del lodo por medio de una oxidación parcial a altas temperaturas. Tras el calentamiento y secado previo del lodo, al alcanzarse temperaturas de 200 y 500 °C, se desarrolla el proceso de pirólisis dando lugar a un producto carbonoso y a diversos gases. Posteriormente, se produce la oxidación del residuo carbonoso por un agente gasificador que suele ser aire, generándose energía en forma de calor, produciéndose al final la gasificación de los productos resultantes.

Los **vertidos al mar** de lodos de depuradoras es una alternativa que fue prohibida en 1999 tanto por la Unión Europea como por las Autoridades de los Estados Unidos, debido principalmente al potencial de biomagnificación de ciertos elementos, metales y compuestos orgánicos tóxicos presentes en los lodos, aunque todavía existen lugares en los que se producen este tipo de vertidos.

El **uso agrícola** de lodos de depuradoras es el destino final con más defensores, ya que conlleva implícito el concepto de reutilización. En España esta idea resulta aún más razonable por la propia naturaleza de su suelo y por las condiciones del país respecto a la agricultura. La auténtica utilidad de los lodos en la agricultura reside en la aportación de materias húmicas, es decir, en su capacidad de aumentar el poder de retención del agua, siendo esta circunstancia más importante que la aportación de nutrientes. Para la

aplicación en la agricultura no son recomendables los lodos procedentes de efluentes industriales, por su proporción en metales pesados. Los lodos residuales pueden aplicarse en agricultura de una manera directa o de una manera indirecta a través de la fabricación del denominado “compost”.

La utilización de los lodos con fines agrícolas está regulada por la Unión Europea en la Directiva 86/278/CEE relativa a la protección el medio ambiente. En esta Directiva se establecen diversas condiciones para la aplicación de los lodos:

- Prohibición de los lodos sin tratamiento, salvo si se trata de inyección o enterramiento.
- Prohibición de la aplicación en ciertos cultivos.
- Establecimiento de plazos para la aplicación.
- Establecimiento de dosis de aplicación.
- Limitación del contenido de metales pesados.
- Exigencia de controles analíticos periódicos de lodos y suelos.
- Exigencia de control estadístico de producción, composición y características, tratamiento y datos de destino.

Esta Directiva se traspuso a la legislación española por el Real Decreto 1310 del año 1990 responsabilizándose al Ministerio de Agricultura y a las Comunidades Autónomas en cuanto a la aplicación y control de la Directiva. Posteriormente en una Orden de Octubre de 1993 se añadieron algunos requisitos en cuanto a la obligación de facilitar información de la estación depuradora y elaborar una ficha semestral informado sobre el lodo a aplicar en agricultura.

Además de las citadas, existen otras posibilidades, como la restauración de canteras, la recuperación de suelos, y otras que podríamos denominar más novedosas y que aún se encuentran en fase de experimentación, tales como la utilización del lodo,

después de diferentes tratamientos, en la fabricación de materiales de construcción e, incluso, como alimento de animales mediante la obtención de proteínas.

4.3.1. Destino final en distintos países

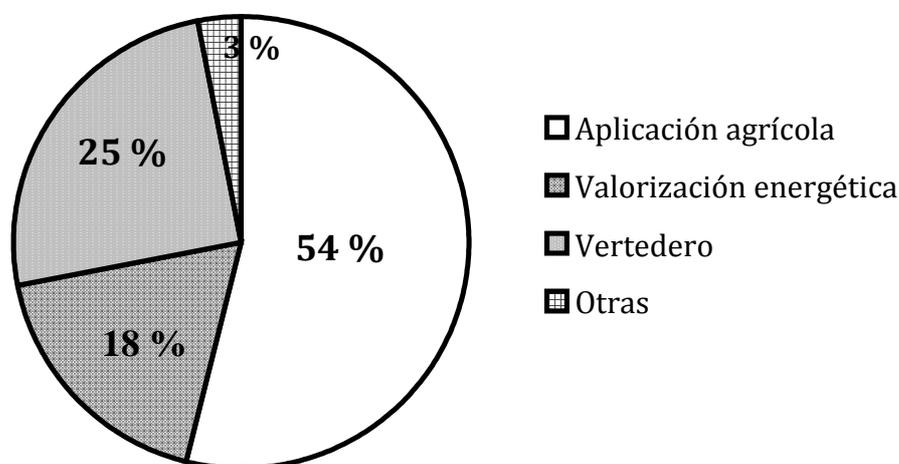
Los destinos más habituales de los lodos de EDARs, en la mayor parte de los países, son el uso agrícola, en sus distintas modalidades, y el depósito en vertederos.

Al uso agrícola, el conjunto de países de la Unión Europea entrega un porcentaje superior al 50 % de los lodos producidos, aunque existe una notable dispersión según los distintos países.

El depósito en vertedero es el segundo destino de los lodos en la Unión Europea, dándose también una dispersión entre países, llegando a ser superior al 90 % en Grecia frente a sólo un 15 % en el Reino Unido.

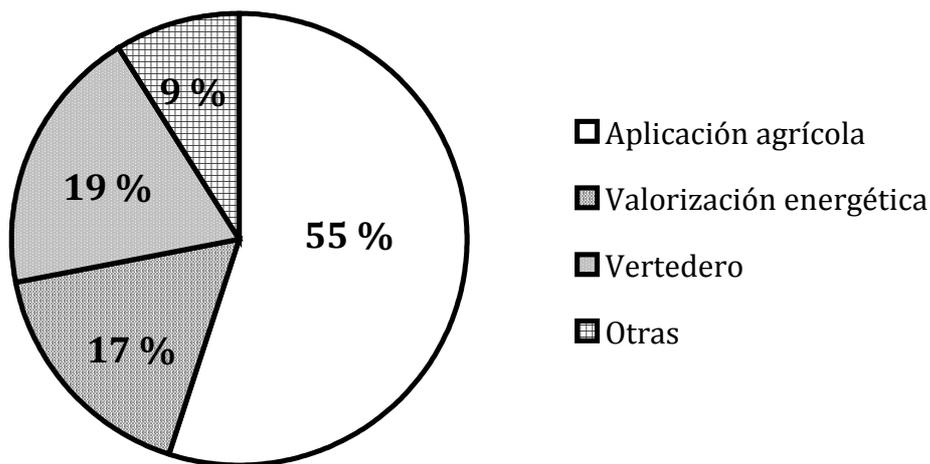
Los sistemas de incineración están menos generalizados, siendo Suiza, Austria y Holanda los que lo aplican en mayor proporción. Otros países como Italia y Suecia, carecen de instalaciones de este tipo, lo que hace que la media global europea no supere el 10 %. Finalmente, a pesar de la prohibición existente, todavía existen algunas instalaciones que vierten una parte de sus lodos al mar, especialmente en zonas insulares, es una práctica que está siendo abandonada y un plazo inmediato desaparecerá.

Figura 1.7. Destino de lodos en la Unión Europea⁶



En Estados Unidos es, también, el destino agrícola el que ocupa el primer lugar con un porcentaje similar al europeo (55 %). También en este país quedan plantas de depuración costera de pequeño tamaño que vierten sus lodos al mar y que, en conjunto, representan un 3 % de la producción anual. (Figura 1.8).

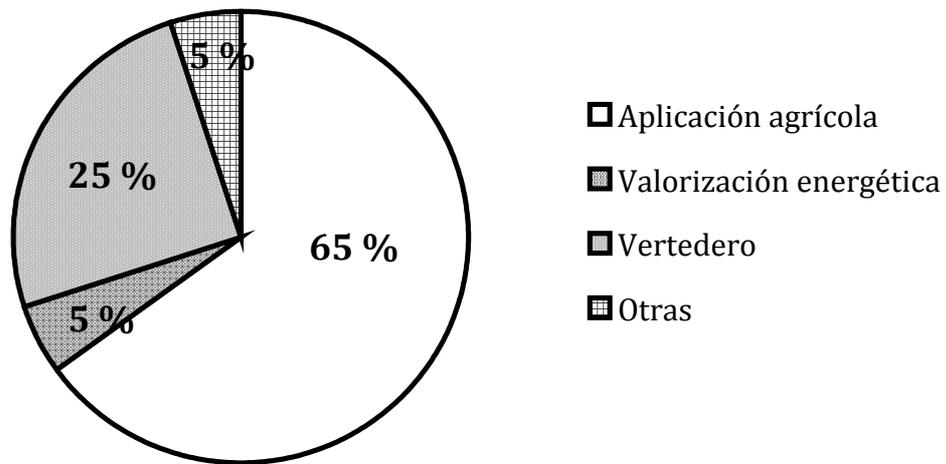
Figura 1.8. Destino de lodos en Estados Unidos



4.3.2. Destino final de los lodos de EDARs en España

Según los datos del Ministerio de Medio Ambiente, la producción de lodos en España en el año 2006 fue de 1064967 toneladas de materia seca. Según esos mismos datos, cerca del 65 % de estos lodos (685041 T.m.s.) estarían aplicándose en agricultura y alrededor del 25 % se estarían depositando en vertederos, teniendo un destino de incineración tan sólo un 5 %. Los vertidos al mar y la combinación de destinos finales según las circunstancias completarían el 100 % de la producción. Estos datos colocarían a nuestro país entre los que tienen un mayor porcentaje de uso agrícola como destino final (Figura 1.9).

Figura 1.9. Destino de lodos en España



En el marco de la Ley 10/1998 de Residuos, se establece la necesidad de elaborar planes para facilitar la gestión de los lodos de depuradoras. Así, se dispuso el I Plan Nacional de Lodos (2001-2006) y el II Plan Nacional de Lodos (2007-2015) que forma parte del Plan Nacional Integral de Residuos (2007-2015).

4.3.2.1. El primer plan nacional de lodos (I PNLN, 2001-2006)

Por acuerdo del consejo de Ministros de junio de 2001 se aprobó el denominado el Plan Nacional de Lodos. El objetivo era mejorar la gestión de los lodos al mismo tiempo que se estimulaba la aplicación agrícola de éstos. Remachando el contenido de la Ley 10/98 de Residuos, se propugnaba el orden de prioridad de los posibles destinos, decantándose por la aplicación agrícola en primer lugar, seguida de la valorización energética en todas sus variantes y en última instancia el depósito en vertederos.

Los objetivos específicos de este I PNLN fueron:

- Reducción de la contaminación de los lodos.
- Valorización de al menos el 80 % de los lodos antes de 2007:
 - En usos agrícolas el 65 % (25 % compostado, 40 % tratados)
 - En energía el 15 %

- Reducción a un máximo del 20 % de los lodos depositados en vertederos.
- Correcta gestión de las cenizas de incineración.
- Creación de bases de datos sobre gestión de lodos.

Para la redacción del II PNLD, se han evaluado los objetivos del I PNLD obteniéndose:

- Que se ha cumplido, de acuerdo a los datos del Registro Nacional de Lodos, el objetivo de destinar el 65 % de la producción de lodos a la agricultura (año 2005: 725428 Toneladas).
- Que existen diferencias notables entre Comunidades Autónomas en el enfoque sobre la planificación, regulación y control de la gestión de lodos.
- Que hay una capacidad insuficiente para el almacenamiento de los lodos.
- Que existe muy poca información en cuanto a la gestión de los lodos que no han sido destinados a la agricultura.

4.3.2.2. El segundo plan nacional de lodos (II PNLD, 2007-2015)

Dado que el periodo de validez del I PNLD finalizó el 31 de Diciembre de 2006, el Ministerio de Medio Ambiente consideró necesaria la preparación de un segundo plan que diese continuidad al anterior. Este segundo plan forma parte del Plan Nacional Integrado de Residuos, en el que se contemplan y agrupan los planes específicos de todo tipo de residuos para un periodo de nueve años, entre 2007 y 2015.

El objetivo general es el de asegurar la correcta gestión de los lodos de depuradoras desde su origen al destino final, protegiendo el medio ambiente y especialmente el suelo. Los objetivos específicos de este II PNLD son:

- Aplicación agrícola de al menos el 70 % antes de 2011.

- Valorización energética, máximo 15 %, antes del 2011.
- Depósito en vertedero, máximo 15 %, antes de 2011.
- Asegurar infraestructuras para el almacenamiento.
- Mejorar las aplicaciones agrícolas: Planes Integrales de Fertilización y Guías de Buenas Prácticas para la aplicación al suelo.

En este plan también se han abordado cuestiones sobre clasificación competencial para autorizaciones y controles de operaciones de gestión de lodos, así como instrumentos para impulsar la coordinación entre las distintas Administraciones. Asimismo, se contempla una revisión de la normativa en materia de lodos.

5. MARCO LEGISLATIVO

Toda la reglamentación relativa al reciclaje de los lodos en la agricultura esta guiada por el principio de precaución, es decir, que el objetivo será prevenir cualquier situación que pudiera perjudicar a la sanidad de las personas o la degradación del medio ambiente. Por tanto la normativa vendrá dada por:

- Su consideración de residuos
- Sus características como residuo para su aplicación agrícola
- Su afección al medio ambiente como recurso fertilizante en la agricultura

5.1. Relativo a la normativa sobre residuos

En la lista europea de residuos establecida por la Decisión 2000/532/CE (modificada por la Decisión 2001/118/CE), traspuesta a legislación española por la Orden 304/2002, se enumeran en la categoría 19 los lodos del tratamiento de aguas residuales urbanas con contenidos en metales pesados inferiores a los establecidos en el Real

Decreto 1310/1990. Por tanto, a los lodos de depuradoras les son aplicables el régimen jurídico y los principios de la política de residuos.

Esta consideración implica su inclusión en el Plan Integral de Residuos (2007-2015) y que le sean aplicados los criterios establecidos en la Ley de Residuos 10/1998 de 21 de Abril. De esta Ley se destacan los siguientes artículos:

- Artículo 1: Aplicación del principio de jerarquía.
Se establece el siguiente orden de prioridad en cuanto al destino de los lodos:
Aplicación agrícola > Valorización energética > Vertedero
- Artículo 5: Planificación.
Se reseña que para cualquier destino se debe considerar el principio de proximidad, es decir, que se deberá priorizar un mínimo transporte de los lodos hasta su destino final

5.2. Relativo al reciclaje de lodos

5.2.1. Aplicación directa en la agricultura

El marco general viene dado por la Directiva Europea 86/278/CEE relativa a la protección de los suelos en la utilización de lodos en agricultura.

El Real Decreto 1310/1990 de regulación del uso de lodos en el sector agrario es la incorporación de la Directiva al ordenamiento jurídico español. Este Real Decreto crea el marco normativo con el objetivo de compaginar la producción de lodos y su utilización agraria en España con la protección eficaz de los factores físicos y bióticos afectados por el proceso de producción agraria. En esta normativa se establece la competencia de los controles por parte de las Comunidades Autónomas para el seguimiento de la utilización de los lodos. Los aspectos más relevantes son:

- Artículo 2: Sólo se podrán utilizar lodos tratados

- Artículo 3.1: Se tendrán que cumplir los límites de metales pesados en suelos (*Tabla 1.7*)
- Artículo 3.2: Se tendrán que cumplir los límites de metales pesados en lodos (*Tabla 1.7*)
- Artículo 3.3: Se establecen unas dosis máximas de aplicación (*Tabla 1.7*)
- Artículo 3.5: Limitación en su uso (praderas y cultivos hortícolas)
- Artículo 4.7: Competencia de las Entidades Locales y Comunidades Autónomas
- Artículo 8: Se crea el Registro Nacional de Lodos (RNL) adscrito al Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación.

A nivel nacional, la Orden de 26 de Octubre de 1993, del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, normaliza la información a presentar y establece los causes para su recopilación final.

Tabla 1.7. Limitaciones de uso de lodos de depuradoras en la agricultura. R.D. 1310/1990

Valor límite de concentración de metales pesados en los suelos (mg kg⁻¹)			
	Valores límite		
	pH < 7	pH > 7	
Cadmio	1	3	
Cobre	50	210	
Níquel	30	112	
Plomo	50	300	
Cinc	150	450	
Mercurio	1	1,5	
Cromo	100	150	
Valor límite de concentración de metales pesados en lodos (mg kg⁻¹)			
	Valores límite		
	pH < 7	pH > 7	
Cadmio	20	40	
Cobre	1000	1750	
Níquel	300	400	
Plomo	750	1200	
Cinc	2500	4000	
Mercurio	16	25	
Cromo	1000	1500	
Valores límite para las cantidades anuales de metales pesados que se podrían introducir en los suelos basándose en una media de 10 años (Kg/ha/año)			
	Cadmio	0,15	
	Cobre	12,00	
	Níquel	3,00	
	Plomo	15,00	
	Cinc	30,00	
	Mercurio	0,10	
	Cromo	3,00	

5.2.1.1. Debate Europeo en torno a la modificación de la Directiva 86/278/CEE sobre reciclaje de lodos en la agricultura

Desde hace años existen intenciones de revisar las disposiciones de la Directiva 86/278 con le fin de garantizar un alto nivel de protección del medio ambiente y de la salud de las personas. En este sentido los diferentes borradores difundidos desde al año 2000 establecen unos límites más estrictos en cuanto a metales pesados y otras sustancias contaminantes. El proceso de elaboración de la nueva normativa se debate en el marco de la Estrategia para la Protección de los Suelos (2002). Se ha divulgado el 4º Borrador de la Comisión (“on spreading of sludge on land”) (Tabla 1.8). Las principales cuestiones que recoge el mismo son:

- Diferencia entre tratamientos convencionales y avanzados, autorizando usos en la agricultura según la intensidad del tratamiento
- Restringe los contenidos en metales pesados en lodos y suelos, así como las dosis de aplicación
- Impone límites en componentes orgánicos
- Impone limitaciones microbiológicas

Tabla 1.8. Borrador de la Directiva 86/278/CEE

	Contenido de metales pesados en los lodos (mg kg⁻¹)	
	Directiva 86/278/CEE	Propuesta de revisión
Cadmio	20-40	10
Cobre	1000-1750	1000
Níquel	300-400	300
Plomo	750-1200	750
Cinc	2500-4000	2500
Mercurio	16-25	10
Cromo	1000-1500	1000
Contenido en compuestos orgánicos		
AOXs	Suma de los compuestos orgánicos halogenados absorbibles	500 mg kg ⁻¹
LAS	Sulfonatos de alquilbenzeno lineales	2600 mg kg ⁻¹
DEHP	Di(2-etilhexil)ftalato	100 mg kg ⁻¹
NPEs	Nonilfenol y nonilfenoletoxilatos (con 1 o 2 grupos etoxi)	50 mg kg ⁻¹
PAHs	Suma de todos los hidrocarburos aromáticos policíclicos*	6 mg kg ⁻¹
PCBs	Bifenilos policlorados (suma de los congéneres 52,101,118,138,153 y 180)	0,8 mg kg ⁻¹
PCDDS y PCDFs	Policlorodibenzodioxinas y dibenzofuranos	100 ng TE kg ⁻¹
*PAHSs: acenafteno, fenantreno, fluoreno, fluorantreno, pireno, benzo(b,j,k)pireno, benzo(h)perileno, indeno(1,2,3-c,d)pireno		
Limitaciones microbiológicas		
Salmonella	----	Ausencia en 50 gr
E. Coli	----	< 500 UFC gr ⁻¹

5.2.2. Compostaje de lodos

En el año 2005 el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación aprueba el RD 824/2005 que regula la producción de fertilizantes en España sustituyendo la Orden de Fertilizantes y Afines de 1998. Es una normativa con clara orientación al producto, que en su apartado de sustancias orgánicas especifica las regulaciones para el compost elaborado con lodos de depuradoras.

5.2.3. Relativas a la agricultura

En la agricultura, como actividad que puede ocasionar afecciones sobre el medio, se han regulado muchas de sus prácticas al objeto de minimizar su capacidad de contaminación del entorno. Lógicamente, el reciclaje de lodos en el suelo como fertilizante orgánico (rico en nitrógeno y fósforo) también está afectado por esta normativa.

Cabe destacar el marco legislativo que protege al medio de la contaminación por nitratos procedentes de fuentes agrarias, así como la obligatoriedad de los agricultores del cumplimiento de un código de buenas prácticas agrícolas como condición para la obtención de determinadas ayudas a la explotación agraria (“ecocondicionalidad”).

6. CONTAMINACIÓN POR SULFONATOS DE ALQUILBENCENO LINEALES (LAS)

Entre los contaminantes que se encuentran en las aguas residuales y que posteriormente pasaran a los lodos, se encuentran los sulfonatos de alquilbenceno lineales (LAS), tensioactivos aniónicos que constituyen una fuente de contaminación ya que se emplean en grandes cantidades.

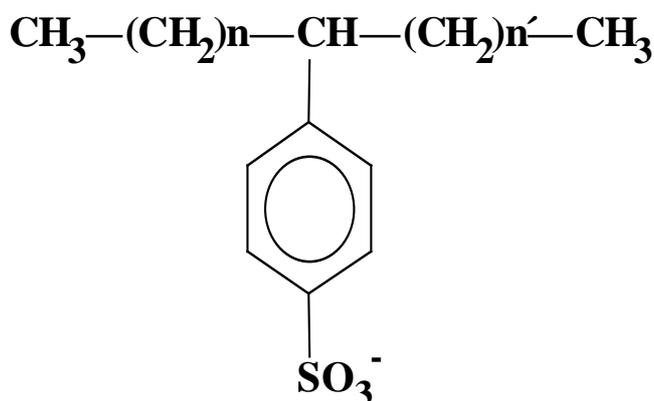
6.1. Definición, estructura química y composición

Los sulfonatos de alquilbenceno lineales (LAS) son los tensioactivos aniónicos de más amplia utilización en formulaciones detergentes: polvos, líquidos, geles, aglomerados, etc. El término surfactante corresponde a productos capaces de reducir la tensión superficial del agua, mejorando la emulsión de determinados compuestos orgánicos,

dispersión, mojamiento, humectación y otras propiedades que modifican la superficie de contacto de los líquidos, o entre un líquido y una superficie⁷. Su estructura química posee dos regiones claramente definidas, una porción lipofílica (no polar) que corresponde a una cadena de hidrocarburos de una longitud variable, y una parte hidrofílica (polar), que suele corresponder a grupos sulfonatos en el caso de tensioactivos aniónicos. Las moléculas de detergentes tienden a formar capas sobre la superficie del agua, con la cabeza polar (hidrofílica) hacia el agua, y el cuerpo apolar (hidrofóbico) en el interior. Cuando la concentración es suficientemente alta, el sistema se vuelve estable gracias a la producción de interfaz agua-detergente-aire, creándose la conocida espuma de detergentes. Los detergentes causan problemas de espumas en aguas superficiales, lagos, plantas de lodos activados y en general, en sitios de mezclas turbulentas de aguas.

Los LAS se introdujeron en 1964 como reemplazantes de los alquilbenceno sulfonatos (ABS) debido a su mayor biodegradabilidad. En el contexto de la industria europea de los surfactantes, los LAS son una mezcla específica y bastante constante de elementos isómeros y homólogos, conteniendo cada uno un anillo aromático sustituido en la posición "para" con un grupo sulfónico y unido a una cadena lineal de carbonos en cualquier posición excepto en los carbonos terminales^{8,9}. En la *Figura 1.10* se muestra la estructura general de un LAS:

Figura 1.10. Estructura general de un LAS



La cadena alquílica consta normalmente de entre 10 y 13 átomos de carbono aproximadamente en las proporciones (C10:C11:C12:C13 / 13:30:33:24) con un número de carbonos medio de 11,6 y un contenido del isómero más hidrofóbico, el 2-fenil, en el rango de 18-29 %^{9,10}. El mayor poder detergente y espumante, a temperatura ambiente, corresponde a los homólogos de 12 y 13 carbonos.

6.2. Propiedades físico-químicas

La *Tabla 1.9* resume las características físico-químicas de los LAS. El peso molecular fue calculado de acuerdo a la sal sódica del ácido bencenosulfónico con una cadena de 11,6 átomos de carbono. El punto de fusión se ha determinado experimentalmente y calculado usando la base de datos EPI (Estimation Program Interface). El punto de ebullición se calculó de igual forma, no pudiéndose determinar experimentalmente debido a la descomposición de los LAS. Los cálculos EPI son fiables para predecir tendencias, se observa, como se esperaba, que el punto de fusión y ebullición aumentan al aumentar la longitud de la cadena alquílica. La presión de vapor fue estimada para el homólogo LAS C-12¹¹ y calculada usando EPI. El coeficiente de partición octanol-agua, $\log K_{ow}$ no puede ser medido experimentalmente para los surfactantes, pero se pudo hacer un cálculo aproximado¹². El $\log K_{ow}$ aumenta con la longitud de la cadena de carbono. La concentración micelar crítica se calculó para una mezcla comercial de LAS¹³. La solubilidad en agua y la densidad se calcularon experimentalmente. La constante de Henry fue calculada usando un método de estimación estructural¹⁴.

Tabla 1.9. Características físico-químicas de LAS¹⁵

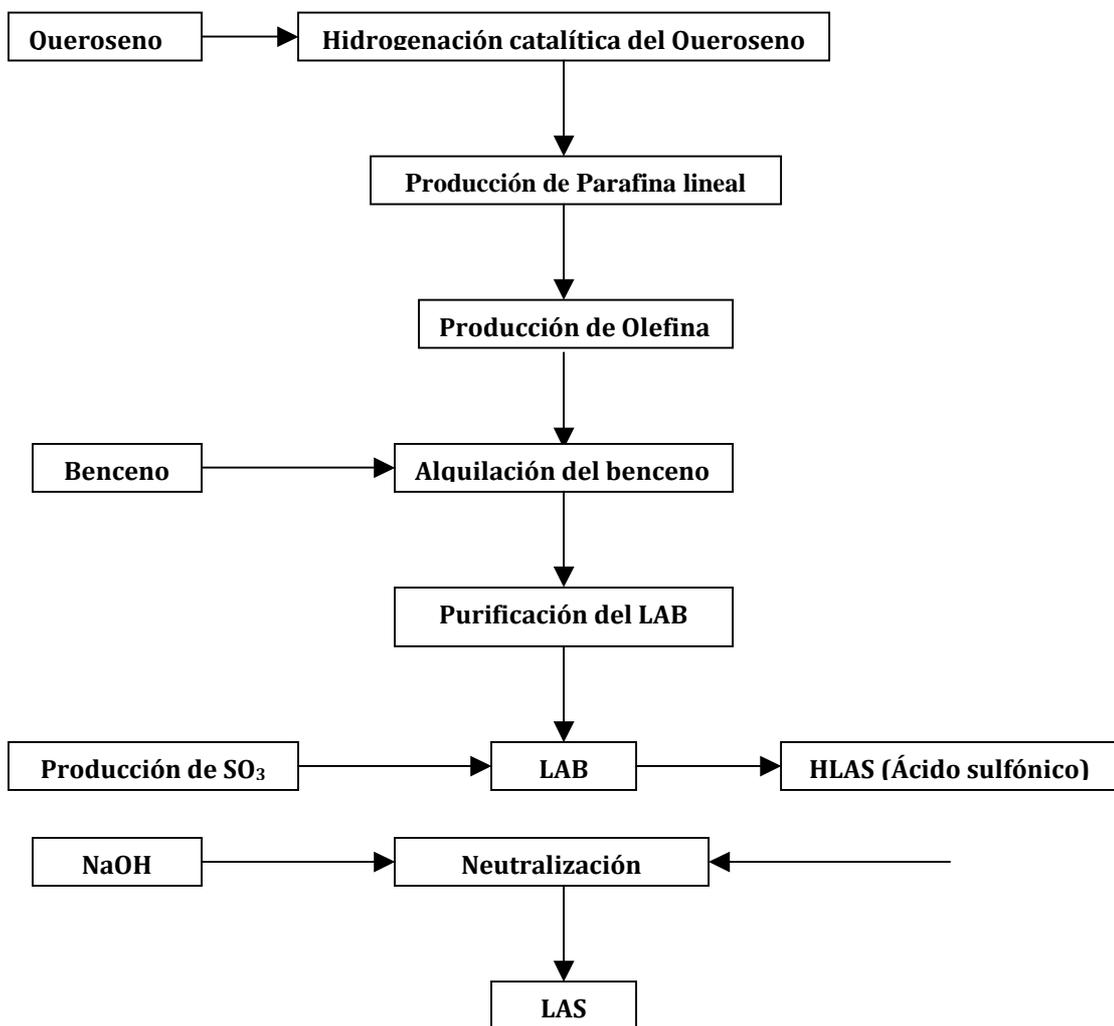
Propiedad	Valor	Método
Punto de fusión (°C)	198,5	Experimental (LAS C-12)
	274	Calculado LAS C-10*
	279	Calculado LAS C-11*
	284	Calculado LAS C-12*
	290	Calculado LAS C-13*
Punto de ebullición (°C)	Descomposición a 444	Experimental (LAS C-12)
	630	Calculado LAS C-10*
	642	Calculado LAS C-11*
	654	Calculado LAS C-12*
	665	Calculado LAS C-13*
Densidad relativa	1,06 g cm ³	Experimental C _{11,6}
Presión de vapor (25 °C)	3x10 ⁻¹³ Pa	Calculado para LAS C-12
	2,88x10 ⁻¹² Pa	Calculado LAS C-10*
	1,22x10 ⁻¹² Pa	Calculado LAS C-11*
	5,13x10 ⁻¹³ Pa	Calculado LAS C-12*
	2,16x10 ⁻¹³ Pa	Calculado LAS C-13*
Coeficiente de partición octanol-agua (valor logarítmico)	3,32	Calculado para C _{11,6}
	1,94	Calculado LAS C-10*
	2,43	Calculado LAS C-11*
	2,92	Calculado LAS C-12*
	3,42	Calculado LAS C-13*
Concentración micelar crítica	0,65 g L ⁻¹	Experimental C _{11,6}
Solubilidad en agua	250 g L ⁻¹	Experimental C _{11,6}
pH	10,0 ± 1	Experimental solución 1%
Constante de la Ley de Henry	6,35 Pa m ³ mol ⁻¹	Calculado como LAS C-12

6.3. Ruta de fabricación y producción

Los LAS se producen por sulfonación de los alquilbenceno lineales (LAB), que se fabrican a gran escala en procesos industriales por alquilación del benceno con olefinas lineales o alquilhalogenuros como cloro-parafinas, utilizando HF o AlCl₃ como catalizadores⁹. A mediados de los años 90 se desarrolló una nueva tecnología basada en la

catalización heterogénea en un reactor de lecho fijo¹⁶ que ofrecía numerosas ventajas respecto a los métodos anteriores: simplificación del proceso, eliminación de ácidos (HF, HCl), así como una mejora en la calidad del LAB. El resultado de la sulfonación de los LAB es la formación de ácido sulfónico, de consistencia líquida. El ácido es neutralizado para dar al final el LAS. Los procesos para la producción de LAS se presentan de forma esquemática en la *Figura 1.11*.

Figura 1.11. Esquema de los procesos para la producción de LAS¹⁷



6.4. Consumo y aplicación en Europa

Como ya se ha indicado, los LAS son los tensioactivos aniónicos más ampliamente utilizados en formulaciones detergentes. En menor medida también son utilizados para polimerización en emulsión, concentrados agrícolas, espumas en cerámicas y cementos, lubricantes para fibras textiles, dispersantes de cal, dispersantes de pigmentos en pinturas, gelificación de hidrocarburos, baños de galvanoplastia, agentes anticorrosión, recuperación mejorada de petróleo, flotación de minerales, etc. El consumo europeo de LAS se estimó en el año 2005 en 430 kt, de las cuales más del 80 % (350 kt) se utilizó en formulaciones detergentes: líquidos, polvos, geles y productos de limpieza en general¹⁸.

6.5. Fuentes de LAS en el medio ambiente

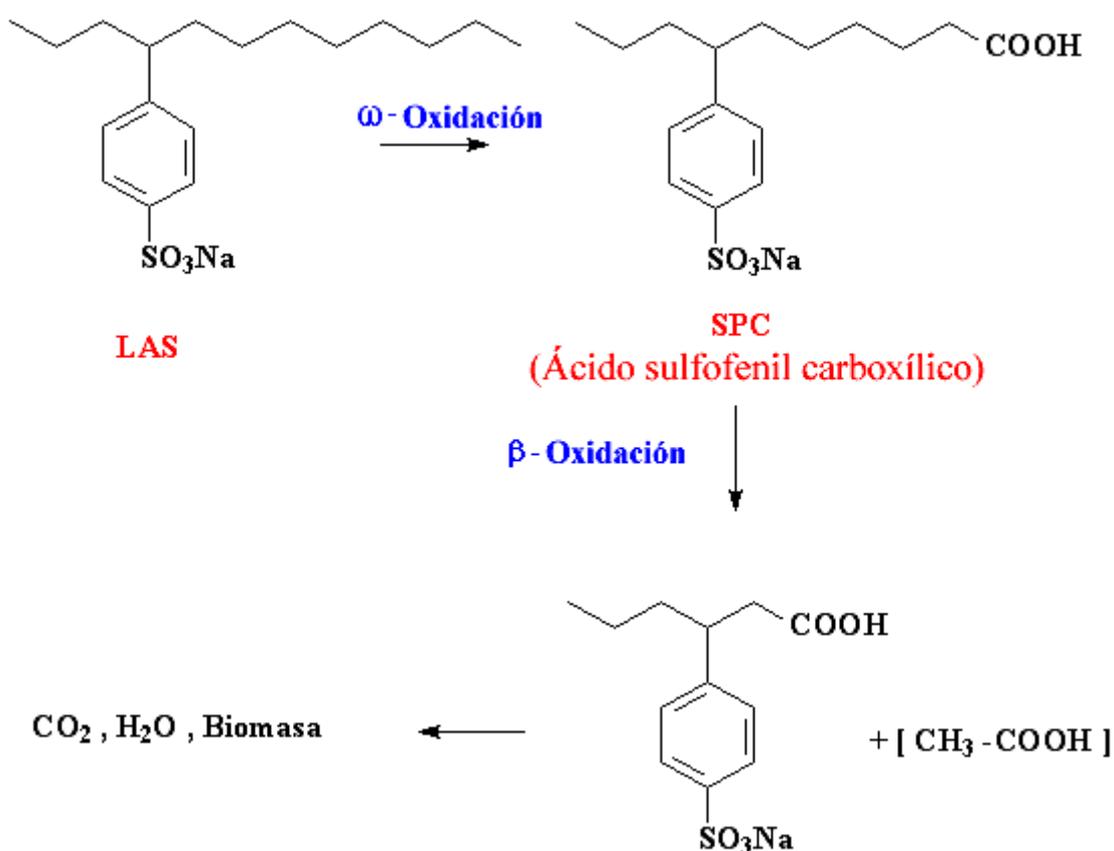
Los LAS constituyen una fuente de contaminación ya que se emplean en grandes cantidades. Pueden llegar al medio ambiente por diversas rutas, incluyendo la descarga directa al agua superficial y a las plantas de tratamientos de aguas residuales. Cantidades de LAS en estado sólido (granulado o en polvo procedente por ejemplo de las barreduras de los pisos) pueden ser eliminados por su traslado a vertederos. En las plantas de tratamiento de aguas residuales la mayoría de los sulfonatos de alquilbenceno lineales son eliminados del agua por adsorción sobre sólidos o material orgánico o por precipitación con los iones calcio y magnesio. Los LAS pueden penetrar en el suelo por aplicación de agua residual para riego, infiltración de agua contaminada, aplicación de formulaciones de pesticidas que contienen LAS como agentes emulsionantes o de dispersión y como aplicación de los lodos de depuradora de aguas residuales como fertilizante agrícola, siendo este último factor el más influyente en la presencia de LAS en tierras agrícolas. La presencia de LAS en el medio ambiente debido a incineración de los lodos de EDARs es poco probable debido a la temperatura de descomposición de los mismos (444 °C).

6.6. Degradación y transformación de sulfonatos de alquilbenceno lineales

La degradación primaria de los LAS es inducida por microorganismos. Ocurre una ω oxidación de la cadena alquílica con la formación de ácidos sulfo-fenilcarboxílicos (SPCs)¹⁹, que resultan ser menos tóxicos que la molécula original²⁰. La biodegradación no se para aquí, sino que los SPCs, a través de un proceso de β oxidación y posterior apertura

del anillo, se convierten en CO_2 , H_2O y Na_2SO_4 (Figura 1.12). Las cadenas cortas se degradan más rápidamente que las largas, por lo tanto los LAS con un grupo fenil en la posición 2, son menos biodegradables que los que lo tienen en posición 1 o 6-7. Varios factores físicos y químicos tales como la temperatura, el suministro de oxígeno, el contenido en agua y la cantidad de LAS aplicado, así como sus características moleculares (longitud de la cadena alquílica y posición del anillo bencénico), condicionan la biodegradación de los LAS en un ecosistema terrestre.

Figura 1.12. Biodegradación de sulfonatos de alquilbenceno lineales



6.6.1. Estabilidad en agua

La descomposición de los LAS en agua se produce en condiciones extremas: altas temperaturas (150-200 °C) y presencia de ácidos inorgánicos, por lo que no suelen hidrolizarse en el medio ambiente²¹.

6.6.2. Fotodegradación

Los LAS tienen baja presión de vapor (3×10^{-13} Pa) por lo que no hay cantidades importantes en la atmósfera para su fotodegradación. Existen datos de fotodegradación de LAS en agua, pero no en otros compartimentos ambientales, siendo poco probable su fotodegradación debido a la ausencia de grupos fotodegradables en su molécula. Se encontraron degradaciones del 95 % de soluciones acuosas de LAS, después de la exposición durante 20 minutos de exposición con lámpara de mercurio utilizando perclorato férrico como sensibilizador²².

6.6.3. Biodegradación aerobia

Teniendo en cuenta la ausencia de metabolitos persistentes y la baja toxicidad de los SPCs (productos de la degradación primaria de los LAS), se estudia solamente la influencia de la degradación primaria de los LAS en el medio. En estudios de laboratorio, usando agua de río como medio, se obtuvieron para los LAS tiempos de vida media de aproximadamente 12 horas²³. Usando lodos activos como medio, la vida media fue de entre 10 y 15 veces menor²⁴. Cuando se llevaron a cabo los estudios en ríos, en condiciones medioambientales reales, la eliminación de los LAS fue más rápida que en los estudios de laboratorio ($t_{0,5} = 1-3$ horas)^{25,26}. La biodegradación en el medioambiente es más favorable que bajo las condiciones reproducidas en el laboratorio. Teniendo en cuenta esto, se consideró un tiempo de vida media de los LAS en medios acuosos y bajo condiciones aerobias de 3 horas.

6.6.4. Biodegradación anaerobia

En los test realizados en laboratorio bajo condiciones anaerobias los LAS no muestran una biodegradación significativa hasta después de varios meses de incubación²⁷. Sin embargo, en condiciones limitadas de oxígeno, como ocurre realmente en el medioambiente, puede iniciarse la degradación de los LAS y continuar luego en condiciones anaerobias²⁸.

6.7. Sulfonatos de alquilbenceno lineales en plantas de tratamiento de aguas residuales

En las plantas de tratamiento de aguas residuales la mayoría de los sulfonatos de alquilbenceno lineales son eliminados del agua por adsorción a sólidos o material orgánico, o por precipitación con los iones calcio o magnesio. Las concentraciones de LAS encontradas en lodos de digestión aerobia fueron inferiores a 500 mg kg⁻¹ (lodo seco), mientras que en lodos de digestión anaerobia variaron de 1000 a 30000 mg kg⁻¹ (lodo seco). La dureza del agua es un factor muy importante, en aguas de alta dureza los LAS precipitan quedando adsorbidos en el lodo.

La cantidad de LAS presentes en el lodo va a depender del tipo de lodo y del proceso de depuración aplicado. Las altas concentraciones de sulfonatos de alquilbenceno lineales presentes en los lodos de aguas residuales es debida fundamentalmente a cuatro razones:

1. El elevado consumo de los mismos en formulaciones detergentes
2. Alta adsorción sobre los sólidos
3. Precipitación con calcio y magnesio
4. No degradación en condiciones anaerobias

La relación de distribución de los homólogos de LAS en los lodos es aproximadamente de C10:C11:C12:C13 / 7:24:39:30, de lo que se deduce que los homólogos de LAS de cadena larga son preferentemente adsorbidos^{29,30}. La eliminación de los LAS del lodo puede llevarse a cabo mediante sistemas de compostaje de los mismos^{31,32}.

6.8. Efectos en el medioambiente

6.8.1. Efectos en el suelo

El uso del lodo de aguas residuales como fertilizante agrícola es la fuente más importante de LAS en el medio ambiente. La degradación de los LAS es debida a una actividad microbiana que depende de la temperatura, la cantidad de agua y oxígeno

disponible, la cantidad de LAS presente, así como de la longitud de la cadena alquílica y la posición del anillo bencénico.

En los test realizados en laboratorio se mostró que en suelos dopados con disoluciones acuosas de LAS y con lodos que contenían LAS, la degradación del surfactante (degradación primaria) es mayor del 73 % después de dos semanas³³. La degradación primaria de los LAS es rápida, con un tiempo de vida media de entre 1 y 4 días³⁴. En un estudio en el que se aplicaba a un suelo cantidades de lodos recomendadas para la agricultura, se estimó que el tiempo de vida media fue de entre 3 y 7 días³⁵.

6.8.2. Bioacumulación

La condición hidrofóbica de los LAS se ha identificado como el factor más importante en la bioacumulación de los mismos. Cuanto más larga sea la cadena alquílica más hidrofóbico es el compuesto y mayor su factor de bioconcentración (BCF). El coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}) se ha utilizado para medir el carácter hidrofóbico de los compuestos aromáticos, encontrándose, cuando se aplica a los LAS, que se duplica por cada átomo de carbono más que se encuentre en la molécula. Los K_{ow} de los LAS predicen factores de bioacumulación en agua de 100-1000, siendo un factor muy importante la longitud de la cadena alquílica³⁶. Debido a las propiedades de los surfactantes también se ha propuesto el cálculo de la hidrofobicidad con otras propiedades, como por ejemplo la concentración micelar crítica³⁷.

En el medio terrestre hay pocos estudios de bioacumulación de LAS. Figge and Schöberl³⁸ utilizaron LAS marcado con C^{14} para llevar a cabo estudios de las concentraciones de LAS en plantas, y obtuvieron más de 210 mg kg⁻¹ en raíces y entre 106-134 mg kg⁻¹ en rábanos y guisantes. Las patatas contienen un máximo de 66 mg kg⁻¹. Al final de los estudios, que duraron 76 y 106 días, se encontró aproximadamente un 6 % del LAS marcado con C^{14} . Los BCFs son más bajos que los calculados en medios acuosos, por lo que la bioacumulación en el medio terrestre es poco probable.

6.8.3. Efectos biológicos

El principal efecto de los tensioactivos es la interrupción de biomembranas y la desnaturalización de proteínas^{19,39}. La toxicidad de los LAS depende de la posición del anillo bencénico. Posiciones terminales del anillo tienen mayor toxicidad⁴⁰. La toxicidad también se incrementa con la longitud de la cadena de carbonos, siempre que el surfactante siga siendo soluble^{36,40,41}.

Efectos indirectos como la adsorción de surfactantes en el suelo, puede dar lugar a la liberación de compuestos de carácter tóxico⁴². A más largo plazo el efecto de dispersión de los tensioactivos puede dar lugar a la lixiviación de sales solubles en capas más profundas del suelo y a aumentar la adsorción de otros productos químicos, haciendo biodisponibles ciertas sustancias tóxicas, por ejemplo, pueden unirse a metales pesados, aumentando la movilidad de éstos en el suelo. Se han estudiado los efectos de los LAS y los pesticidas en microorganismos y plantas, la aplicación de LAS a suelos afecta a la penetración de insecticidas en las raíces de las plantas⁴³ y su posterior traslados a las partes verdes. También se encontró que se produce un aumento de la persistencia y toxicidad de los insecticidas en los suelos. Sin embargo, estos efectos indirectos no se producen normalmente a las concentraciones de LAS presentes en lodos de aguas residuales domésticas^{44,45}.

6.8.3.1. Efectos en los microorganismos

Los efectos de los tensioactivos sobre los microorganismos pueden ser debidos a una simple reducción de la tensión superficial o efectos específicos de los surfactantes. La acción de los tensioactivos se pone de manifiesto a través de reacciones en la superficie de la célula. Una despolarización de la membrana por adsorción de surfactante puede dar lugar a una disminución de la absorción de nutrientes esenciales y de consumo de oxígeno o a una disminución de la liberación de productos tóxicos del metabolismo de la célula lo que conlleva a una acumulación de los mismos. Ambas acciones pueden dar lugar incluso a la muerte del organismo. La morfología, pigmentación y producción de exudado de los hongos que viven en el suelo también puede verse afectada por la presencia de surfactantes aniónicos⁴⁶.

6.8.3.2. Efectos en las plantas

Debido a la utilización de lodos de depuradoras de aguas residuales como fertilizante agrícola y a la utilización de LAS en formulaciones pesticidas, se pueden producir diversos efectos en las plantas de cultivo, entre los que destacan: la destrucción de la membrana celular de la raíz, cambios en la permeabilidad de la membrana, cambios en la estructura fina y efectos sobre los procesos biológicos como por ejemplo la fotosíntesis⁴².

6.8.4. Riesgo ecológico

Aunque los LAS pueden penetrar en el suelo por varias rutas, la utilización de lodos de EDARs como abono agrícola es la vía predominante de entrada. La degradación aeróbica de los LAS en el suelo, con vidas medias que van desde 1 día a 1 mes, hace que no haya una bioacumulación de los mismos en el medio terrestre. Las concentraciones de LAS en suelos en los que se ha aplicado lodos de depuradoras son de aproximadamente 60 mg kg⁻¹ (materia seca)⁴⁷, sin embargo, en suelos que no hayan recibido recientemente lodos de depuradoras las concentraciones son, en general, inferiores a 1 mg kg⁻¹ y no superiores a 5 mg kg⁻¹ (materia seca)⁴⁸.

Los datos disponibles de los efectos toxicológicos de los LAS en plantas y animales que habitan en el suelo muestran efectos adversos en el rango de 10-50 mg kg⁻¹ para microorganismos⁴⁹ y para 90 mg kg⁻¹ para plantas e invertebrados⁵⁰. Estos niveles están cercanos a los niveles de LAS encontrados en suelos en los que se han aplicado lodos de EDARs con altas concentraciones de LAS. Debido a la degradación aeróbica y a la reducida biodisponibilidad de los LAS cuando se aplican a suelos a través de lodos de depuradora, no es probable que los LAS puedan suponer una importante amenaza para los ecosistemas terrestres como resultado de la aplicación de lodos de depuradoras.

En los diferentes compartimentos medioambientales están presentes diferentes homólogos e isómeros de LAS, siendo menos tóxicos aquellos con cortas cadenas alquílicas, ya que la toxicidad aumenta exponencialmente con la longitud de la cadena. Para la estimación del riesgo ambiental para los distintos compartimentos medioambientales, expresado numéricamente como cociente PEC (concentración esperada en el medioambiente) / PNEC (límite inferior de concentración a partir del cual

se observan efectos tóxicos) que se ilustra en la *Tabla 1.10*, se tuvieron en cuenta la contribución a la toxicidad de los diferentes homólogos e isómeros.

Tabla 1.10. Estimación del riesgo ambiental

LAS	PEC	PNEC	PEC/PNEC
Agua (mg L⁻¹)	0,047	0,27	0,17
Suelo (30 días, mg kg⁻¹)	1,4	35	0,04
Lodo (g kg⁻¹)	15,07	49	0,31
Sedimentos (mg kg⁻¹)	5,3	8,1	0,65
Depuradoras urbanas (mg L⁻¹)	0,27	3,5	0,08

El cociente PEC/PNEC es, en todos los casos, menor que 1, lo que significa que los niveles de exposición no producen ningún efecto sobre medio ambiente.

6.9. Efectos sobre la salud

6.9.1. Escenarios de contacto con el consumidor

Como se ha indicado anteriormente, los LAS son los tensioactivos más utilizados en formulaciones detergentes (más del 80 %), siendo también utilizados, aunque en menor grado, en aplicaciones industriales, fibras textiles, agricultura, etc. Los escenarios de contacto han sido identificados como: contacto directo e indirecto con la piel, inhalación de aerosoles e ingestión oral de residuos en platos o vasos, ingestión accidental o ingestión indirecta con agua potable.

6.9.1.1. Contacto directo con la piel

En el caso de lavado a mano de ropa, el tiempo de contacto con los LAS es muy corto (aprox. 10 minutos), siendo muy lenta la absorción cutánea de las sustancias iónicas⁵¹, por lo que se puede asumir que la cantidad de LAS disponible para la absorción es mínima. En el caso de contacto por pretratamiento de lavado de ropa, se usa pasta de

detergente (600 mg mL^{-1}) o líquido puro, pero al ser el tiempo de contacto con la piel muy bajo, la cantidad de LAS disponible para la absorción por la piel es también muy baja. El contacto debido al lavado a mano de vajillas es también muy bajo (aprox 45 min).

6.9.1.2. Contacto indirecto con la piel

Los residuos de los componentes de detergentes pueden permanecer en la ropa después de los lavados y entrar en contacto con la piel. La cantidad de LAS depositada en el tejido después de una media de 10 procesos de lavado se ha estimado del orden de 2,5 mg de LAS por gramo de tejido⁵².

6.9.1.3. Inhalación de polvos o aerosoles

La cantidad de LAS que puede inhalarse debido a polvos de detergentes o al uso de aerosoles (que contienen entre un 3-6 % de LAS) es insignificante.

6.9.1.4. Exposición oral a LAS

La exposición oral de LAS puede ser debida a la ingestión de agua y alimentos (frutas y verduras) o a residuos en vajillas.

No se conocen casos fatales debidos a la ingestión accidental de LAS mediante productos detergentes que contienen más de un 30 % de LAS. La exposición a los ojos de LAS sólo puede ocurrir a través de salpicaduras o derrames de un producto, por lo que el potencial de irritación ocular, se considerará en el contexto de exposición accidental.

6.9.2. Evaluación de riesgos

6.9.2.1. Toxicocinética

La absorción, distribución, metabolismo y eliminación de LAS fueron estudiados en ratas macho⁵³, administrándose disoluciones acuosas de LAS y llegándose a las siguientes conclusiones:

- La mayoría de los LAS son realmente absorbidos en el tracto gastrointestinal (80-90 % de la dosis administrada)
- La absorción de LAS a través de la piel es muy baja (0,1-0,6 % de la dosis administrada)
- Los LAS son distribuidos a la mayoría de los órganos, excepto a los úteros, y la mayor parte se metabolizan en el hígado a ácidos sulfofenilcarboxílicos.
- Los metabolitos son eliminados mediante la orina y las heces. Los metabolitos principales en la orina son los ácidos sulfofenil pentanoico y butanoico y se excretan en menos de 72 horas.
- No se han observado acumulación de LAS o de sus metabolitos después de repetidas administraciones orales.

6.9.2.2. Toxicidad aguda

Oral

De acuerdo con las recomendaciones CESIO (Comité Europeo de Surfactantes y sus intermedios orgánicos), los LAS están clasificados como “nocivos si se ingieren” en concentraciones iguales o mayores del 65 %, mientras que no está clasificado a concentraciones más bajas.

Inhalación

Debido a la dificultad de reproducir en estudios de laboratorio la exposición por inhalación de partículas de LAS, la evaluación de riesgos por inhalación es limitada. Debido a la naturaleza irritante de los LAS, aerosoles con altas concentraciones de los mismos, pueden producir irritación de las vías respiratorias.

Irritación de la piel

En los estudios realizados, en los que se mantuvieron en contacto durante 24 horas soluciones acuosas de LAS con piel de conejo, no se produjo irritación cutánea cuando la concentración de LAS fue de entre 1 y 2,5 %, mientras que a concentraciones del 5 % se presentaron irritaciones moderadas en la piel. A concentraciones del 47-50 % se consideró irritante con un tiempo de contacto de 4 horas. De acuerdo con los criterios de la Unión Europea, los LAS son clasificados como irritantes para la piel.

Irritación de los ojos

En concentraciones del 1 % no es irritante para los ojos, siendo moderadamente irritante a concentraciones del 5 % y considerado irritante en concentraciones del 47-50 %. Debido a la persistencia de los efectos se consideran “riesgo de lesiones oculares graves” (R41) de acuerdo con los criterios de la Unión Europea y las recomendaciones CESIO (2000).

Sensibilización

No se encontró sensibilización a los LAS en ninguno de los test realizados, ni a animales ni a voluntarios humanos.

6.9.2.3. Potencial cancerígeno

Los estudios realizados para evaluar el potencial cancerígeno de los LAS se observó toxicidad del LAS a altas concentraciones, pero no se mostraron evidencias de que los LAS puedan tener efectos cancerígenos.

6.9.2.4. Toxicidad reproductiva

En estudios realizados a lo largo de tres generaciones no se encontró ningún efecto adverso en la capacidad reproductiva.

7. METODOLOGÍA ANALÍTICA EMPLEADA PARA LA DETERMINACIÓN DE SULFONATOS DE ALQUILBENCENO LINEALES

Por lo expuesto anteriormente, se deduce que la determinación de sulfonatos de alquilbenceno lineales (LAS) en lodos de depuradoras de aguas residuales, es de gran importancia debido al gran uso de éstos en formulaciones detergentes y a su baja degradabilidad en condiciones anaerobias.

Los métodos de análisis de LAS constan fundamentalmente de dos etapas: extracción de los LAS de la matriz y determinación de los mismos, aunque normalmente también es necesario la limpieza del extracto mediante procedimientos de extracción en fase sólida. A continuación se comentan los distintos tipos de extracciones y determinaciones de LAS en muestras sólidas encontradas en la bibliografía.

7.1. Extracción

Las muestras de lodos de depuradoras de aguas residuales son consideradas una de las muestras medioambientales con un tipo de matriz más complejo y en las que se presenta una mayor dificultad para extraer los analitos de interés de entre toda la amplia gama de compuestos orgánicos que contienen^{54,55}.

Hay varios problemas que afectan a los métodos analíticos de determinación de surfactantes en lodos. Uno de ellos es la fuerte adsorción de estos compuestos sobre la matriz debido a interacciones hidrofóbicas y electrostáticas, y otro surge de la complejidad de las mezclas de surfactantes, compuestas por varias decenas de elementos homólogos e isómeros. Estas características dificultan la extracción y determinación de los mismos⁵⁶.

7.1.1. Métodos tradicionales: extracción Soxhlet y extracción mediante ultrasonidos

Los métodos tradicionales para la extracción de sulfonatos de alquilbenceno lineales en este tipo de muestras son la extracción Soxhlet, la extracción por ultrasonidos y la extracción a reflujo. Se suele usar como extractante metanol, aunque también se han usado agua y mezclas metanol/agua, metanol/NaOH, metanol/ KOH y etanol/agua (Tabla 1.11).

Aunque la eficacia de estos métodos de extracción es reconocida, son métodos que requieren elevados tiempos de extracción para que sea completa (1-24 horas) y grandes cantidades de extractante (50-200 mL) lo cual supone un encarecimiento del proceso. Estos métodos de extracción han sido aplicados a distintas matrices: suelos, sedimentos, lodos de depuradoras de aguas residuales, suelos tratados con este tipo de lodos, etc.

Tabla 1.11. Tiempos y extractantes en las extracciones Soxhlet, reflujo y ultrasonidos

Tipo de extracción	Muestra	Extractante o mezcla	Tiempo	Referencia
Soxhlet	Sedimentos	MeOH + 20% NaOH (200 mL)	12 h	57
	Sedimentos	MeOH	5 h	58
	Suelo	MeOH (80 mL)	8h	22
	Lodos	MeOH	24 h	59
	Suelos	MeOH	24 h	23
	Sedimentos	MeOH (80 mL)	15 h	60
	Lodos	MeOH	8 h	61
	Lodos	MeOH	8 h	62
Reflujo	Suelos	MeOH + 0.5M KOH (50 mL)	4 h	63
	Sedimentos, lodos y suelos	MeOH (150 mL)	2 h	64
Ultrasonidos	Suelos	MeOH:Agua 1:1 (60 mL)	1 h	65
	Sedimentos	EtOH:Agua 1:1 (70 mL)	25 min	66

Una variable del método de extracción Soxhlet es cuando se complementa con microondas, que disminuye el tiempo de extracción a 2 horas y utiliza como extractante

agua⁶⁷. El rápido calentamiento del disolvente a temperaturas por encima de su punto de ebullición permite la extracción de las muestras en minutos.

7.1.2. Extracción con fluido supercrítico

El uso de fluidos supercríticos para la extracción de sustancias orgánicas en muestras medioambientales ha gozado de gran éxito debido a las posibles ventajas frente a los métodos convencionales: mayor velocidad de extracción, mayores recuperaciones, reducción en el uso de disolventes, etc. En la mayoría de las muestras medioambientales se han utilizado fluidos supercríticos (principalmente CO₂ y en menor medida NO₂) para la extracción de analitos relativamente no polares. A medida que aumenta la polaridad y el peso molecular de los analitos, el CO₂ no se muestra como un disolvente eficaz para la extracción, especialmente cuando los analitos están fuertemente unidos a la matriz. En estos casos se necesita la adición de modificadores orgánicos (metanol, 1-butano, ácido acético, 2-metoxietanol)^{68,69}. A estos inconvenientes se debe añadir el encarecimiento del proceso de extracción. Este tipo de extracción ha sido aplicado a lodos, suelos y sedimentos.

7.1.3. Extracción acelerada con disolventes

Para este tipo de extracción se requiere un equipo específico. La muestra sólida se pone en contacto con el extractante llevándose a cabo la extracción a presiones y temperaturas elevadas (100-200 bar, 80-120 °C). Como disolventes se ha utilizado una mezcla acetona/metanol (1:1) (15 minutos) para la extracción de LAS en sedimentos⁷⁰⁻⁷², para la extracción de LAS en organismos marinos se realizó primero una extracción con hexano y seguidamente otra con metanol (30 minutos)⁷³ y para la extracción de LAS en suelos en los que se ha aplicado lodos agrícolas se utilizó una mezcla metanol/agua (9:1) (15 minutos)⁷⁴.

7.1.4. Extracción por agitación a temperatura ambiente

La muestra se pone en contacto con el extractante y se agita durante 24 horas, repitiendo el proceso varias veces, usándose como extractante metanol⁷⁵, para extracción

en sedimentos marinos. Para la extracción de LAS en suelos agrícolas⁷⁶ la agitación se lleva a cabo con 30 mL de metanol durante 1 hora.

7.1.5. Extracción mediante la formación de agregados mixtos con dodecilsulfato sódico

La extracción se basa en la formación de agregados del dodecilsulfato sódico (SDS) con los analitos debido a interacciones hidrofóbicas, ya que el SDS y los LAS tienen el mismo grupo polar. La extracción se lleva a cabo con 10 mL de ácido clorhídrico 4 M al 3 % en SDS. Este método se ha utilizado en lodos de depuradoras de aguas residuales. No se necesita una purificación posterior del extracto⁷⁷.

7.2. Purificación y preconcentración

Muchas veces, previamente a la determinación de los sulfonatos de alquilbenceno lineales, se realiza un paso de purificación (*clean-up*) y preconcentración de las muestras con el objetivo de eliminar posibles impurezas que pueden producir interferencias.

Para la purificación y preconcentración de LAS se ha utilizado la extracción en fase sólida (SPE). Muchos de los trabajos realizados para la determinación de LAS realizan dos separaciones mediante extracción en fase sólida, una primera con una columna de intercambio iónico (SAX) para la eliminación de interferencias aniónicas y catiónicas y una segunda en la que el extracto obtenido de la primera se hace pasar por una columna C18 para la eliminación de otras posibles interferencias^{59,61,62,73}. También se ha invertido el orden utilizando primero una columna C8 y luego una de intercambio iónico⁷⁸. Otros autores han utilizado sólo una extracción, la mayoría una columna C18^{35,58,63,66,71,72,79,80} y algunos con una tipo SAX⁶⁰.

7.3. Determinación de sulfonatos de alquilbenceno lineales

Los métodos cromatográficos son los más utilizados para la determinación de sulfonatos de alquilbenceno lineales en cualquier tipo de matriz, aunque también cabe destacar el uso de técnicas electroforéticas. La cromatografía líquida de alta resolución y la

cromatografía de gases son las técnicas más utilizadas para la determinación de LAS en lodos y suelos.

7.3.1. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

La cromatografía líquida de alta resolución en fase reversa es, quizás, la técnica más ampliamente utilizada para la determinación de LAS en cualquier tipo de matriz⁸¹. Se utilizan columnas de relleno C18 o C8 de una longitud entre 15 y 25 cm y un relleno de partícula de 5 µm. Como fases móviles cabe destacar el uso de mezclas acetonitrilo/agua y metanol/agua, siendo necesario en la mayoría de los casos la adición de un electrolito para forzar la interacción de los LAS con la fase estacionaria. Se han utilizado varias sales (cloruro sódico, nitrato sódico, cloruro amónico, perclorato amónico, etc...)⁸² obteniendo los mejores resultados cuando se usa perclorato sódico en concentraciones que varía de 0,02 a 0,5 M.

En cuanto a los sistemas de detección, debido a las propiedades fluorescentes de los sulfonatos de alquilbenceno lineales, el uso del detector de fluorescencia resulta muy adecuado. Sin embargo también se utiliza con buenos resultados el detector de absorción UV o UV con fila de diodos (UV-DAD). Con el uso de los detectores de ultravioleta se suele registrar el cromatograma a una longitud de onda de 225 nm y cuando se utiliza el de fluorescencia a una longitud de onda de excitación de 225 nm y de emisión a 295 nm).

Algunos autores han propuesto la utilización de detectores de ultravioleta y fluorescencia en serie, con lo que se puede obtener una mayor información sobre el eluato^{63,77}.

En los últimos años se está usando para la determinación de LAS la cromatografía líquida de alta resolución con espectrometría de masas, que presenta la ventaja de la correcta asignación de los picos cromatográficos al analito, y no es necesaria la volatilización de éste. Wangkarn et al.⁸³ proponen para el análisis de LAS en muestras de aguas el uso de cromatografía líquida de alta resolución con detector de UV y confirmación mediante cromatografía líquida con espectrometría de masas.

En la *Tabla 1.12* se presentan resumidas las características analíticas más destacadas del análisis de LAS por cromatografía líquida.

Tabla 1.12. Condiciones cromatográficas para el análisis de LAS por HPLC

Fase estacionaria	Longitud (cm)	Tamaño partícula (µm)	Composición fase móvil	Flujo (mL min ⁻¹)	Detección	Referencia
LiChrosorb RP C18	25	5	Metanol : agua 0,1M NaClO ₄	1	UV	59
LiChrosphere 100 RP-18	25	5	Acetonitrilo:agua 0,008M KH ₂ PO ₄	0,8	UV	66
µ-Bondapack C18	30	10	A: Agua B: Acetonitrilo:agua (80:20) 0,15M NaClO ₄	1	UV	61, 62
LiChrosorb RP C18	25	5	Metanol:agua 0,5M NaClO ₄	1	UV	32
Separon SGX RPS RP-18	15	7	Agua:acetonitrilo	1	FL	35
LiChrosphere 100 RP-8	15	5	Metanol:agua 10 g L ⁻¹ NaClO ₄	1	FL	73
Kromasil C8	25	5	Metanol:agua	0,8	FL	67
LiChosphere 100 RP-C18	12,5	5	Acetonitrilo:agua 0.1 M NaClO ₄	1	FL-UV	63
Nova-Pak C18			A: Acetonitrilo:agua (70:30) B: agua, 0,15 M NaClO ₄	1	FL-UV	77
Lichrosorb RP-8	10	7	Acetonitrilo:agua 10 g L ⁻¹ NaClO ₄	1,2	FL-UV	84
Supelco C8	25	5	Metanol:agua (80:20) 0,1 M NaClO ₄	1,5	FL	85
Purospher STAR RP-C18	12,5	5	Metanol:agua	0,5	MS	71,87
LiCrospher RP-C18	25	3	A: Acetonitrilo:agua (80:20) B: Agua, 5mM ácido acético y 5 mM trietilamina	0,15	MS	58,72,80, 86
Zorbax Eclipse XDB C8	15	5	Methanol(1,5 mM acetato amónico):agua	1	MS	83

7.3.2. Cromatografía de gases (GC)

La cromatografía gaseosa se ha utilizado para la determinación de LAS y para el estudio de biodegradación de homólogos e isómeros ya que es más eficaz en la separación que la cromatografía líquida⁸⁸. El mayor inconveniente de esta técnica es el carácter no volátil de los sulfonatos de alquilbenceno lineales por lo que no se pueden analizar directamente, siendo requerido un pretratamiento para conseguir derivados volátiles.

En general, se usan fases estacionarias de baja polaridad, como HP-5 (5% de fenil y 95 % de metilsiloxano)⁶⁰ o DB-5MS (5 % difenil y 95 % dimetilposiloxano)⁸⁹⁻⁹¹, con las que se pueden alcanzar temperaturas elevadas. El sistema de detección más utilizado es la espectrometría de masas y el método de ionización suele ser por impacto electrónico (EI) o ionización química (CI).

7.3.3. Electroforesis capilar (CE)

La determinación de LAS mediante electroforesis capilar ha ido en aumento en los últimos años debido a diversas razones: una alta eficiencia en la separación, el uso de pequeños volúmenes de muestra, bajo consumo de disolvente y cortos tiempos de análisis^{92,93}. El inconveniente de esta técnica frente a las cromatográficas es la baja sensibilidad, lo que hace que sea una técnica poco usada en el análisis de muestras medioambientales.

Cuando se utilizan electrolitos de separación sin adición de disolventes orgánicos, todos los homólogos y los isómeros de LAS producen un solo pico electroforético⁹⁴. Con el uso de modificadores orgánico en el tampón de separación, normalmente acetonitrilo⁹⁴⁻⁹⁶ aunque también se ha utilizado etanol⁹⁷, se pueden separar los homólogos de LAS. El disolvente orgánico provoca cambios en la viscosidad y en la constante dieléctrica e influye en la disociación y solubilización de los analitos, de forma que se consigue aumentar la diferencia en la movilidad de los LAS homólogos permitiendo su separación. Para la resolución isomérica, se utilizan tampones con alto contenido orgánico y con dodecilsulfato sódico (SDS)⁹⁸⁻¹⁰⁰. Para la separación de los homólogos de LAS también se han utilizado la electroforesis capilar en medios no acuosos usando metanol y tetrametilamonio¹⁰¹ o usando como electrolito etanol con 10 mM de ácido acético y 20 mM de dipentilamina¹⁰².

Los detectores más utilizados en electroforesis capilar son los ultravioleta⁹⁵⁻¹⁰², aunque también se ha utilizado el detector de masas para la determinación de LAS homólogos¹⁰³⁻¹⁰⁴. En todos los casos encontrados en la bibliografía se utilizan capilares de sílice fundida de diámetro interno 50 o 75 μm y de una longitud que varía entre 33,5 y 100 cm. El voltaje de separación varía entre 15 y 30 kV y la inyección de la muestra se suele realizar de forma hidrodinámica^{97,100-104} o de forma electrocinética⁹⁵.

8. OBJETIVOS

A continuación se presentan los objetivos marcados en el presente trabajo.

- Desarrollar, optimizar y validar metodologías analíticas de extracción y determinación de sulfonatos de alquilbenceno lineales en muestras de lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales, con el fin de conseguir reducir los tiempos de análisis y el volumen de extractante respecto a los métodos existentes. Estas metodologías deben ser simples y rápidas.
- Conocer los niveles de los sulfonatos de alquilbenceno lineales en estaciones depuradoras de aguas residuales con distintos tipos de tratamiento del lodo y establecer la distribución en las distintas fases del proceso de depuración, y la evolución temporal de dichos compuestos en una EDAR con digestión anaerobia.
- Establecer las relaciones de los sulfonatos de alquilbenceno lineales con otros parámetros de caracterización físico-química de los lodos y, de este modo, encontrar las posibles pautas de contaminación por LAS e intentar establecer relaciones entre EDARs con distinto tratamiento.

9. PLAN DE TRABAJO

Para la consecución de los objetivos pretendidos en el presente trabajo se ha seguido el siguiente plan de trabajo.

9.1. Estudio bibliográfico

Se realizó una recopilación bibliográfica sobre el tratamiento y los tipos de lodos generados en las distintas estaciones depuradoras de aguas residuales así como de las características (físico-químicas, biológicas, de toxicidad, ect...) y métodos de extracción y determinación de sulfonatos de alquilbenceno lineales en distintos tipos de matrices. También se realizó una revisión bibliográfica de la presencia e influencia de los LAS en los lodos de EDARs.

9.2. Programa de toma de muestras

Se tomaron muestras de lodos en distintas fases de la depuración de diversas estaciones depuradoras de aguas residuales con distintos tratamientos en la línea de lodos, así como de dos plantas de compostado.

9.3. Análisis de caracterización físico-química de las muestras de lodos

Se determinaron un conjunto de parámetros analíticos en los lodos que los caracterizan en mayor o menor medida atendiendo a los objetivos previstos. Éstos parámetros fueron: humedad, sólidos volátiles, sólidos fijos y metales.

Los metales analizados en los lodos fueron: Aluminio (Al), Cadmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Hierro (Fe), Mercurio (Hg), Manganeseo (Mn), Molibdeno (Mo), Níquel (Ni), Plomo (Pb), Titanio (Ti) y Zinc (Zn). La determinación se llevará a cabo mediante espectroscopia de emisión atómica con plasma.

9.4. Estudio de las metodologías analíticas empleadas para la extracción y determinación de LAS y selección de la más adecuada

Se propusieron varios métodos de extracción y determinación de LAS homólogos y totales en lodos de EDARs. Éstos métodos se desarrollaron, optimizaron y validaron, comparándose entre ellos y estudiando las ventajas e inconvenientes de cada uno,

seleccionando el más adecuado para su utilización como método de rutina en el análisis de LAS en este tipo de muestras.

9.5. Interpretación de los resultados obtenidos mediante el empleo de herramientas gráficas y estadísticas

Se evaluaron los parámetros de validación de las metodologías analíticas propuestas y la distribución de los LAS en estaciones depuradoras de aguas residuales. Se realizó también un análisis factorial o de componentes principales con el objetivo de encontrar relaciones entre los datos experimentales obtenidos.

CAPÍTULO 2
MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen tanto el programa de toma de muestras de lodos de las distintas estaciones depuradoras, como las distintas metodologías analíticas desarrolladas para el análisis de sulfonatos de alquilbenceno lineales (homólogos y totales) en los distintos tipos de lodos. Asimismo, se presenta detalladamente la optimización y validación de los métodos de extracción y determinación propuestos para el análisis de LAS en lodos de EDARs. Por último, se describen los métodos matemáticos utilizados en la interpretación de resultados.

La toma de muestra se realizó durante los meses de Mayo y Junio de 2007. Según el tipo de depuradora se tomaron dos o tres tipos de lodos. En las depuradoras de digestión anaerobia del lodo de Sevilla (Coper), Linares, Granada (Los Vados) y Jerez se tomaron muestras de lodo primario, secundario y deshidratado, en las depuradoras de digestión aerobia del lodo de Chiclana de la Frontera y Arcos de la Frontera se tomaron muestras de lodos mixtos y deshidratados y en las depuradoras en las que no se realiza digestión del lodo de Ayamonte, El Rompido, San Juan del Puerto, Moguer, Mazagón, La Antilla, Guadix e Isla Cristina se tomaron muestras de lodo secundario y lodo deshidratado. De las plantas de compostaje de Sevilla y Granada se tomó una muestra de lodo compostado. Además se analizaron también lodos de la depuradora de Jerez de la Frontera (Cádiz), que se muestrearon durante un año tomándose muestras de lodos primario, secundario y deshidratados.

La metodología analítica empleada para la determinación de los parámetros característicos de los lodos de depuradoras, se basó en los “Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales” de APHA-AWWA-WPCF¹⁰⁵, “Análisis de las Aguas” de J. Rodier¹⁰⁶ y “Análisis Químico Agrario” de G. Loti¹⁰⁷. Para el análisis de metales se utilizó la espectroscopia de emisión mediante plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

Para la extracción de sulfonatos de alquilbenceno lineales de lodos de EDARs se han optimizado y validado cuatro métodos distintos:

- Extracción mediante baño de ultrasonidos y posterior centrifugación
- Extracción mediante agitación magnética y posterior centrifugación
- Extracción mediante sonda de ultrasonidos (USP)

- Extracción mediante energía microondas (MAE)

Para la determinación de LAS homólogos y totales se han utilizado como técnicas la cromatografía líquida de alta resolución con detectores de ultravioleta con fila de diodos y de fluorescencia (HPLC-DAD-FL), y la electroforesis capilar con detector de ultravioleta con fila de diodos (CE-DAD).

Los métodos analíticos empleados en la interpretación de los resultados experimentales incluyen un análisis estadístico elemental para la validación metodológica, y un análisis elemental y análisis multivariante para la interpretación de los resultados obtenidos.

1. MATERIALES Y REACTIVOS

A continuación se describen los reactivos y disolventes empleados en este trabajo, así como los instrumentos y equipos necesarios.

1.1. Reactivos

- **Metanol calidad para HPLC (Merck)**
- Acetonitrilo calidad para HPLC (Merck)
- Perclorato sódico, calidad para análisis (Merck)
- Ácido fosfórico, calidad para análisis (Merck)
- Ácido nítrico, calidad para análisis (Merck)
- Ácido clorhídrico, calidad para análisis (Merck)
- Ácido fluorhídrico, calidad para análisis (Merck)
- Ácido bórico, calidad para análisis (Merck)

- Hidróxido Sódico, calidad para análisis (Merck)
- Agua Milli-Q

1.2. Material y equipos

- Mortero de ágata
- Tamiz de paso de malla de 1 mm
- Algodón de vidrio (Prolabo)
- Crisoles de porcelana
- Estufa de desecación con selección de temperatura de 105 °C (Heraeus)
- Desecador
- Balanza analítica de 0,1 mg de precisión (Sartorius)
- Jeringas estériles de polipropileno de 1 mL (Acofarma)
- Filtros de Nylon de 47 mm de diámetro y 0,45 µm de poro (Tecknokroma)
- Disco de microfiltración de 10 mm de diámetro y 0,45 µm de poro (Tecknokroma)
- Tubos de centrífuga de 50 mL
- Viales de vidrio de 7 mL con tapón roscado
- Baño de ultrasonidos, Ultrasons-P (Selecta)
- Agitador magnético
- Horno de mufla de rango de temperaturas 100-1000 °C (Selecta)

- Sonda de ultrasonidos de 2200 W de potencia máxima (Bandelin)
- Sistema de centrifugación k3-15 (Sigma), con rotor 12166 para 6 muestras.
- Equipo de agua Milli-Q compuesto por un sistema de resinas intercambiadoras (Millipore Milli Q)
- Sistema de digestión por microondas Milestone Ethos 900. El equipo cuenta con un sistema de seguridad consistente en aspiración de gases. El sistema de control cuenta con un procesador para la selección de tiempos de radiación, potencia, periodos de ventilación y de enfriamiento. El rotor es HPR 1000/6 para la digestión simultánea de 6 muestras bajo alta presión. Cada una de las vasijas de teflón es de 120 mL y tienen un sistema de seguridad consistente en una anilla de teflón para evitar sobrepresiones en el interior. Cada vasija está protegida por un cuerpo externo de teflón de alta densidad.
- Cromatógrafo líquido de alta resolución (Agilent) serie 1100, compuesto por una bomba, un sistema degasificador, compartimento termostatzado de columna y detectores de UV-DAD y FL programable. El inyector es de tipo Rheodyne (Coati) modelo 7725i con un loop de 20 μ L. La columna cromatográfica es una Zorbax (Agilent) XDB-C8 (15 mm x 4,6 mm de diámetro interno) y relleno de partículas de 5 μ m de tamaño. Para salvaguardar la columna se instala una precolumna.
- Equipo de electroforesis capilar Beckman P/ACE MDQ (Beckman-Coulter), equipado con detector de UV-DAD, fuente de alto voltaje y equipo de control de temperatura. El capilar es de sílice fundida (Beckman-Coulter) de 75 μ m de diámetro interno y una longitud efectiva de 50 cm (longitud total de 57 cm).
- Espectrómetro de emisión mediante fuente de plasma acoplado inductivamente Applied Research Laboratories comercializado por Fisons Instruments con el modelo 3410+. Los elementos esenciales que lo constituyen y las condiciones de operación se recogen en la *Tabla 2.1*.

Tabla 2.1. Características instrumentales del espectrómetro de emisión mediante plasma y condiciones de operación

Sistema Monocromador	- Modelo 3410 equipo 468 - Fotomultiplicador R955-1 - Distancia focal 100 mm a 546,07 nm - Rendija 2400 líneas · mm ⁻¹
Plasma	Tangencial
Generador de Radiofrecuencias	Modelo 750 W a 27,12 MHz
Energía Generada	650 W
Energía Reflejada	0 – 10 W
Flujo Total de Argón	9,1 L/min
Presión de Argón	80 psi
Flujo de Soporte de Plasma	7,5 L/min (28 psi)
Tangencial	
de Argón (presión)	0,8 L/min (23 psi)
Flujo de Plasma (presión)	0,8 L/min (40 psi)
Flujo de Gas Portador (presión)	
Nebulizador	Concéntrico de vidrio tipo Meinhard
Flujo de Gas Portador	0,8 L/min
Aspiración de la Muestra	2,3 mL/min
Sistema de Adquisición de Datos	Programa informático Fisons Instruments 3410 Clónico Mi 486 Ordenador Epson LX 800 Impresora

1.3. Disoluciones patrón

- La muestra comercial de sulfonatos de alquilbenzeno lineales fue suministrada por Petroquímica Española (Cádiz) con la siguiente distribución de los homólogos de LAS: C-10 (12,3 %), C-11 (32,1 %), C-12 (30,8 %), C-13 (23,4 %) y C-14 (< 0,1 %). La disolución madre de 1000 mg L⁻¹ de LAS totales de la mezcla comercial se preparó en agua semanalmente y se conservó en frigorífico a 4 °C. Las disoluciones patrones de trabajo se prepararon diariamente por dilución de la madre en agua.

- Todos los reactivos empleados en la determinación de metales han sido de la firma Merck, de calidad para análisis de trazas, y se ha usado agua desionizada mediante un sistema de resinas intercambiadoras Millipore Milli Q. Las disoluciones patrones de 1000 mg L⁻¹ de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn fueron suministradas por Merck. Las diluciones de estos patrones se realizaron al 30 % en HNO₃.

2. TOMA DE MUESTRA

El programa de toma de muestras se decidió sobre la base de los objetivos previstos en el presente estudio descritos en el apartado 9 del capítulo anterior. El procedimiento de toma de muestra se efectuó, siempre que fue posible, según las recomendaciones de la “United States Environmental Protection Agency” (US EPA). En la *Tabla 2.2* se recoge de manera detallada cada uno de los procedimientos de toma de muestra seguidos en cada caso.

Tabla 2.2. Puntos de muestreo para lodos procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales (adaptado de US EPA)

Tipo de lodo	Punto de muestreo
Lodos primarios, secundarios o mixtos (entrada a tratamiento de digestión)	La muestra se toma en el punto más cercano posible al sistema de estabilización (máxima mezcla), directamente en la tubería de transporte al reactor de digestión, mediante las válvulas de toma de muestras.
Digerido (salida del digestor)	La muestra se toma en la zona de descarga de las bombas de desplazamiento positivo que expulsan los lodos del reactor. Es recomendable, no obstante, tomar la muestra de la tubería de transporte de los lodos al sistema de almacenamiento, a partir de válvulas situadas en la misma siempre que esto sea posible.
Compostados	Directamente del sistema de almacenamiento en distintos puntos y a distintas profundidades.

Para obtener muestras representativas de cada uno de los puntos de muestreo y de los meses estudiados se llevó a cabo el siguiente programa de muestreo:

- Lodos primarios, secundarios o mixtos: se tomaron dos muestras semanales de cada tipo de lodo en frascos de polietileno de 500 mL.
- Lodos digeridos: se tomó una muestra mensual en frascos de polietileno de 500 mL.
- Lodos compostados: se tomó una muestra en frascos de polietileno de 500 mL.

Debido a los elevados tiempos de retención de los procesos de estabilización de los lodos (del orden de 30-40 días) no fue necesario muestrear a lo largo de días sucesivos, sino que bastó con una muestra mensual. Los lodos primarios, secundarios o mixtos tienen tiempos de retención menores (3 ó 4 días) en los espesadores, por lo que se tomaron dos muestras semanales. En las EDARs en las que no se lleva a cabo digestión del lodo, las muestras de lodos deshidratados se tomaron de la misma forma que los secundarios.

A continuación se transportaron las muestras al laboratorio y se almacenaron a 4 °C hasta su análisis.

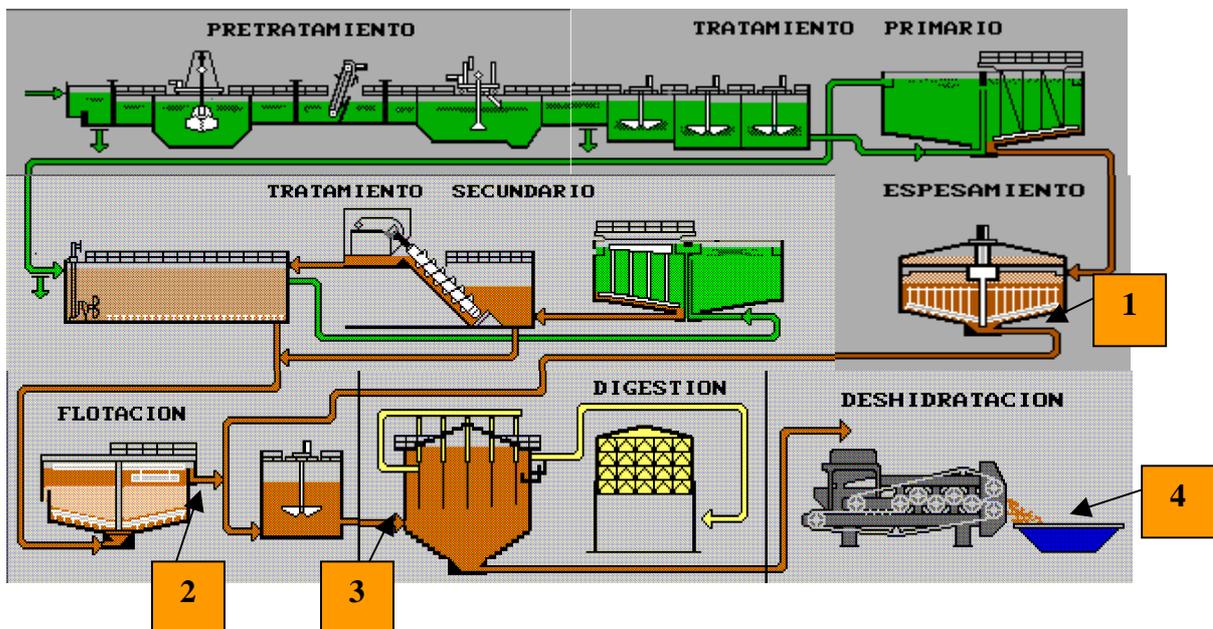
2.1. Estaciones depuradoras con digestión anaerobia del lodo

Las depuradoras con digestión anaerobia del lodo que se muestrearon para este trabajo fueron: Linares (Jaén), Los Vados (Granada), Copero (Sevilla) y Jerez de la Frontera (Cádiz), en las que se tomaron muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos. Además de las plantas de compostaje de Granada y Sevilla se tomaron muestras de lodo compostado. La toma de muestra se realizó para todas ellas en los meses de Mayo y Junio de 2007 y en la EDAR de Jerez se hizo también un muestreo anual con el objetivo de llevar a cabo un estudio de la evolución temporal de los sulfonatos de alquilbenceno lineales en una depuradora convencional de digestión anaerobia.

En la *Figura 2.1* se pueden observar los puntos de muestreo:

- Espesador de lodos primarios (punto 1)
- Espesador de lodos secundarios (punto 2)
- Lodos digeridos y deshidratados (punto 4)
- Compost (muestras tomadas en las plantas de compostado)

Figura 2.1. Puntos muestreados. (En verde la línea de agua y en marrón la de lodos)



2.2. Estaciones depuradoras con digestión aerobia del lodo

Las depuradoras con digestión aerobia del lodo que se muestrearon fueron: Arcos de la Frontera (Cádiz) y Chiclana de la Frontera (Cádiz), en las que se tomaron muestras de lodos mixtos y digeridos. En este caso, los puntos de muestreo corresponderían a los puntos 3 (lodos mixtos) y 4 (lodos digeridos y deshidratados) de la *Figura 2.1*.

2.3. Estaciones depuradoras sin digestión del lodo

Las estaciones depuradoras de aguas residuales que se han estudiado en este trabajo son: Ayamonte (Huelva), El Rompido (Huelva), San Juan del Puerto (Huelva), Moguer (Huelva), Mazagón (Huelva), La Antilla (Huelva), Guadix (Granada) e Isla Cristina (Huelva). Se tomaron muestras de lodos secundario (salida del decantador) y de lodo deshidratado.

2.4. Tratamiento previo de las muestras

Tras la realización del programa de toma de muestras y como paso previo al análisis de los lodos, se les hizo a las muestras un tratamiento con el fin de favorecer su conservación y estabilización.

Para el análisis de sulfonatos de alquilbenceno lineales, este tratamiento consistió en el secado en estufa a una temperatura no superior a 40 °C hasta obtener un lodo con una humedad aproximada del 10 % y en la homogeneización de las muestras mediante molienda en mortero de ágata. Posteriormente, se tamizaron hasta alcanzar un tamaño de partícula inferior a 1 mm con el fin de eliminar piedras o trozos de material plástico, cuya presencia puede conducir a errores en las determinaciones. Las muestras tamizadas se conservaron a 4 °C hasta su análisis.

En el caso del análisis de metales, sólidos fijos, sólidos volátiles y humedad las muestras secadas a 40 °C y tamizadas a 1 mm fueron sometidas a un nuevo proceso de secado a 105 °C previo a la determinación.

3. DETERMINACIÓN DE SULFONATOS DE ALQUILBENCENO LINEALES (LAS) MEDIANTE HPLC-DAD-FL

Considerando los distintos procedimientos descritos en la bibliografía para la determinación de sulfonatos de alquilbenceno lineales (LAS) en diversas matrices, hemos desarrollado, optimizado y validado nuevos métodos de análisis de LAS homólogos y LAS totales mediante HPLC.

3.1. Determinación de LAS homólogos

Se seleccionó la columna cromatográfica más adecuada para la separación y determinación de los homólogos de LAS, optimizándose la composición y flujo de la fase móvil. La optimización y validación se llevó a cabo con disoluciones acuosas de patrones de LAS.

En este estudio se ha utilizado, tanto un detector ultravioleta con fila de diodos (UV-DAD) como uno de fluorescencia programable (FL), aunque debido a las propiedades fluorescentes de los LAS, éste último resulta más adecuado. Con el detector UV-DAD los cromatogramas se monitorizan a 225 nm, por ser la longitud de onda de máxima absorción de los sulfonatos de alquilbenceno lineales y con el detector de fluorescencia programable la muestra se excita a 225 nm y se mide a la longitud de onda de máxima emisión de los analitos (295 nm)^{63,77}. Al tratarse de compuestos homólogos las longitudes de onda de absorción y emisión prácticamente no varían en los cuatro compuestos estudiados.

3.1.1. Optimización

3.1.1.1. Elección de la columna cromatográfica

Partiendo de que la técnica cromatográfica en fase reversa con fases estacionarias C8 o C18 es la más utilizada para la determinación de estos compuestos, según se deduce de la bibliografía, inicialmente se optó por una columna rellena de partículas de octadecilsilano de 5 µm de diámetro LiChroCART 250-4 LiChrospher 100 RP-18, con una longitud de 25 cm y un diámetro interno de 4,6 mm. Los cromatogramas obtenidos con esta columna para una disolución de patrones de LAS de 20 mg L⁻¹ se presentan en las *Figuras 2.2 y 2.3*, y en las *Tablas 2.3 y 2.4*, se indican las condiciones en las que se realizaron los cromatogramas, el orden de elución y el tiempo de retención de los compuestos estudiados.

Figura 2.2. Cromatograma de una disolución patrón LAS de 20 mg L⁻¹ obtenido con una columna de octadecilsilano de 5 μm de diámetro, con una longitud de 25 cm y un diámetro interno de 4,6 mm. Detección FL

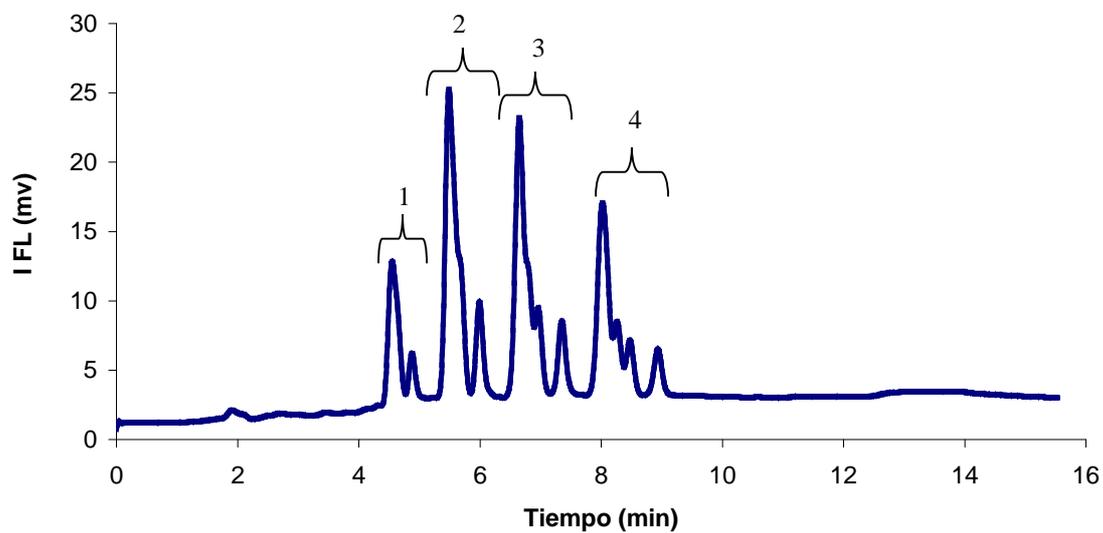


Figura 2.3. Cromatograma de una disolución patrón LAS de 20 mg L⁻¹ obtenido con una columna de octadecilsilano de 5 μm de diámetro, con una longitud de 25 cm y un diámetro interno de 4,6 mm. Detección UV-DAD

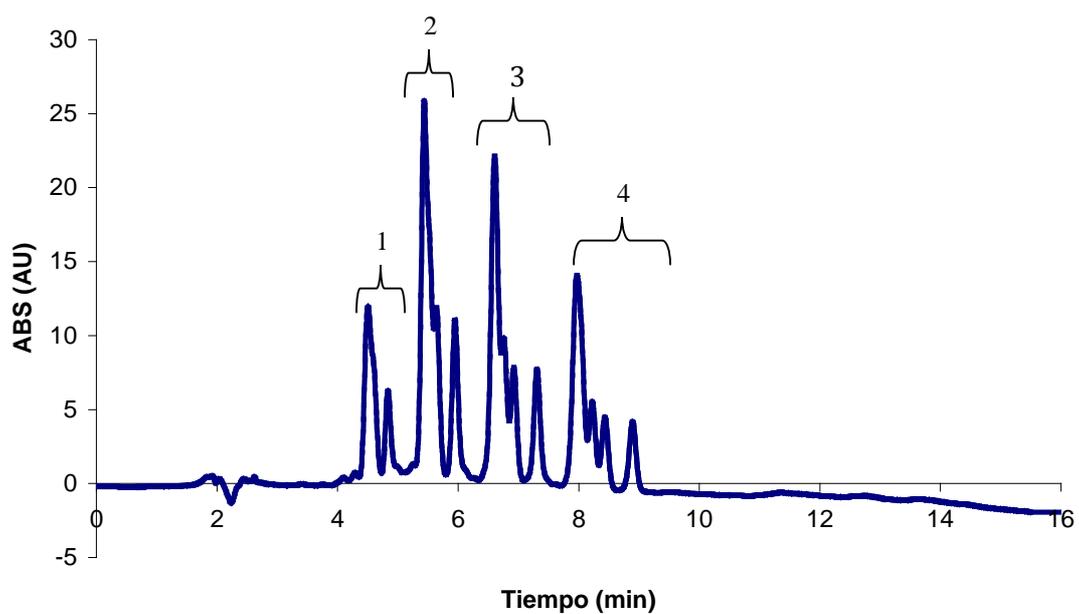


Tabla 2.3. Condiciones en las que se realizaron los cromatogramas de las figuras 2.2 y 2.3

Tipo de columna	Longitud: 25 cm D.I.: 4,6 mm Relleno: Octadecilsilano Tamaño partícula: 5 μm		
Composición de la fase móvil	Tiempo (min)	% Acetonitrilo	% NaClO ₄ 0,1 M
	0	60	40
	3	60	40
	15	100	0
	20	60	40
Flujo	0,8 mL min ⁻¹		
Detección	UV-DAD ($\lambda_{\text{ex}}=225\text{nm}$) FL ($\lambda_{\text{ex}}=225\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}}=295\text{nm}$)		

Tabla 2.4. Identificación de los picos de los cromatogramas de las figuras 2.2 y 2.3

nº de pico	Tiempo de retención (min)		LAS
	UV-DAD	FL	
1	4,50	4,55	LAS C-10
2	5,44	5,49	LAS C-11
3	6,61	6,65	LAS C-12
4	7,97	8,02	LAS C-13

Como se puede comprobar en las *Figuras 2.2 y 2.3*, se observan desdoblamientos en los picos correspondientes a cada uno de los homólogos de LAS debido a sus respectivos isómeros, por lo que se optó por probar otro tipo de columna más adecuada. Se eligió una columna Zorbax XDB-C8 con una longitud de columna de 15 cm, un diámetro interno de 4,6 mm y un tamaño de partícula de 5 μm .

Los cromatogramas obtenidos para la misma disolución de patrones de LAS utilizando este tipo de columna se presentan en las *Figuras 2.4 y 2.5*. En las *Tablas 2.5 y 2.6* se indican las condiciones en las que se llevaron a cabo dichos cromatogramas y el orden de elución de los homólogos de LAS estudiados.

Figura 2.4. Cromatograma de una disolución patrón LAS de 20 mg L⁻¹ obtenido con una columna Zorbax XDB-C8 de 5 μm de diámetro, con una longitud de 15 cm y un diámetro interno de 4,6 mm. Detección FL

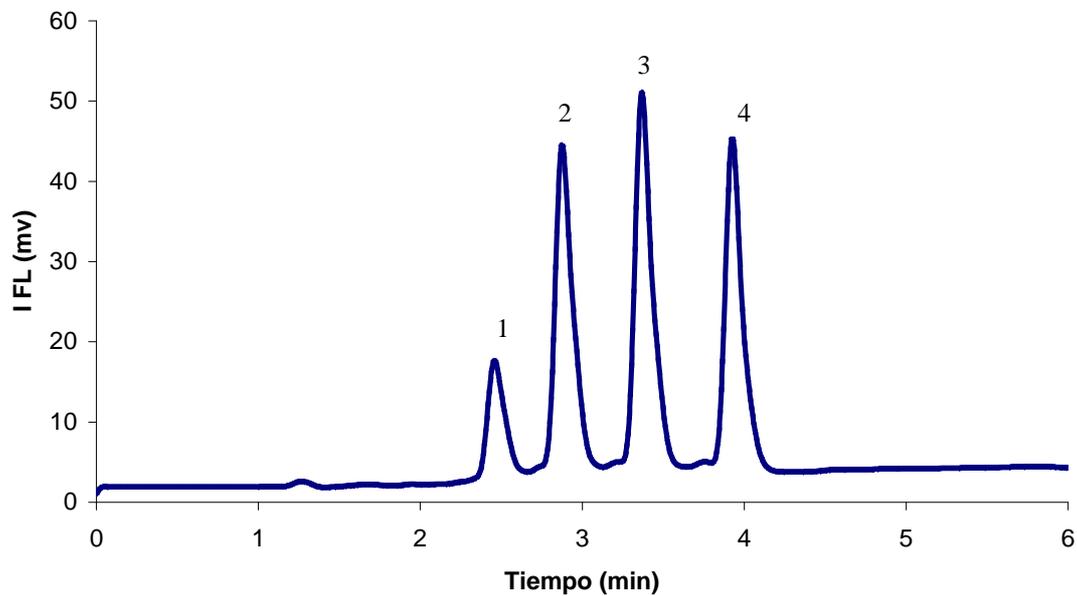


Figura 2.5. Cromatograma de una disolución patrón LAS de 20 mg L⁻¹ obtenido con una columna Zorbax XDB-C8 de 5 μm de diámetro, con una longitud de 15 cm y un diámetro interno de 4,6 mm. Detección UV-DAD

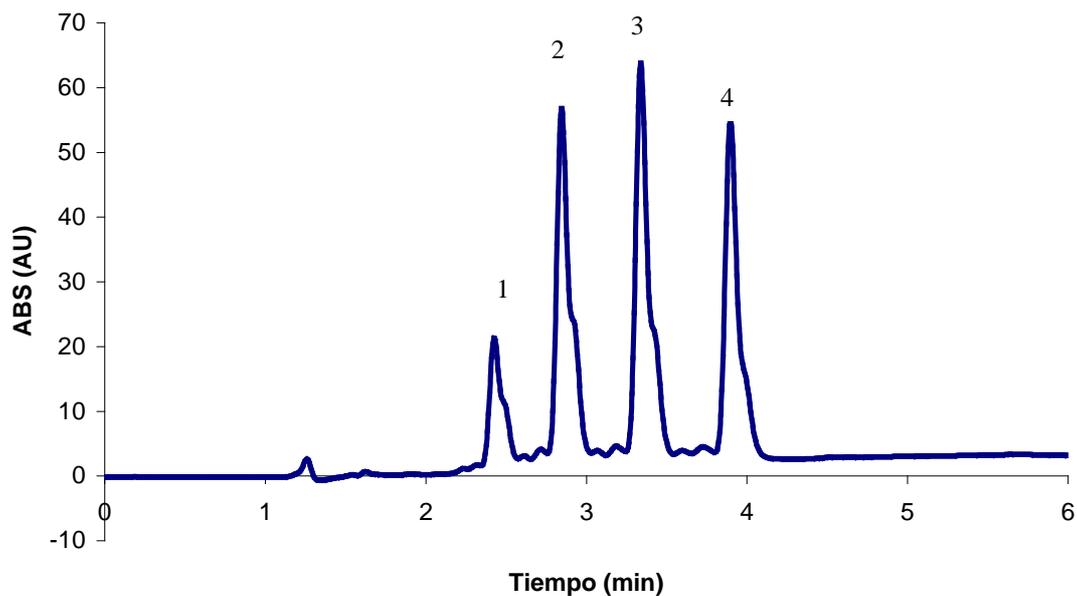


Tabla 2.5. Condiciones en las que se realizaron los cromatogramas de las figuras 2.4 y 2.5

Tipo de columna	Longitud: 15 cm D.I.: 4,6 mm Relleno: C8 Tamaño partícula: 5 μ m		
Composición de la fase móvil	Tiempo (min)	% Acetonitrilo	% NaClO ₄ 0,1 M
	0	65	35
	6	65	35
Flujo	1 mL min ⁻¹		
Detección	UV-DAD (λ_{ex} =225nm) FL (λ_{ex} =225nm, λ_{em} =295nm)		

Tabla 2.6. Identificación de los picos de los cromatogramas de las figuras 2.4 y 2.5

nº de pico	Tiempo de retención (min)		LAS
	UV-DAD	FL	
1	2,42	2,45	LAS C-10
2	2,84	2,87	LAS C-11
3	3,34	3,37	LAS C-12
4	3,90	3,93	LAS C-13

Con esta columna se consiguen picos bien definidos sin desdoblamientos para cada uno de los homólogos, consiguiéndose además un menor tiempo de análisis, por lo que se optó por utilizar esta columna en estudios posteriores.

3.1.1.2. Optimización de la composición de la fase móvil

En este estudio se emplearon distintas mezclas de fase móvil de composición metanol/agua, acetonitrilo/agua, metanol/N_aClO₄ (0,05 M), acetonitrilo/N_aClO₄ (0,025 M), acetonitrilo/N_aClO₄ (0,05 M), acetonitrilo/N_aClO₄ (0,1 M) y acetonitrilo/N_aClO₄ (0,15 M) en distintas proporciones, tanto en modo gradiente como en modo isocrático, obteniéndose

los mejores resultados con mezclas acetonitrilo/ NaClO_4 (0,1 M) (65:35) en modo isocrático manteniéndose el flujo de la fase móvil en 1 mL min^{-1} . Los compuestos se eluyen en orden creciente de pesos moleculares (LAS C-10, LAS C-11, LAS C-12, LAS C-13), pudiendo relacionarse este comportamiento con el aumento del carácter apolar de los mismos.

3.1.1.3. Optimización de la temperatura de la columna

Para llevar a cabo el estudio de la temperatura de la columna cromatográfica se utilizó una columna Zorbax XDB-C8 de 15 cm de longitud y como fase móvil acetonitrilo/ NaClO_4 0,1 M (65:35) en modo isocrático. Se ensayaron distintas temperaturas de la columna entre 15 y 40 °C, no observándose variación en la resolución de los picos cromatográficos ni en los tiempos de retención, por lo que se decidió termostatar la columna a 25 °C en estudios posteriores.

3.1.2. Validación

Para confirmar que el método propuesto para la determinación de sulfonatos de alquilbenceno lineales reúne las condiciones analíticas exigibles, se llevó a cabo un procedimiento de validación. Existe una gran variedad de documentación acerca de la validación de métodos analíticos¹⁰⁸⁻¹¹³ y numerosas organizaciones¹¹⁴⁻¹¹⁷ promueven su difusión e importancia, como la AOAC (Association of Official American Chemists), EPA (Environmental Protection Agency), FDA (Food and Drug Administration), ICH (International Conference on Harmonization), USP (United States Pharmacopeia), EURACHEM (EUROpean Analytical CHEMistry), etc.

La norma ISO 1725:2005 define la validación como “la confirmación mediante el examen y la aportación de evidencias objetivas de que se han cumplido los requisitos particulares para una utilización específica prevista”.

La EURACHEM la define como el “proceso, basado en estudios sistemáticos de laboratorio, mediante el cual se pone de manifiesto que un método analítico determinado posee unas características de funcionamiento adecuadas a la aplicación que se le quiere dar”.

Para la validación de determinación de LAS homólogos mediante HPLC-FL-DAD en este trabajo se han estudiado la precisión, la linealidad y los límites de detección y cuantificación.

3.1.2.1. Precisión

La precisión, entendida como el grado de concordancia entre los valores de varias mediciones realizadas empleando el mismo método analítico y trabajando en las mismas condiciones, se evaluó mediante la repetitividad y reproducibilidad.

La repetitividad debe evaluarse en las mismas condiciones y durante un corto periodo de tiempo, y mide el error aleatorio puro del ensayo. La reproducibilidad es una medida de la dispersión de los resultados obtenidos por un determinado método analítico en un mayor espacio de tiempo que la repetitividad.

La precisión se suele expresar como porcentaje de desviación estándar relativo (% RSD) y viene dado por:

$$\% RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

siendo:

\bar{x} : media de las medidas de la muestra

s : desviación estándar de la muestra $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$

La precisión de la determinación cromatográfica fue evaluada mediante el análisis, por sextuplicado, de disoluciones estándar de los cuatro LAS a unas concentraciones de 20, 70 y 100 mg L⁻¹ de LAS totales (12,3 % LAS C-10, 32,1 % LAS C-11, 30,8 % LAS C-12 y 23,4 % LAS C-13). Para el cálculo de la repetitividad se realizaron seis medidas independientes de cada muestra, en el mismo día y manteniendo las mismas condiciones.

La repetitividad de la determinación cromatográfica, expresada como desviación estándar relativa (% RSD), varió entre 0,43 para el LAS C-10 y 3,77 para el LAS C-13 para la detección por fluorescencia y entre 0,25 para el LAS C-10 y 4,24 para el LAS C-13 para la detección por UV-DAD (*Tabla 2.7*).

Tabla 2.7. Repetitividad del proceso cromatográfico (% RSD, n=6)

Concentración (mg L ⁻¹)		LAS C-10	LAS C-11	LAS C-12	LAS C-13
20	FL	1,85	2,16	2,31	3,77
	UV	1,65	1,86	2,03	3,78
70	FL	1,73	2,01	2,07	3,45
	UV	1,65	1,79	1,87	3,61
100	FL	0,43	1,13	1,62	3,02
	UV	0,25	0,59	1,41	4,24

La reproducibilidad del proceso cromatográfico fue estudiada durante tres semanas. Se utilizaron disoluciones patrones de LAS de 20, 70 y 100 ppm. Se realizaron seis medidas independientes comparándose el coeficiente de variación obtenido experimental con el dado por la fórmula de Horwitz ¹¹⁸:

$$\%RSD = \frac{2^{(1-0,5\log c)}}{2}$$

c: concentración del analito en tanto por uno

W. Horwitz estableció esta relación empírica entre la concentración del analito presente en una muestra y su % RSD máximo tolerable a partir de datos acumulados de estudios de reproducibilidad. Los valores de % RSD obtenidos experimentales deben ser menores o iguales que los indicados por la fórmula de Horwitz.

En la *Tabla 2.8* se presentan los % RSD calculados según la fórmula de Horwitz para cada concentración de los homólogos de LAS y los obtenidos en el proceso cromatográfico. En todos los casos (excepto para el LAS C-13 en la determinación por UV-

DAD para 20 y 100 mg L⁻¹ de LAS totales, se cumple que el % RSD obtenido experimentalmente es inferior al calculado.

Tabla 2.8. % RSD según Horwitz y reproducibilidad de la determinación cromatográfica

Concentración	% RSD		LAS C-10	LAS C-11	LAS C-12	LAS C-13
20 mg L⁻¹	Horwitz		2,47	2,14	2,15	2,24
	n=6	F	2,07	2,06	2,07	2,19
		Uv	2,39	2,09	2,03	2,33
70 mg L⁻¹	Horwitz		2,05	1,77	1,78	1,86
	n=6	F	1,95	1,72	1,65	1,80
		Uv	1,97	1,73	1,76	1,79
100 mg L⁻¹	Horwitz		1,94	1,68	1,69	1,76
	n=6	F	1,89	1,65	1,43	1,70
		Uv	1,91	1,63	1,64	2,05

3.1.2.2. Límite de detección y límite de cuantificación, linealidad e intervalo dinámico

Se define el límite de detección como la concentración o cantidad más pequeña de analito que puede detectarse con una certeza razonable mediante un determinado proceso analítico¹¹⁹, cuya señal analítica viene dada por:

$$Y_{LOD} = Y_B + 3S_B$$

Y_{LOD}: Límite de detección expresado como señal analítica

Y_B: Señal del blanco

S_B: Desviación estándar (%) del blanco

Si expresamos el límite de detección como concentración, usando la recta de calibración:

$$X_{LOD} = \frac{3S_a}{b}$$

X_{LOD} : Límite de detección expresado como concentración

S_a : desviación estándar de la ordenada en el origen de la recta de calibrado

b : pendiente de la recta de calibrado

El límite de cuantificación se define como la concentración o cantidad más pequeña de analito que puede determinarse cuantitativamente con un nivel aceptable de precisión¹²⁰, para lo cual la IUPAC¹²¹ establece que deberá presentar una señal igual a la del blanco más 10 veces su desviación estándar:

$$Y_{LOQ} = Y_B + 10S_B$$

Y_{LOQ} : Límite de cuantificación expresado como señal analítica

Y_B : Señal del blanco

S_B : Desviación estándar (%) del blanco

Si expresamos el límite de cuantificación como concentración:

$$X_{LOQ} = \frac{10S_a}{b}$$

X_{LOQ} : Límite de cuantificación expresado como concentración

S_a : desviación estándar de la ordenada en el origen de la recta de calibrado

b : pendiente de la recta de calibrado

La linealidad de un procedimiento analítico se define como la capacidad (dentro de un rango) de obtener resultados que sean directamente proporcionales a la concentración (cantidad) de analito en la muestra. Se calculó a partir de la pendiente de la recta de calibrado y su desviación estándar según¹²²:

$$\%linealidad = \left(1 - \frac{S_b}{b}\right) \times 100$$

S_b : Desviación estándar de la pendiente

b: pendiente de la recta de calibrado

Otros métodos de aceptación se basan en que la desviación estándar relativa de la pendiente no supere el 5 % ($\% RSD_b \leq 5$), o que el coeficiente de correlación lineal, funciones obviamente no lineales conducen a valores de $r < 0,99$.

El intervalo dinámico es el intervalo de valores de la concentración de analito correspondientes a los puntos de linealidad comprobada, siempre que presenten un nivel aceptable de precisión y exactitud. Es decir, el valor mínimo del intervalo, no puede ser inferior al límite de cuantificación establecido.

Las rectas de calibración para la determinación de LAS homólogos se construyeron mediante disoluciones acuosas de patrones de LAS.

En la *Tabla 2.9* se muestran los LOD (mg L^{-1}), LOQ (mg L^{-1}), linealidad, desviación estándar de la pendiente e intervalo lineal para los cuatro homólogos de LAS estudiados, tanto para la determinación HPLC-UV-DAD y HPLC-FL.

Se aprecia una buena linealidad con coeficientes de regresión (r) que varían entre 0,9966 para el LAS C-11 y 0,9999 para el LAS C-10 cuando se usa el detector de fluorescencia y entre 0,9991 para el LAS C-13 y 0,9999 para el LAS C-10 en el caso de la determinación mediante UV-DAD. Las desviaciones estándar relativa de las pendientes son, en todos los casos, menores al 0,5 %.

Los límites de detección variaron entre 0,02 mg L^{-1} para el LAS C-10 y 0,09 mg L^{-1} para el LAS C-12 cuando se utiliza el detector de fluorescencia y entre 0,01 mg L^{-1} para el LAS C-10 y 0,12 mg L^{-1} para el LAS C-12 en el caso de la detección por ultravioleta.

Los límites de cuantificación variaron entre 0,06 mg L^{-1} para el LAS C-10 y 0,30 mg L^{-1} para el LAS C-12 y entre 0,04 mg L^{-1} para el LAS C-10 y 0,42 mg L^{-1} para el LAS C-12 cuando se utilizó la detección FL y UV-DAD respectivamente.

Tabla 2.9. Límites de detección (LODs), límites de cuantificación (LOQs), coeficiente de regresión (r), desviaciones estándar relativas de las pendientes (%RSD_b) e intervalo lineal para los 4 LAS

LAS		LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	r	RSD _b (%)	Linealidad (%)	Intervalo lineal (mg L ⁻¹)
LAS C-10	FL	0,02	0,06	0,9999	0,07	99,81	0,06 – 86,1
	UV	0,01	0,04	0,9999	0,05	99,87	
LAS C-11	FL	0,05	0,18	0,9966	0,38	99,88	0,21 – 321
	UV	0,06	0,21	0,9997	0,13	99,63	
LAS C-12	FL	0,09	0,30	0,9981	0,29	99,12	0,42 – 216
	UV	0,12	0,42	0,9996	0,14	99,60	
LAS C-13	FL	0,04	0,14	0,9989	0,24	99,34	0,22 – 164
	UV	0,07	0,22	0,9991	0,24	99,37	

3.2. Determinación de LAS totales

Se seleccionó la columna cromatográfica más adecuada para la determinación de LAS totales, se optimizó la composición y flujo de la fase móvil y la longitud de onda de excitación y emisión más adecuada. La optimización y validación se llevó a cabo con disoluciones acuosas de patrones de LAS. En la determinación de LAS totales mediante HPLC se ha utilizado un detector de fluorescencia programable. Se irradió la muestra a la longitud de onda de máxima excitación del analito (225 nm) y se midió a la longitud de onda de máxima emisión del mismo (295 nm).

3.2.1. Optimización

3.2.1.1. Elección de la columna cromatográfica

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la optimización de la determinación cromatográfica de LAS homólogos se eligió la columna Zorbax XDB-C8 descrita anteriormente para llevar a cabo este estudio.

3.2.1.2. Optimización de la composición de la fase móvil

Para la optimización de las condiciones cromatográficas se han usado mezclas metanol/ NaClO_4 (0,025 M), metanol/agua, acetonitrilo/ NaClO_4 (0,025 M) y acetonitrilo/agua tanto en modo gradiente como isocrático para conseguir un solo pico cromatográfico de LAS. En todos los casos se va elevando el contenido de disolvente menos polar con lo que en la primera parte del gradiente la polaridad de la fase móvil es mayor, consiguiendo así eluir, sin que solapen con los analitos, posibles interferentes que contengan una elevada polaridad.

Los mejores resultados se obtienen con el gradiente que se presenta en la *Tabla 2.10* En la *Figura 2.6* se presenta el cromatograma correspondiente a una disolución de patrones de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 20 mg L^{-1} con detección fluorescencia.

Figura 2.6 Cromatograma de una disolución patrón LAS de 20 mg L^{-1} obtenido con una columna Zorbax XDB-C8 de $5 \mu\text{m}$ de diámetro, con una longitud de 15 cm y un diámetro interno de 4,6 mm. Detección FL

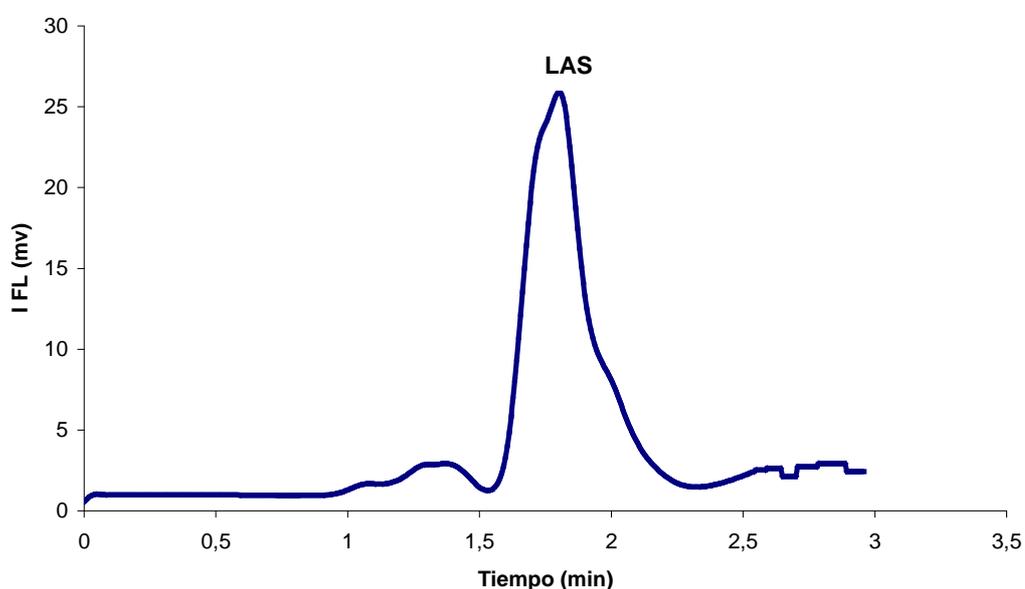


Tabla 2.10 Condiciones en las que se realizó el cromatograma de la figura 2.6 y tiempo retención de LAS totales.

Tipo de columna	Longitud: 15 cm D.I.: 4,6 mm Relleno: C8 Tamaño partícula: 5 µm			
Composición de la fase móvil	Tiempo (min)	% Acetonitrilo	% Agua	Flujo
	0	60	40	1
	1	60	40	1
	2	100	0	2
	3	100	0	2
Detección	FL ($\lambda_{ex}=225\text{nm}$, $\lambda_{em}=295\text{nm}$)			
Tiempo retención	1,82 min			

Como puede observarse en la *Figura 2.6* en estas condiciones se obtiene un solo pico cromatográfico para LAS totales que presenta un pequeño hombro, debido que dicho pico está formado por una gran cantidad de elementos homólogos e isómeros.

3.2.1.3. Optimización de la temperatura de la columna

Para llevar a cabo el estudio de la temperatura de la columna cromatográfica se utilizó una columna Zorbax XDB-C8 de 15 cm de longitud. Se ensayaron diferentes temperaturas de la columna entre 15 y 40 °C, no obteniéndose diferencias significativas, por lo que, al igual que en el caso de la determinación de LAS homólogos, se decidió termostatar la columna a 25 °C.

3.2.2. Validación

Al igual que en el caso de la determinación de LAS homólogos, se realizó un proceso de validación para la determinación de LAS totales mediante HPLC-FL.

3.2.2.1. Precisión

La precisión de la determinación cromatográfica fue evaluada mediante el análisis, por sextuplicado, de disoluciones estándar a unas concentraciones de 20, 70 y 100 mg L⁻¹ de LAS totales. Para el cálculo de la repetitividad se realizaron seis medidas independientes de cada muestra, en el mismo día y manteniendo las mismas condiciones.

La repetitividad de la determinación cromatográfica, expresada como desviación estándar relativa (% RSD) se muestra en la *Tabla 2.11*

Tabla 2.11 Repetitividad del proceso cromatográfico

Concentración (mg L ⁻¹)	LAS totales % RSD (n=6)
20	2,05
70	1,53
100	1,33

La reproducibilidad del proceso cromatográfico fue estudiada durante tres semanas. Se utilizaron disoluciones patrones de LAS de 20, 70 y 100 ppm. Se realizaron seis medidas independientes comparándose el coeficiente de variación obtenido experimental con el dado por la fórmula de Horwitz.

En la *Tabla 2.12* se presentan los % RSD calculados según la fórmula de Horwitz para cada concentración de LAS totales y los obtenidos en el proceso cromatográfico. En todos los casos se cumple que el % RSD obtenido experimentalmente es inferior al calculado.

Tabla 2.12 % RSD según Horwitz y reproducibilidad de la determinación cromatográfica

Concentración	% RSD	LAS totales
20 mg L ⁻¹	Horwitz	1,80
LAS totales	n =6	1,65
70 mg L ⁻¹	Horwitz	1,49
LAS totales	n=6	1,35
100 mg L ⁻¹	Horwitz	1,41
LAS totales	n=6	1,29

3.2.2.2. Límite de detección y límite de cuantificación, linealidad e intervalo dinámico

Los LOD, LOQ, linealidad e intervalo dinámico se calcularon según lo descrito en el apartado 3.1.2.2. Se construyó la recta de calibrado mediante disoluciones de LAS comercial en agua para la determinación de LAS totales por HPLC. Los LOD (mg L⁻¹), LOQ (mg L⁻¹), linealidad, desviación estándar de la pendiente e intervalo lineal se presentan en la *Tabla 2.13*

Tabla 2.13 Límites de detección (LODs), límites de cuantificación (LOQs), coeficiente de regresión (r), desviaciones estándar relativas de las pendientes (%RSD_b) e intervalo lineal para LAS totales

	LOD (mg L⁻¹)	LOQ (mg L⁻¹)	r	RSD_b (%)	% linealidad	Intervalo lineal (mg L⁻¹)
<i>HPLC-FL</i>	0,15	0,51	0,9996	0,43	99,57	0,51-700

4. DETERMINACIÓN DE SULFONATOS DE ALQUILBENCENO LINEALES MEDIANTE CE-UV-DAD

4.1. Determinación de LAS homólogos

Para la determinación de los homólogos de LAS mediante CE-UV-DAD se estudiaron los distintos parámetros que afectan a la separación: pH del electrolito, concentración de tampón, concentración de modificador orgánico, voltaje de separación, temperatura y tiempo de inyección. Todos los electroferogramas se registraron a 225 nm por ser la longitud de onda de máxima absorbancia de los sulfonatos de alquilbenceno lineales.

Para la optimización y validación se utilizaron disoluciones de patrones de LAS en agua. Se utilizó un capilar de sílice fundida de 75 μm de diámetro interno y de una longitud efectiva de 50 cm (longitud total 57 cm). Diariamente y antes de su uso, el capilar se lavó con NaOH 0,1M, agua y disolución tampón durante 5 minutos cada una de ellas. Entre medidas el capilar se acondicionó con NaOH 0.1 M (2 minutos), agua (3 minutos) y tampón de separación (5 minutos).

4.1.1. Optimización

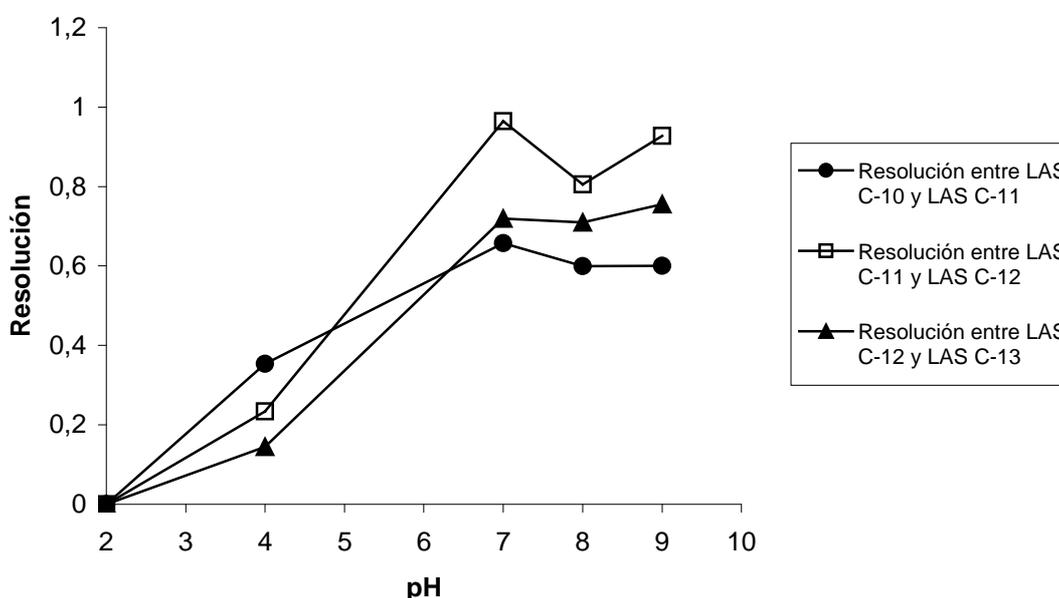
4.1.1.1. Optimización del pH del electrolito

El pH de la disolución del electrolito de separación es un parámetro fundamental en electroforesis capilar ya que influye en el grado de disociación de los analitos y de la sílice y por tanto afecta al flujo electroosmótico.

Se estudió el pH en el rango de 2 a 9, utilizando en todos los casos tampón fosfato 10 mM y 20 % en acetonitrilo. El voltaje de separación que se aplicó inicialmente fue de 15 Kv y se realizó inyección hidrodinámica por presión durante 5 segundos a 0,5 p.s.i. La temperatura de separación se fijó en 25 °C.

Como se puede observar en la *Figura 2.7*, las mejores resoluciones se obtienen a pH 7. La movilidad electroforética disminuye al aumentar el tamaño de la molécula. A pH 7, los homólogos de LAS migrarían hacia el ánodo, pero su movilidad electroforética es muy baja y son arrastrados por el flujo electroosmótico hacia el cátodo. Al aumentar el tamaño de la molécula disminuye su velocidad en el sentido anódico, por lo que aumentaría en el sentido catódico. Por tanto, el tiempo de migración de los homólogos de LAS hacia el cátodo disminuye con el aumento de la cadena alquílica, el orden de los tiempos de migración sería: LAS C-13 < LAS C-12 < LAS C-11 < LAS C-10.

Figura 2.7 Resolución de los homólogos de LAS en función del pH en CE de una disolución de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 100 mg L⁻¹



4.1.1.2. Optimización de la concentración de tampón

La fuerza iónica del electrolito tiene efectos importantes sobre la movilidad y la eficacia de la separación. Elevadas concentraciones provocan altas intensidades y como consecuencia altas temperaturas en el interior del capilar generadas por efecto Joule, haciendo perder el perfil de flujo plano, afectando al ancho de pico y a la resolución. Por otro lado, al disminuir la concentración de tampón los tiempos de análisis se hacen más cortos, pero con el inconveniente de la pérdida de la capacidad reguladora y el ensanchamiento y pérdida de simetría en los picos, debido al fenómeno de electrodispersión.

La optimización de dicho parámetro se llevó a cabo con tampón fosfato de pH 7 al 20 % en acetonitrilo, variando la concentración de 10 mM a 60 mM. El voltaje de separación se fijó en 15 Kv y la inyección de las muestras se hizo en modo hidrodinámico a una presión de 0,5 p.s.i. durante 5 segundos. La temperatura de separación se fijó en 25 °C. En la *Figura 2.8 y 2.9* se observan las resoluciones y los tiempos de migración de los homólogos de LAS frente a la concentración de tampón utilizada. Con el aumento de la concentración de tampón aumenta el tiempo de migración y la corriente eléctrica, por lo que se eligió una concentración de tampón de 30 mM.

Figura 2.8. Resolución de los homólogos de LAS en función de la concentración de tampón en CE de una disolución de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 100 mg L⁻¹

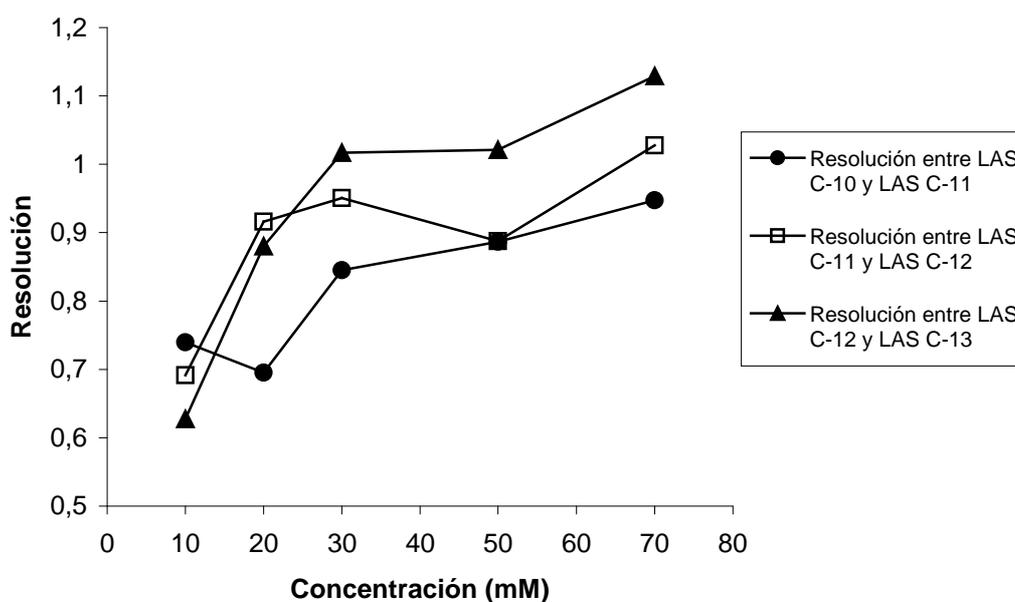
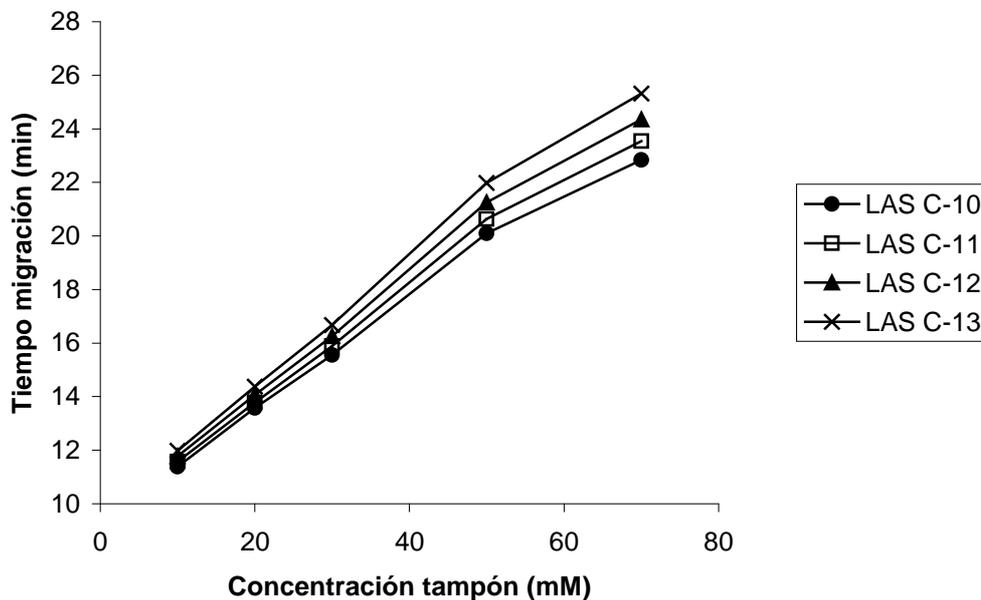


Figura 2.9. Tiempo de migración de los homólogos de LAS en función de la concentración de tampón en CE de una disolución de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 100 mg L⁻¹



4.1.1.3. Optimización de la concentración de acetonitrilo como modificador orgánico

La adición de un disolvente orgánico a la disolución tampón de separación altera su polaridad y su viscosidad, y por ello se modifican tanto la movilidad de los analitos como la del flujo electroosmótico y reducen las interacciones de las moléculas con la pared del capilar.

Basándonos en referencias bibliográficas^{97,100,103} se utilizó acetonitrilo como modificador orgánico. Se varió la concentración del mismo entre el 10 al 40 %, utilizando tampón fosfato 30 mM a pH 7, un voltaje de separación de 15 Kv, inyectando las muestras a 0,5 p.s.i. durante 5 segundos y manteniendo el capilar a 25 °C. En la *Figura 2.10* se puede observar las resoluciones obtenidas en función de la concentración de acetonitrilo. En la *Figura 2.11* se relacionan el porcentaje de acetonitrilo en el electrolito de separación con el tiempo de migración. Se observa que al aumentar la concentración de acetonitrilo el tiempo de migración aumenta, además concentraciones altas de acetonitrilo pueden provocar cortes de corriente. Se eligió un porcentaje de acetonitrilo del 30 % en estudios posteriores

Figura 2.10. Resolución de los homólogos de LAS en función del porcentaje de acetonitrilo en CE de una disolución de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 100 mg L⁻¹

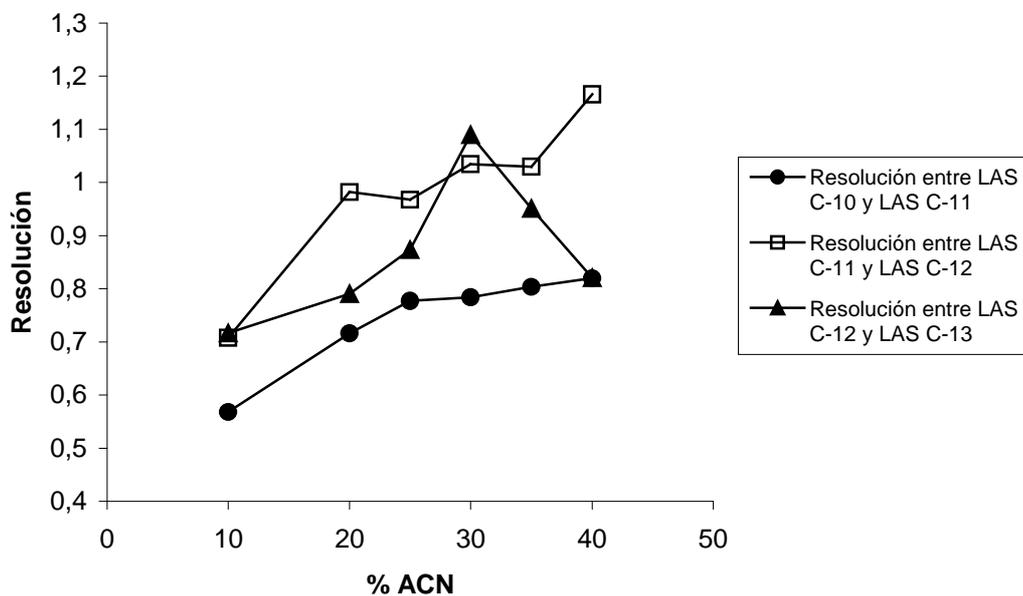
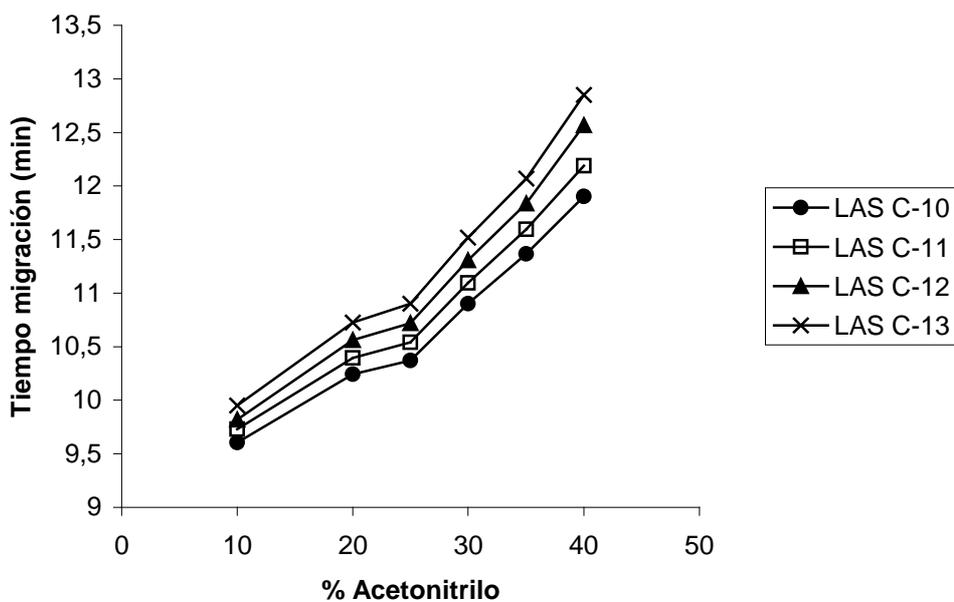


Figura 2.11. Tiempo de migración de los homólogos de LAS en función del porcentaje de acetonitrilo en CE de una disolución de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 100 mg L⁻¹



4.1.1.4. Optimización del voltaje de separación

Para estudiar la influencia del voltaje de separación se utilizaron las condiciones químicas optimizadas en los apartados anteriores, es decir, 30 mM de tampón fosfato de pH 7 al 30 % en acetonitrilo. La temperatura se fijó en 25 °C y la inyección fue de 5 segundos a 0,5 p.s.i. Cuanto mayor es el voltaje aplicado se obtienen mayores eficacias y menores tiempos de análisis aunque ello conlleva una disminución de la resolución y un incremento de la corriente. En la *Figura 2.12* se presenta la resolución frente al voltaje aplicado y en la *Figura 2.13* se observa una disminución en el tiempo de migración al aumentar el voltaje aplicado, produciéndose también una pérdida de resolución (*Figura 2.12*). Teniendo en cuenta ambos parámetros se eligió un voltaje de separación de 15 kv.

Figura 2.12. Resolución de los homólogos de LAS en función del voltaje aplicado en CE de una disolución de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 100 mg L⁻¹

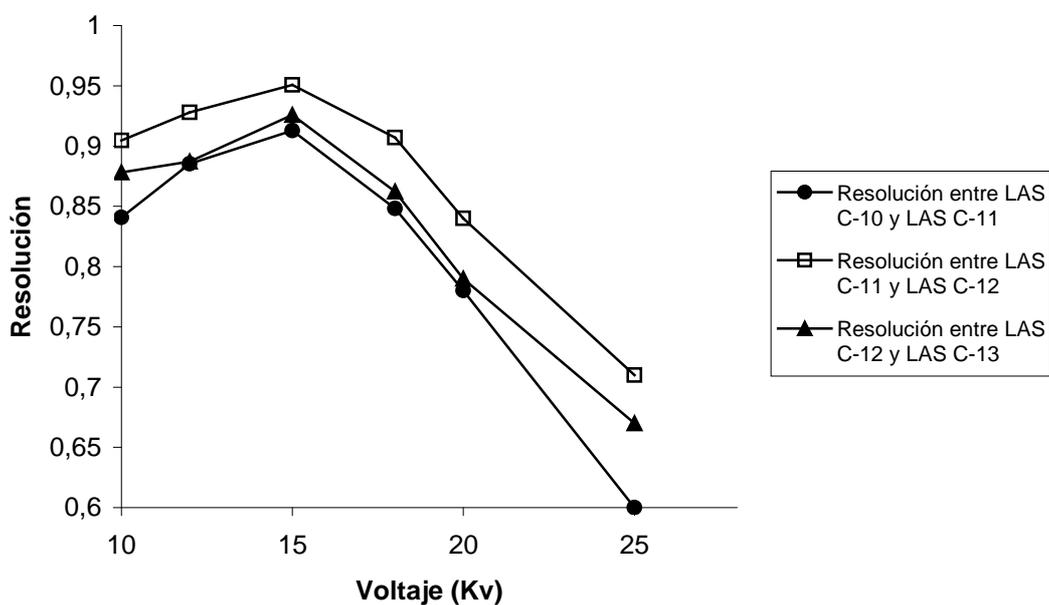
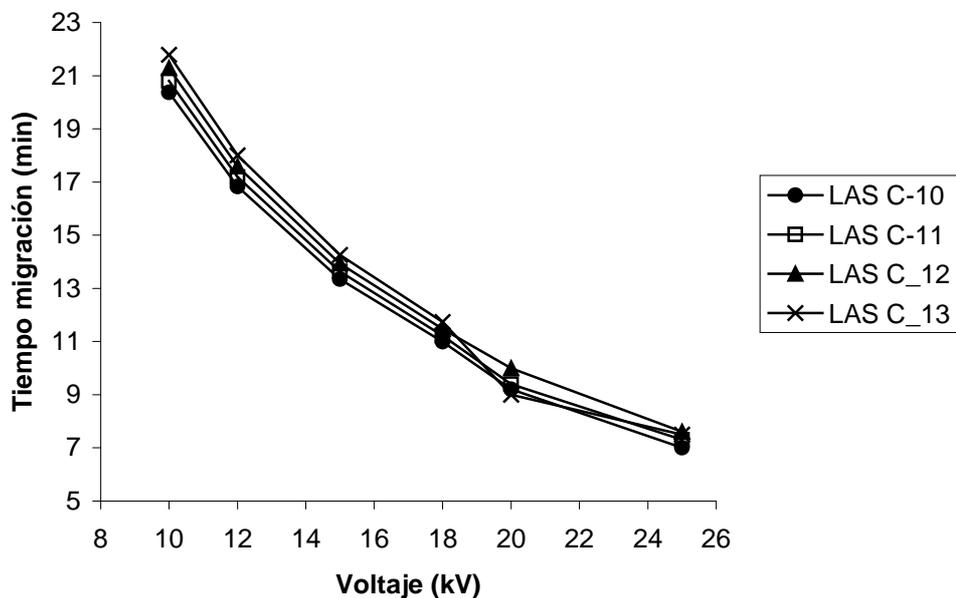


Figura 2.13. Tiempo de migración de los homólogos de LAS en función del voltaje aplicado en CE de una disolución de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 100 mg L⁻¹

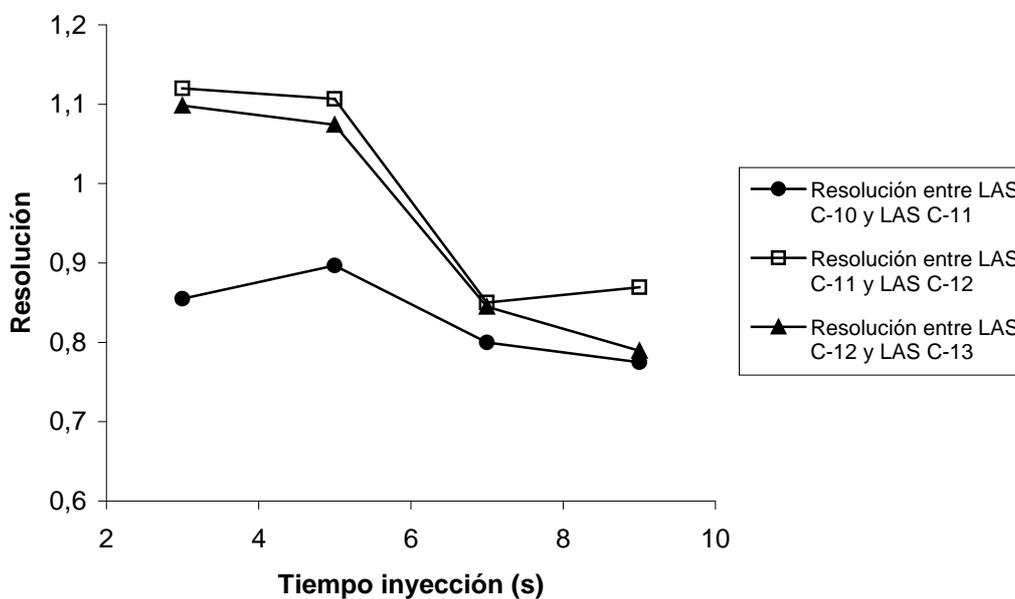


4.1.1.5. Optimización del tiempo de inyección

Se ha utilizado en todos los casos la inyección hidrodinámica por presión, por lo que el tiempo de inyección determina el volumen de muestra inyectado, además, el tiempo de inyección contribuye a la dispersión de la muestra y debe estar comprendido entre el 1 y el 2 % de la longitud total del capilar.

Se ha optimizado el tiempo de inyección, empleando entre 3 y 9 segundos en las condiciones químicas óptimas y a una temperatura en 25 °C. En la *Figura 2.14* se observa que a partir de 7 segundos de inyección empieza a perderse resolución, por lo que se eligió un tiempo de inyección de 5 segundos.

Figura 2.14. Resolución de los homólogos de LAS en función del tiempo de inyección en CE de una disolución de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 100 mg L⁻¹



4.1.1.6. Optimización de la temperatura del capilar

El último parámetro que se optimizó fue la temperatura del capilar. La temperatura en el seno del capilar afecta a la viscosidad del medio, de forma que un aumento de ésta implica una mayor movilidad del flujo electrosmótico y de los analitos, pero también hay que tener en cuenta el calentamiento por efecto Joule que origina ensanchamiento de los picos y pérdida de resolución.

Para llevar a cabo el estudio del efecto de la temperatura se operó en las condiciones optimizadas previamente, variando las temperaturas entre 15 y 40 °C. Un aumento de temperatura provoca una disminución de los tiempos de migración (Figura 2.16). Las mejores resoluciones se obtiene cuando la temperatura es de 22 °C (Figura 2.15).

Figura 2.15. Resolución de los homólogos de LAS en función de la temperatura en CE de una disolución de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 100 mg L⁻¹

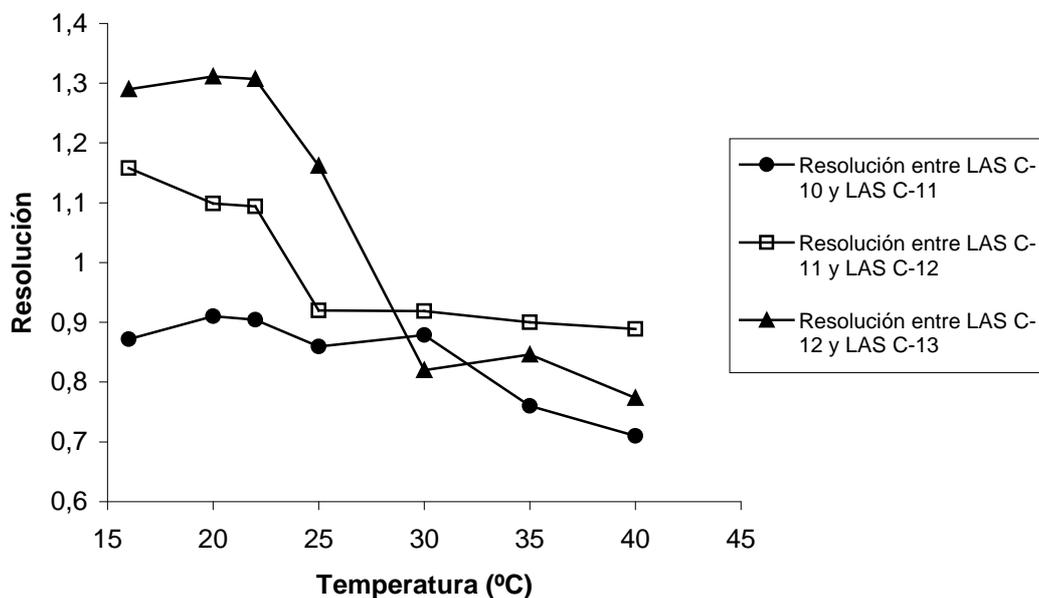
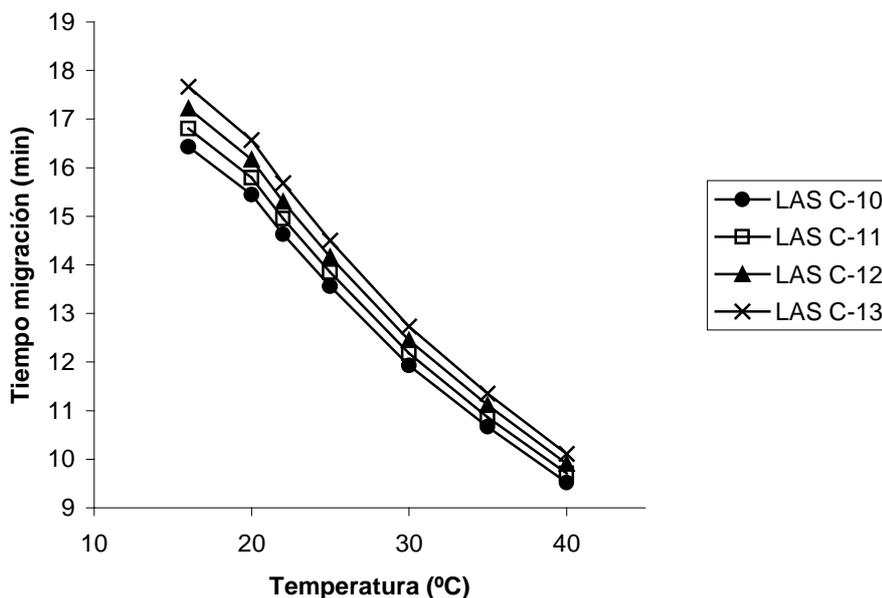


Figura 2.16. Tiempo de migración de los homólogos de LAS en función de la temperatura en CE de una disolución de sulfonatos de alquilbenceno lineales de 100 mg L⁻¹



En las condiciones óptimas establecidas, que se resumen en la *Tabla 2.14*, se ha registrado un electroferograma de una disolución de patrones de LAS de 20 mg L⁻¹ utilizando un capilar de sílice fundida. Como puede observarse en la *Figura 2.17* se aprecia una buena separación de los distintos homólogos de LAS. En la *Tabla 2.15* se identifican los picos del electroferograma y se muestran los tiempos de migración para cada homólogo.

Figura 2.17. Electroferograma de un patrón de LAS de 20 mg L⁻¹

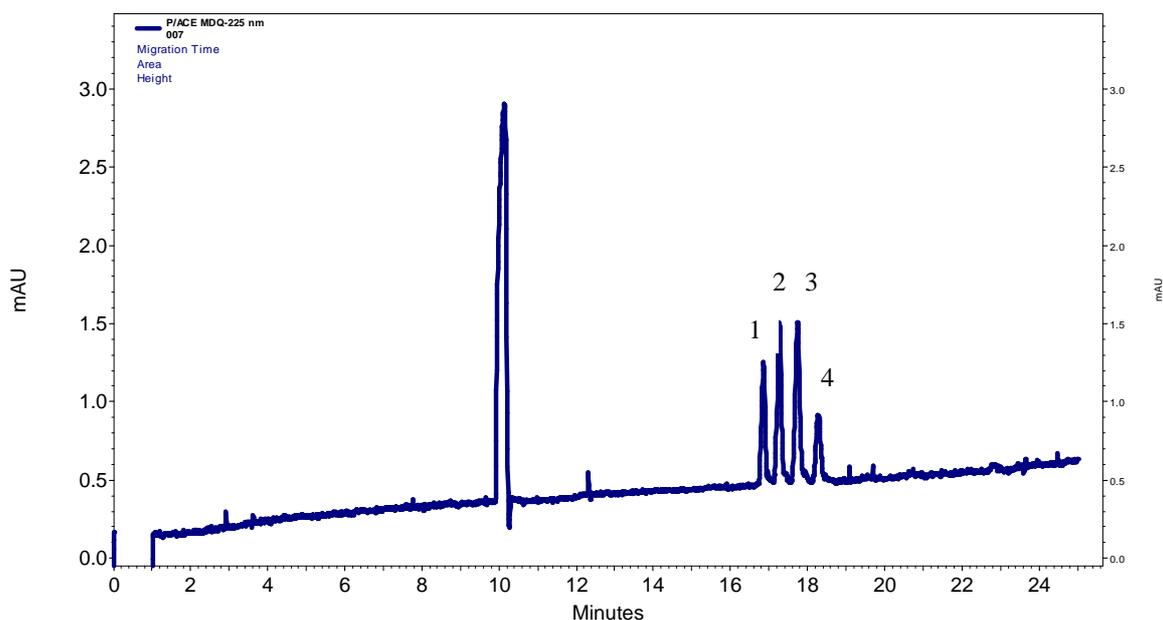


Tabla 2.14. Condiciones en las que se realizó el electroferograma de la figura 2.17

Tipo de capilar	Longitud efectiva: 50 cm D.I.: 75 µm Relleno: Sílice fundida
Composición del tampón de separación	Tampón fosfato pH 7 30 mM 30 % Acetonitrilo
Temperatura del capilar	22 °C
Inyección	0,5 p.s.i, 5 segundos
Voltaje de separación	15 kV
Detección	UV-DAD ($\lambda_{ex}=225nm$)

Tabla 2.15. Identificación de los picos del electroferograma de la figura 2.17

Nº pico	Tiempo migración (min)	Compuesto
1	16,86	LAS C-13
2	17,27	LAS C-12
3	17,72	LAS C-11
4	18,21	LAS C-10

4.1.2. Validación

4.1.2.1. Precisión

La repetitividad se llevó a cabo según lo descrito en el apartado 3.1.2.1. Se evaluó mediante el análisis de disoluciones estándar de LAS comercial a unas concentraciones de 20, 70 y 100 mg L⁻¹ de LAS totales (12,3 % LAS C-10, 32,1 % LAS C-11, 30,8 % LAS C-12 y 23,4 % LAS C-13), realizando seis medidas independientes de cada muestra, en el mismo día y manteniendo las mismas condiciones. Se obtuvieron valores, expresados como desviación estándar relativa (% RSD) entre 2,35 para el LAS C-11 y 8,92 para el LAS C-13 (Tabla 2.16).

Tabla 2.16. Repetitividad del proceso electroforético, % RSD (n=6)

Concentración (mg L ⁻¹)	LAS C-10 % RSD	LAS C-11 % RSD	LAS C-12 % RSD	LAS C-13 % RSD
20	5,83	4,26	4,50	8,92
70	5,19	4,19	4,06	8,07
100	3,32	2,35	2,82	4,07

La reproducibilidad se estudió durante tres semanas. Igualmente se utilizaron disoluciones patrones de LAS de 20, 70 y 100 ppm y se realizaron seis medidas independientes, comparándose el coeficiente de variación obtenido experimentalmente con el dado por la fórmula de Horwitz. En la *Tabla 2.17* se muestran los datos de reproducibilidad del proceso electroforético, que como se puede comprobar el % RSD obtenido es menor que el calculado según la fórmula de Horwitz para el LAS C-10 (excepto para 70 mg L⁻¹ de LAS totales), para el LAS C-11 y para el LAS C-12, pero no para el LAS C-13.

Tabla 2.17. % RSD según Horwitz y reproducibilidad de la determinación electroforética

Concentración	% RSD	LAS C-10	LAS C-11	LAS C-12	LAS C-13
20 mg L⁻¹	Horwitz	2,47	2,14	2,15	2,24
LAS totales	n=6	2,43	2,00	2,13	2,54
70 mg L⁻¹	Horwitz	2,05	1,77	1,78	1,86
LAS totales	n=6	2,33	1,75	1,76	2,50
100 mg L⁻¹	Horwitz	1,94	1,68	1,69	1,76
LAS totales	n=6	1,89	1,66	1,59	2,55

4.1.2.2. Límite de detección y límite de cuantificación, linealidad e intervalo dinámico

Las rectas de calibración para la determinación de LAS homólogos se construyeron mediante disoluciones acuosas de patrones de LAS. En la *Tabla 2.18* se muestran los LOD (mg L⁻¹), LOQ (mg L⁻¹), linealidad, desviación estándar de la pendiente e intervalo lineal para los cuatro homólogos de LAS estudiados.

Se aprecia una buena linealidad con coeficientes de regresión (r) que varían entre 0,9990 para el LAS C-12 y para el LAS C-13 y 0,9991 para el LAS C-10. Las desviaciones estándar relativa de las pendientes son, en todos los casos, menores al 2 %.

Los límites de detección variaron entre 0,11 mg L⁻¹ para el LAS C-10 y 0,48 mg L⁻¹ para el LAS C-12, los límites de cuantificación variaron entre 0,76 mg L⁻¹ para el LAS C-10 y 1,60 mg L⁻¹ para el LAS C-12.

Tabla 2.18. Límites de detección (LODs), límites de cuantificación (LOQs), coeficiente de regresión (r), desviaciones estándar relativas de las pendientes (%RSD_b) e intervalo lineal para los 4 LAS

LAS	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	r	RSD _b (%)	Linealidad (%)	Intervalo lineal (mg L ⁻¹)
LAS C-10	0,11	0,76	0,9992	1,47	98,53	0,76 – 12,3
LAS C-11	0,36	1,20	0,9995	1,00	99,00	1,20 – 32,1
LAS C-12	0,48	1,60	0,9990	1,57	98,45	1,60 – 30,8
LAS C-13	0,29	0,98	0,9990	1,60	98,40	0,98 – 23,4

4.2. Determinación de LAS totales

Para la determinación de LAS totales mediante CE-DAD se estudiaron los siguientes parámetros: pH del electrolito, concentración de tampón, voltaje de separación, tiempo de inyección y temperatura, monitarizándose el electroferograma a 225 nm, por ser la longitud de onda de absorbancia máxima de los sulfonatos de alquilbenceno lineales.

La validación del procedimiento electroforético se llevó a cabo mediante el estudio de repetitividad, reproducibilidad, LOD, LOQ, linealidad e intervalo dinámico. Para la optimización y validación se utilizaron disoluciones de patrones de LAS en agua. Se utilizó un capilar de sílice fundida de 75 µm de diámetro interno y de una longitud efectiva de 50 cm (longitud total 57 cm). Diariamente y antes de su uso, el capilar se lavó con NaOH 0,1M, agua y disolución tampón durante 5 minutos cada una de ellas. Entre medidas el capilar se acondicionó con NaOH 0,1 M (2 minutos), agua (3 minutos) y tampón de separación (5 minutos).

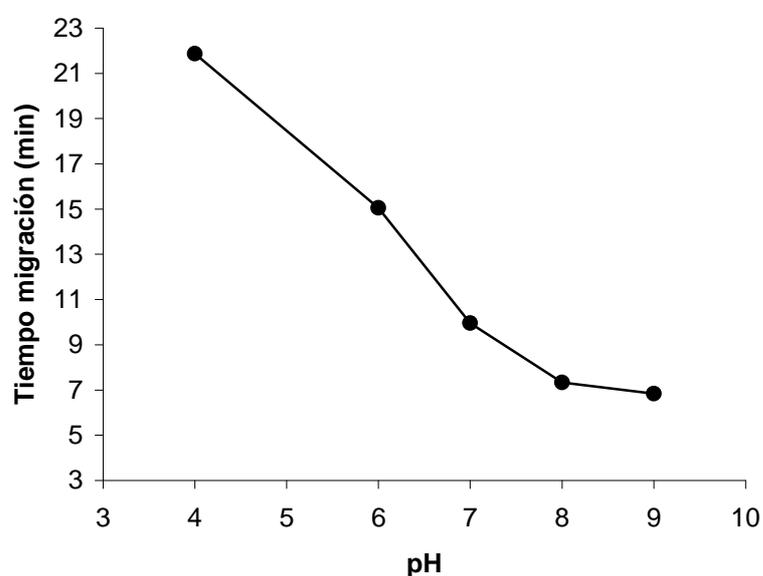
4.2.1. Optimización

La optimización se llevó a cabo con disoluciones acuosas de patrones de LAS. Se utilizó un capilar de sílice fundida de 75 μm de diámetro interno y de una longitud efectiva de 50 cm (longitud total 57 cm).

4.2.1.1. Optimización del pH del electrolito

Para llevar a cabo este estudio se ensayaron distintas disoluciones de tampón fosfato de pH comprendidos entre 4 y 9, fijándose la concentración de tampón en 10 mM, el voltaje de separación en 15 Kv, el tiempo de inyección en 5 s a 0,5 p.s.i. y la temperatura de separación a 25 °C en todas las experiencias. En la *Figura 2.18* se representa la variación en el tiempo de migración de los LAS totales en función del pH. Los mejores resultados se obtuvieron usando tampón fosfato a pH 9.

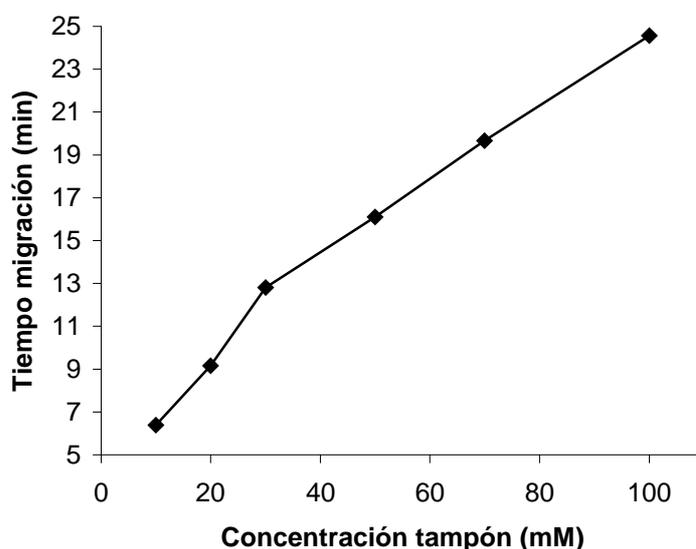
Figura 2.18. Tiempo de migración de LAS totales frente al pH del electrolito



4.2.1.2. Optimización de la concentración de tampón

El estudio de la fuerza iónica del electrolito se llevó a cabo con concentraciones que variaron de 10 a 100 mM de tampón fosfato de pH 9. El voltaje de separación se fijó en 15 Kv, la inyección se llevó a cabo a 0,5 p.s.i durante 5 segundos y el capilar se mantuvo a 25 °C. Con el aumento de la fuerza iónica del electrolito se observa un aumento en el tiempo de migración del pico correspondiente a LAS totales (*Figura 2.19*) además de un aumento en la corriente, por lo que la concentración óptima de tampón se fijó en 10 mM.

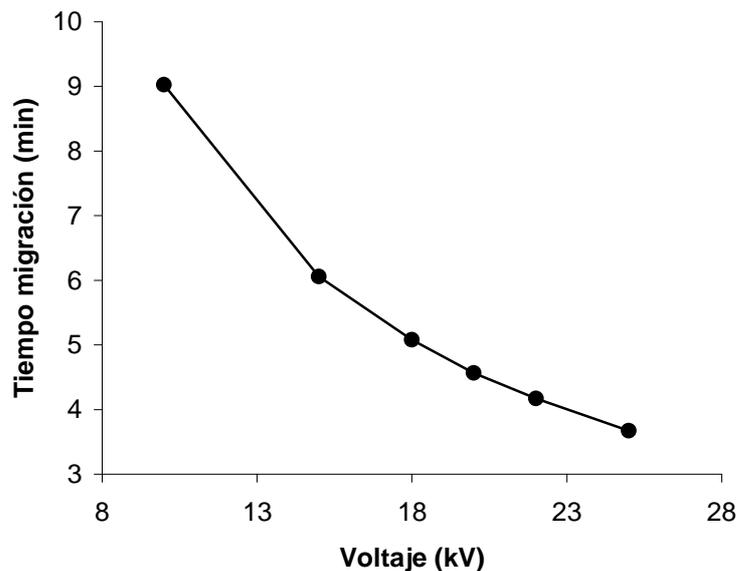
Figura 2.19. Tiempo de migración de LAS totales en función de la concentración de tampón



4.2.1.3. Optimización del voltaje de separación

Manteniendo las mismas condiciones de tiempo de inyección y temperatura descritas en apartados anteriores, y ajustando el pH a 9 y la concentración de tampón en 10 mM, se aplicaron distintos voltajes para conocer la influencia sobre el tiempo de migración de los LAS. Se observó que con el aumento de voltaje se consiguen menores tiempos de análisis pero también un aumento de la corriente eléctrica, eligiendo como óptimo un voltaje de 25 Kv, ya que a este voltaje se consigue el menor tiempo de análisis y las intensidades de corriente que se producen son bajas, evitando con ello posibles cortes de corriente (*Figura 2.20*).

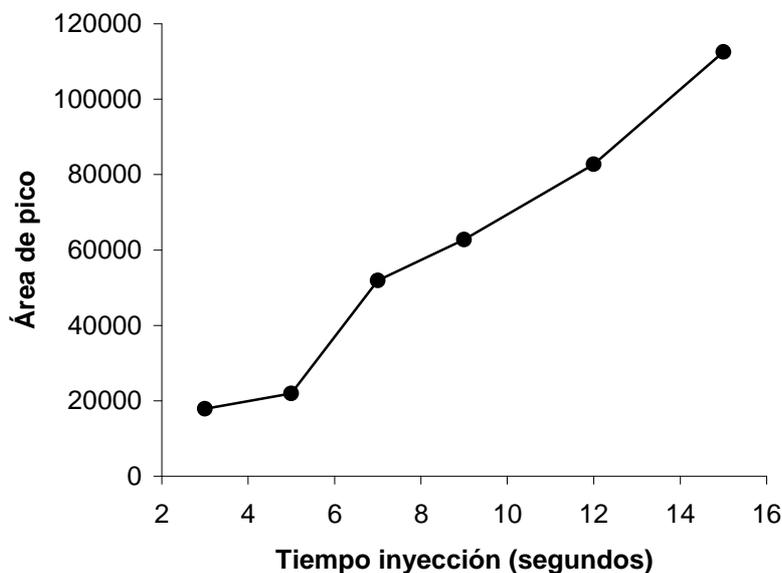
Figura 2.20. Tiempo de migración de LAS totales en función del voltaje aplicado



4.2.1.4. Optimización del tiempo de inyección

Al igual que para la determinación de LAS homólogos, se ha utilizado en todos los casos la inyección hidrodinámica por presión. Se ha optimizado el tiempo de inyección utilizando las condiciones químicas óptimas y fijando la temperatura del capilar en 25 °C. Se ensayaron diferentes tiempos entre 3 y 15 segundos y como se observa en la *Figura 2.21* el área de pico aumenta en función del tiempo de inyección, pero también lo hace la anchura de pico, por lo que se eligió 12 segundos como tiempo óptimo para la determinación de LAS totales.

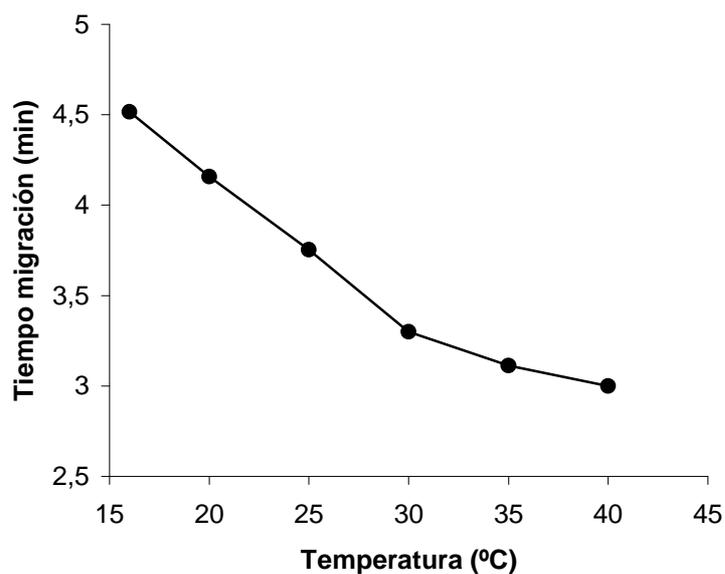
Figura 2.21. Área de pico de LAS totales en función del tiempo de inyección



4.2.1.5. Optimización de la temperatura del capilar

Para llevar a cabo el estudio del efecto de la temperatura en la migración de LAS se operó en las condiciones optimizadas previamente, ensayando temperaturas entre 15 y 40 °C. En la *Figura 2.22* se observa una disminución del tiempo de migración con el aumento de temperatura del capilar, produciéndose también un aumento en la corriente. Se eligió como temperatura óptima del capilar 30 °C, ya que a esta temperatura se consigue un tiempo de análisis bajo, no produciéndose altas intensidades de corriente que podrían provocar cortes de corrientes.

Figura 2.22. Tiempo migración LAS totales frente a la temperatura



En las condiciones óptimas establecidas que se resumen en la *Tabla 2.19*, se ha registrado un electroferograma de una disolución de patrones de LAS de 20 mg L⁻¹ (*Figura 2.23*) utilizando un capilar de sílice fundida. Se observa un solo pico para los sulfonatos de alquilbenceno lineales totales.

Figura 2.23. Electroferograma de un patrón de LAS totales de 20 mg L⁻¹

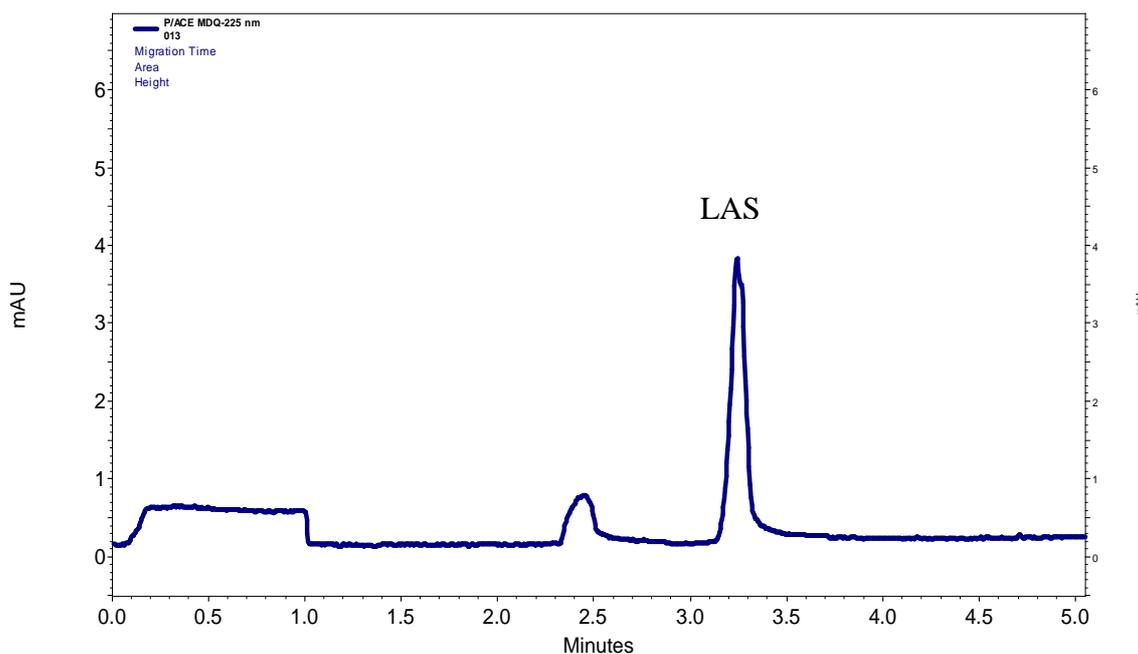


Tabla 2.19. Condiciones en las que se realizó el electroferograma de la figura 2.23

Tipo de capilar	Longitud efectiva: 50 cm D.I.: 75 μ m Relleno: Sílice fundida
Composición del tampón de separación	Tampón fosfato pH 9 10 mM
Temperatura del capilar	30 °C
Inyección	0,5 p.s.i, 12 segundos
Voltaje de separación	25 kV
Detección	UV-DAD (λ_{ex} =225nm)
Tiempo migración LAS (min)	3,28

4.2.2. Validación

4.2.2.1. Precisión

La precisión de la determinación de LAS totales mediante CE-DAD fue evaluada mediante el análisis de disoluciones estándar a unas concentraciones de 20, 70 y 100 mg L⁻¹ de LAS totales. Para el cálculo de la repetitividad se realizaron seis medidas independientes de cada muestra, en el mismo día y manteniendo las mismas condiciones. La repetitividad, expresada como desviación estándar relativa (% RSD), se muestra en la *Tabla 2.20*.

Tabla 2.20. Repetitividad del proceso electroforético

Concentración (mg L ⁻¹)	LAS totales % RSD (n=6)
20	2,55
70	1,83
100	1,63

La reproducibilidad fue estudiada durante tres semanas. Se utilizaron disoluciones patrones de LAS de 20, 70 y 100 ppm. Se realizaron seis medidas independientes comparándose el coeficiente de variación obtenido experimental con el dado por la fórmula de Horwitz.

En la *Tabla 2.21* se presentan los % RSD calculados según la fórmula de Horwitz para cada concentración de LAS totales y los obtenidos en el proceso electroforético. En todos los casos se cumple que el % RSD obtenido experimentalmente es inferior al calculado.

Tabla 2.21. % RSD según Horwitz y reproducibilidad de la determinación electroforética

Concentración		
LAS Totales	% RSD	
20 mg L ⁻¹	Horwitz	1,80
	n =6	1,78
70 mg L ⁻¹	Horwitz	1,49
	n=6	1,46
100 mg L ⁻¹	Horwitz	1,41
	n=6	1,38

4.2.2.2. Límite de detección y límite de cuantificación, linealidad e intervalo dinámico

Los LOD, LOQ, linealidad e intervalo dinámico se calcularon de igual forma que en el caso de la determinación de LAS homólogos. Se construyó la recta de calibrado mediante disoluciones de LAS comercial en agua. Los LOD (mg L⁻¹), LOQ (mg L⁻¹), linealidad, desviación estándar de la pendiente e intervalo lineal se presentan en la *Tabla 2.22*.

Tabla 2.22. Límites de detección (LODs), límites de cuantificación (LOQs), coeficiente de regresión (r), desviaciones estándar relativas de las pendientes (%RSD_b) e intervalo lineal para LAS totales

	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	r	RSD _b (%)	% linealidad	Intervalo lineal (mg L ⁻¹)
<i>CE-DAD</i>	0,20	0,66	0,9989	2,18	99,15	0,66 - 700

Como resumen de lo expuesto en los apartados anteriores, podemos concluir que, una vez optimizados y validados los métodos propuestos para la determinación de LAS homólogos y LAS totales tanto por HPLC como por CE, ambos métodos ofrecen los parámetros de calidad requeridos para la determinación de dichos compuestos. No obstante, los valores obtenidos de repetitividad y reproducibilidad son inferiores en el caso de la determinación mediante HPLC, siendo además los límites de detección y cuantificación superiores cuando la determinación se lleva a cabo mediante CE-DAD tanto en el caso de la determinación de LAS homólogos como en la determinación de LAS totales. Estos hechos, además de un menor tiempo de análisis, 5 minutos para la determinación de LAS homólogos mediante HPLC frente a los 19 que se necesitan cuando la determinación se lleva a cabo mediante electroforesis capilar y 2 minutos para la determinación de LAS totales frente a los 3,5 necesarios en CE, hace que optemos por la determinación de LAS tanto homólogos como totales mediante HPLC.

5. MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE SULFONATOS DE ALQUILBENCENO LINEALES EN LODOS DE EDARs

Los métodos descrito en la bibliografía para la extracción de LAS en lodos de depuradoras, emplean generalmente la extracción Soxhlet y la extracción con baño de ultrasonidos, lo que conlleva el empleo de altos tiempos de extracción y altos volúmenes de extractante, siendo además necesarias la purificación y preconcentración de las muestras mediante extracción en fase sólida.

En este trabajo hemos desarrollado nuevos procedimientos de extracción que han permitido reducir considerablemente tanto el tiempo de extracción empleado como el volumen de extractante utilizado.

Tanto la cantidad de lodo utilizado (0,5000 g) como el uso de metanol como extractante, se mantuvieron fijos en todas las experiencias realizadas. No fue necesario *clean-up* de las muestras y la determinación de LAS se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución. Posteriormente se llevó a cabo la validación de los métodos propuestos.

5.1. Optimización de los métodos de extracción

Para cada uno de los métodos de extracción propuestos se han optimizado los parámetros que influyen en la extracción con el fin de elegir las condiciones óptimas de cada uno de ellos. La optimización se realizó utilizando lodos secos y tamizados a través de un tamiz con una luz de malla de 1 mm, procedentes de la estación depuradora de aguas residuales de Copero de Sevilla.

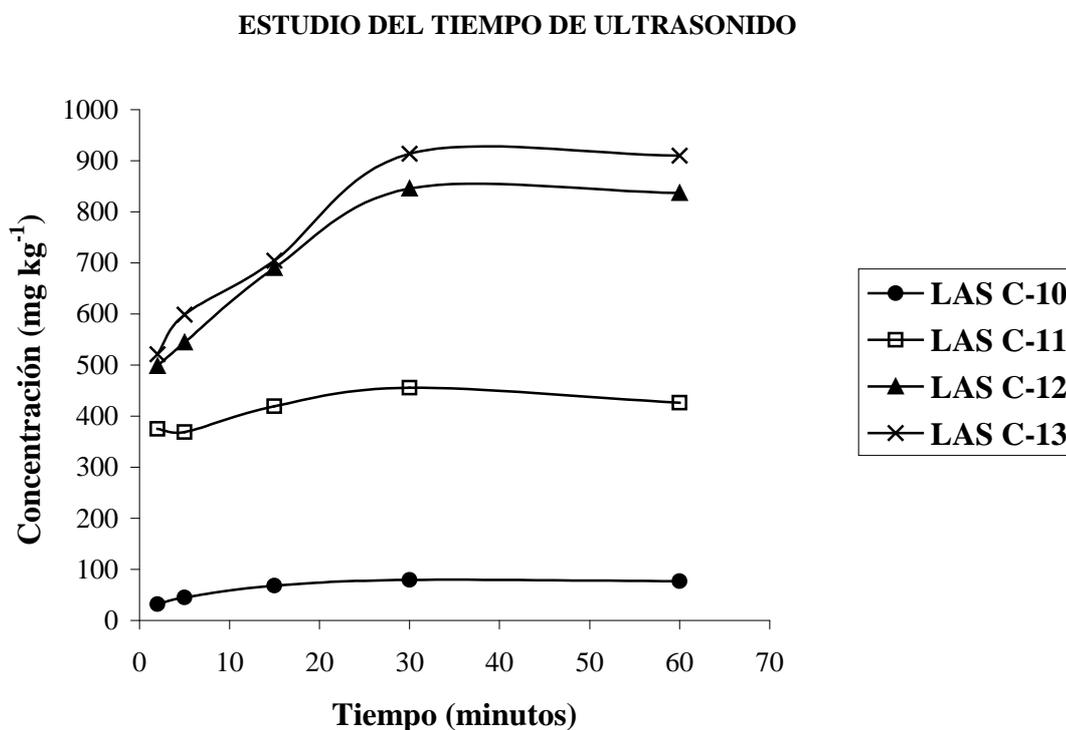
5.1.1. Extracción mediante baño de ultrasonidos y posterior centrifugación

Se optimizaron cuatro parámetros de extracción: tiempo en baño de ultrasonidos, volumen de extractante, tiempo de centrifugación y velocidad de centrifugación.

5.1.1.1. Tiempo en baño de ultrasonidos.

El primer parámetro que se estudió fue el tiempo de extracción en baño de ultrasonidos. Los tiempos empleados fueron entre 2 y 60 minutos. El volumen de extractante se fijó en 15 mL, el tiempo de centrifugación en 40 minutos y la velocidad de centrifugación en 6000 r.p.m. Como se observa en la *Figura 2.24*, los cuatro compuestos presentan extracciones máximas cuando se extraen a partir de 30 minutos.

Figura 2.24. Optimización del tiempo de extracción en baño de ultrasonidos (volumen=10 mL, $t_{centrifugación}= 40$ minutos, $V_{centrifugación}= 6000$ rpm)

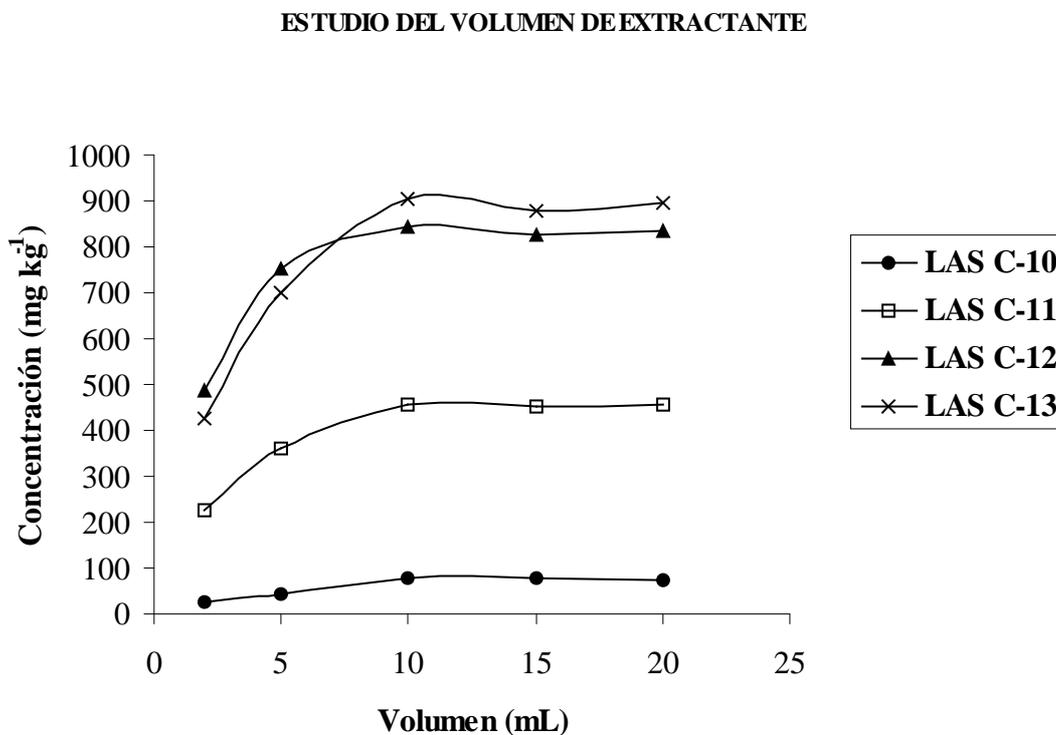


5.1.1.2. Volumen de extractante.

El segundo parámetro estudiado fue el volumen de disolvente necesario para la extracción. Los volúmenes que se emplearon variaron entre 2 y 20 mL. El tiempo de extracción con baño de ultrasonidos fue de 30 minutos, el tiempo de centrifugación de 40 minutos y la velocidad de 6000 r. p.m.

Como se puede observar en la *Figura 2.25* se consiguen las máximas extracciones de sulfonatos de alquilbenceno lineales en el lodo con volúmenes de metanol iguales o superiores a 10 mL.

Figura 2.25. Optimización del volumen de extractante ($t_{\text{ultrasonidos}}=30$ minutos, $t_{\text{centrifugación}}=40$ minutos, $V_{\text{centrifugación}}=6000$ rpm)

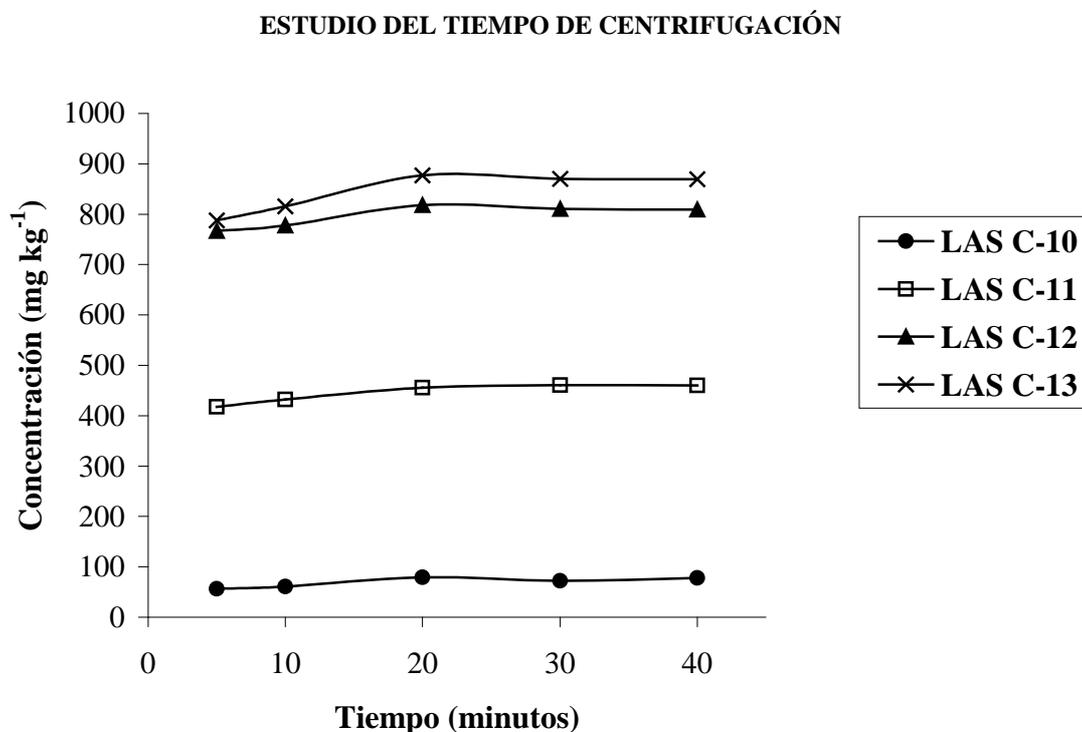


5.1.1.3. Tiempo de centrifugación.

El tercer parámetro que se estudió fue el tiempo de centrifugación. Se ensayaron tiempos entre 5 y 40 minutos y se mantuvieron fijos el tiempo de baño de ultrasonidos (30 min.), el volumen de metanol (10 mL) y la velocidad de centrifugación (6000 r.p.m.).

Los cuatro compuestos se extraen en su máxima concentración a partir de 20 minutos de centrifugación, como se observa en la *Figura 2.26*.

Figura 2.26. Optimización del tiempo de centrifugación ($t_{\text{ultrasonidos}}=30$ minutos, volumen= 10 mL, $v_{\text{centrifugación}}= 6000$ rpm)

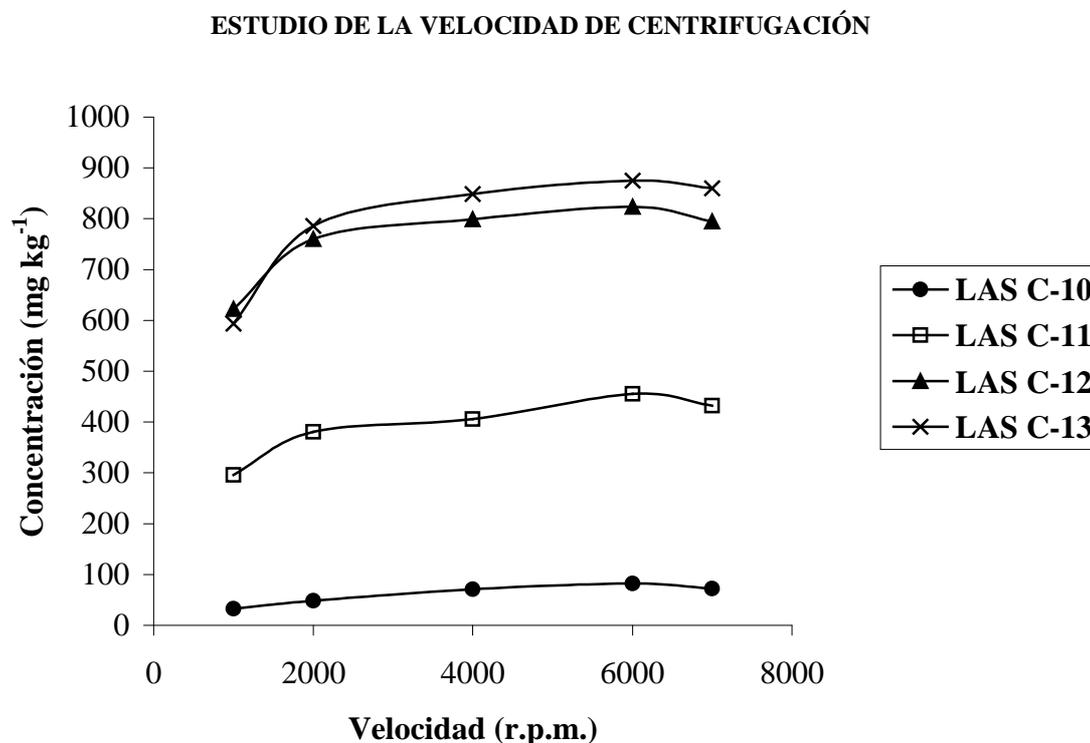


5.1.1.4. Velocidad de centrifugación.

El último parámetro que se estudió fue la velocidad de centrifugación. Para ello se seleccionaron velocidades entre 1000 y 7000 r.p.m. El tiempo en baño de ultrasonidos se fijó en 30 minutos, el volumen de extractante en 10 mL y el tiempo de centrifugación en 20 minutos.

En la *Figura 2.27* se observa que todos los sulfonatos de alquilbenceno lineales presentes en el lodo se extraen en concentraciones máximas a partir de una velocidad de centrifugación de 6000 r.p.m.

Figura 2.27. Optimización de la velocidad de centrifugación ($t_{\text{ultrasonidos}}= 30$ minutos, volumen= 10mL, $t_{\text{centrifugación}}= 20$ minutos)



Así pues, las condiciones óptimas que seleccionamos para la extracción de sulfonatos de alquilbenceno lineales mediante extracción con baño de ultrasonidos y posterior centrifugación fueron de 30 minutos en baño de ultrasonidos, 10 mL de extractante y 20 minutos de centrifugación a una velocidad de 6000 r.p.m.

5.1.2. Extracción mediante agitación magnética y posterior centrifugación

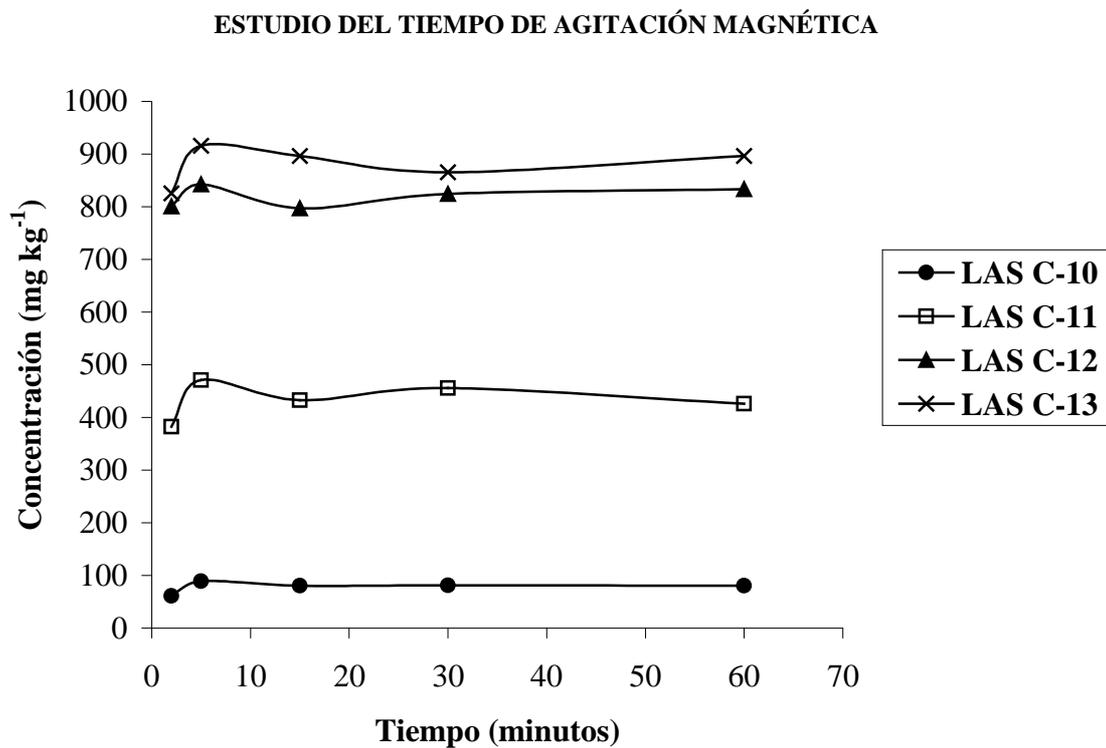
Se optimizaron cuatro parámetros de extracción: tiempo de agitación magnética, volumen de extractante, tiempo de centrifugación y velocidad de centrifugación.

5.1.2.1. Tiempo de agitación magnética.

El primer parámetro que se estudió fue el tiempo de extracción con agitación magnética. Se emplearon distintos tiempos entre 2 y 60 minutos, manteniendo el volumen de extractante en 15 mL, el tiempo de centrifugación en 40 minutos y la velocidad de centrifugación en 6000 r.p.m.

Los resultados obtenidos se presentan en la *Figura 2.28* y muestran que los cuatro compuestos presentan extracciones máximas a partir de los 5 minutos de agitación.

Figura 2.28. Optimización del tiempo de agitación magnética (volumen= 10 mL, $t_{centrifugación}$ =40 minutos, $v_{centrifugación}$ = 6000 rpm)

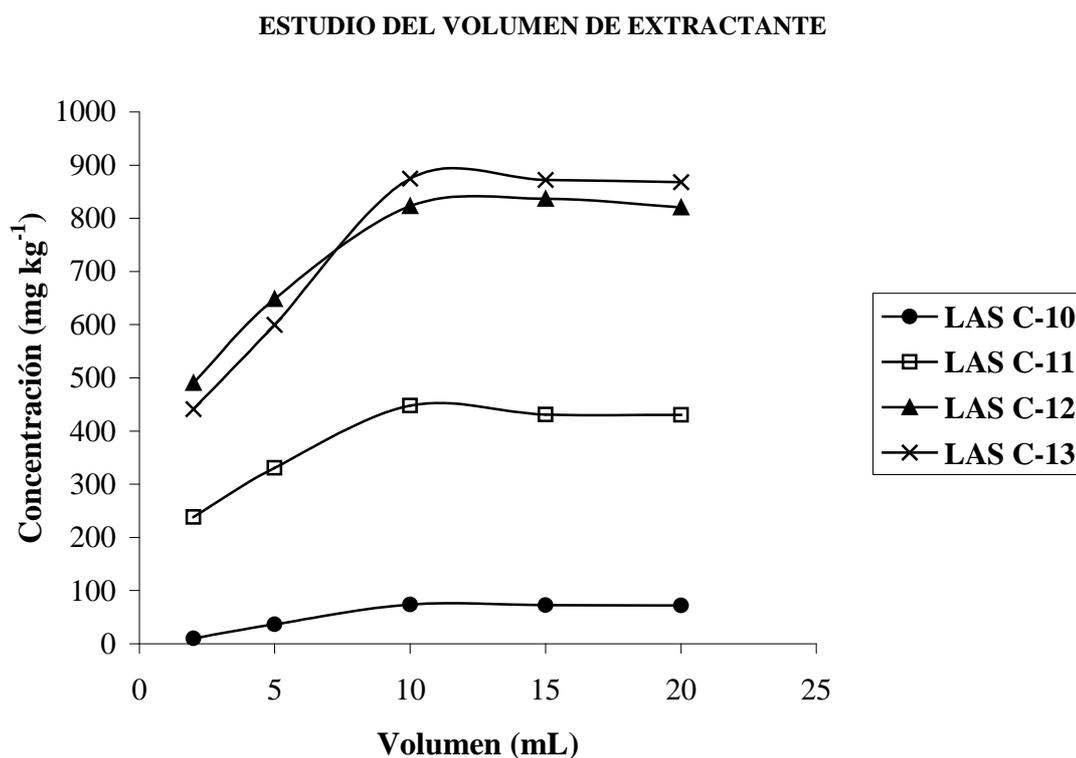


5.1.2.2. Volumen de extractante.

El segundo parámetro estudiado fue el volumen de extractante necesario. Los volúmenes que se emplearon fueron entre 2 y 20 mL de metanol. El tiempo de agitación magnética se fijó en 5 minutos, el tiempo de centrifugación de 40 minutos y la velocidad de 6000 r. p.m.

Los mejores resultados se consiguen a partir de un volumen de 10 mL. En la *Figura 2.29* se presenta la optimización del volumen de extractante.

Figura 2.29. Optimización del volumen de extractante ($t_{\text{agitación}} = 5$ minutos, $t_{\text{centrifugación}} = 40$ minutos $v_{\text{centrifugación}} = 6000$ rpm)

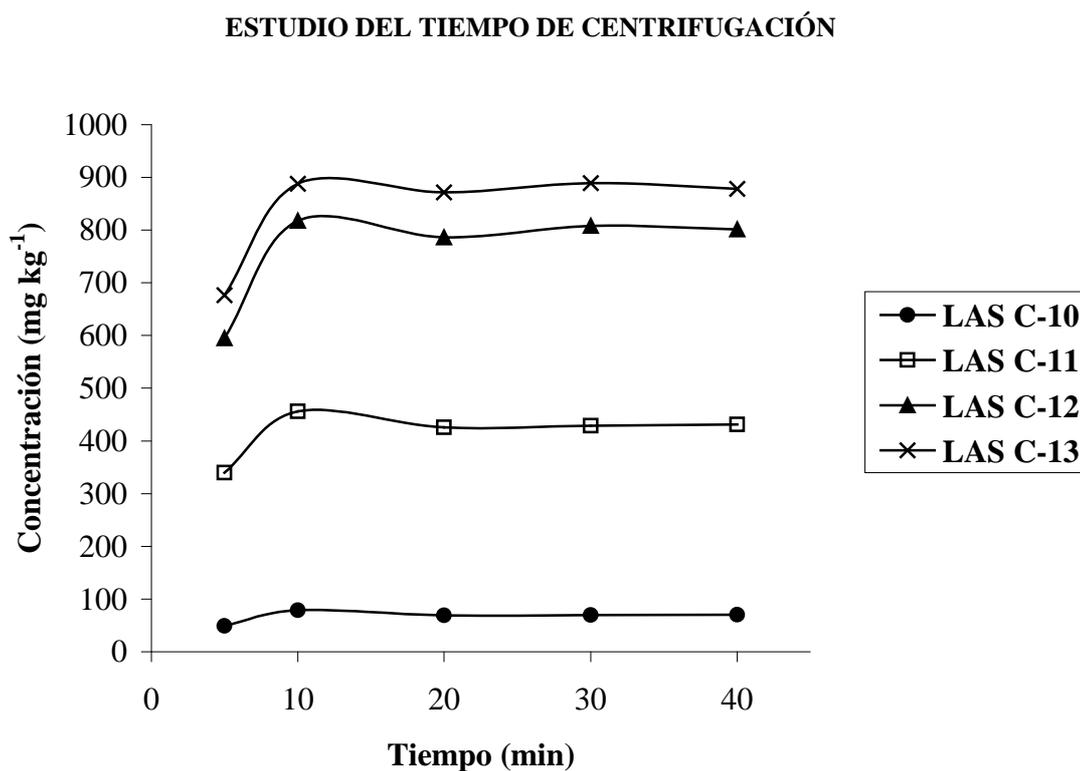


5.1.2.3. Tiempo de centrifugación.

El tercer parámetro que se estudió fue el tiempo de centrifugación. Se ensayaron distintos tiempos entre 5 y 40 minutos, manteniendo el tiempo de agitación magnética en 5 minutos, el volumen de metanol en 10 mL y se centrifugó a 6000 r.p.m.

En la *Figura 2.30* se observa como los cuatro compuestos presentan extracciones máximas a partir de un tiempo de centrifugación de 10 minutos.

Figura 2.30. Optimización del tiempo de centrifugación ($t_{\text{agitación}} = 5$ minutos, volumen = 10 mL, $v_{\text{centrifugación}} = 6000$ rpm)

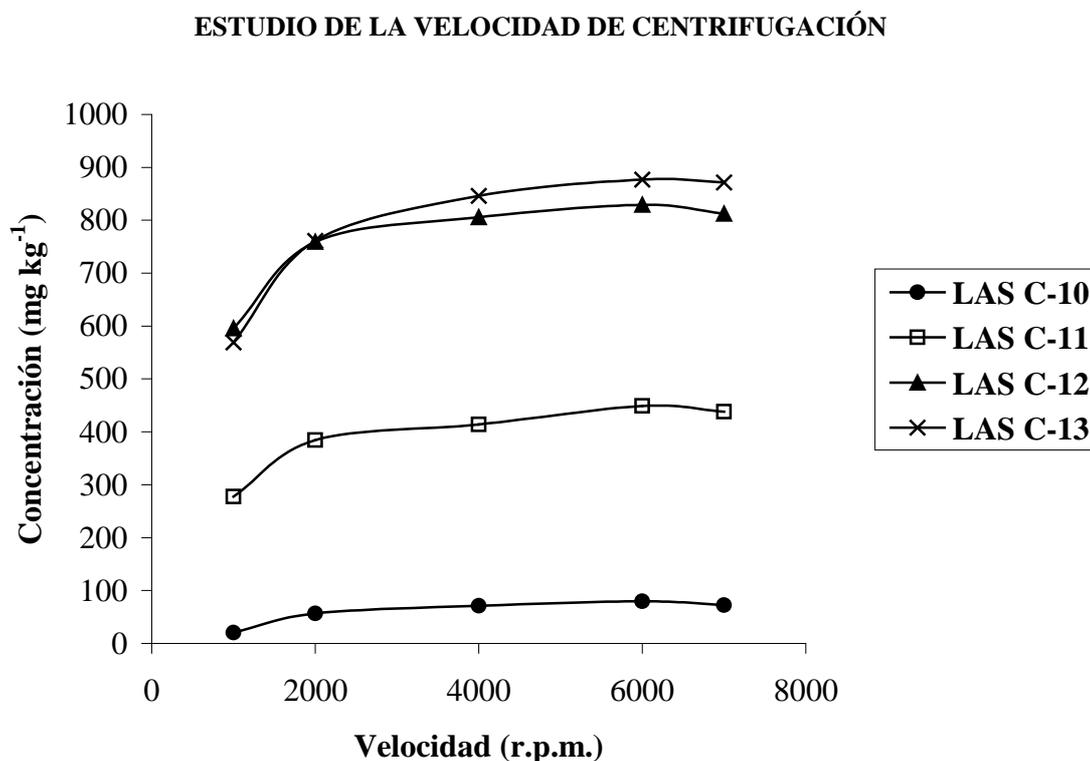


5.1.2.4. Velocidad de centrifugación.

Por último se estudió la influencia de la velocidad de centrifugación. Para ello se emplearon velocidades entre 1000 y 7000 r.p.m. El tiempo de agitación magnética fue de 5 minutos, el volumen de extractante de 10 mL y el tiempo de centrifugación de 10 minutos.

En la *Figura 2.31* se observa que todos los sulfonatos de alquibenceno lineales presentes se extraen en su máxima concentración cuando se centrifuga a una velocidad de 6000 r.p.m.

Figura 2.31. Optimización de la velocidad de centrifugación ($t_{\text{agitación}}= 5$ minutos, volumen= 10 mL, $t_{\text{centrifugación}}= 10$ minutos)



Las condiciones seleccionadas para la extracción de sulfonatos de alquibenceno lineales mediante extracción con agitación magnética y posterior centrifugación fueron de 5 minutos de agitación magnética, 10 mL de extractante y 10 minutos de centrifugación a una velocidad de 6000 r.p.m.

5.1.3. Extracción mediante sonda de ultrasonidos (USP)

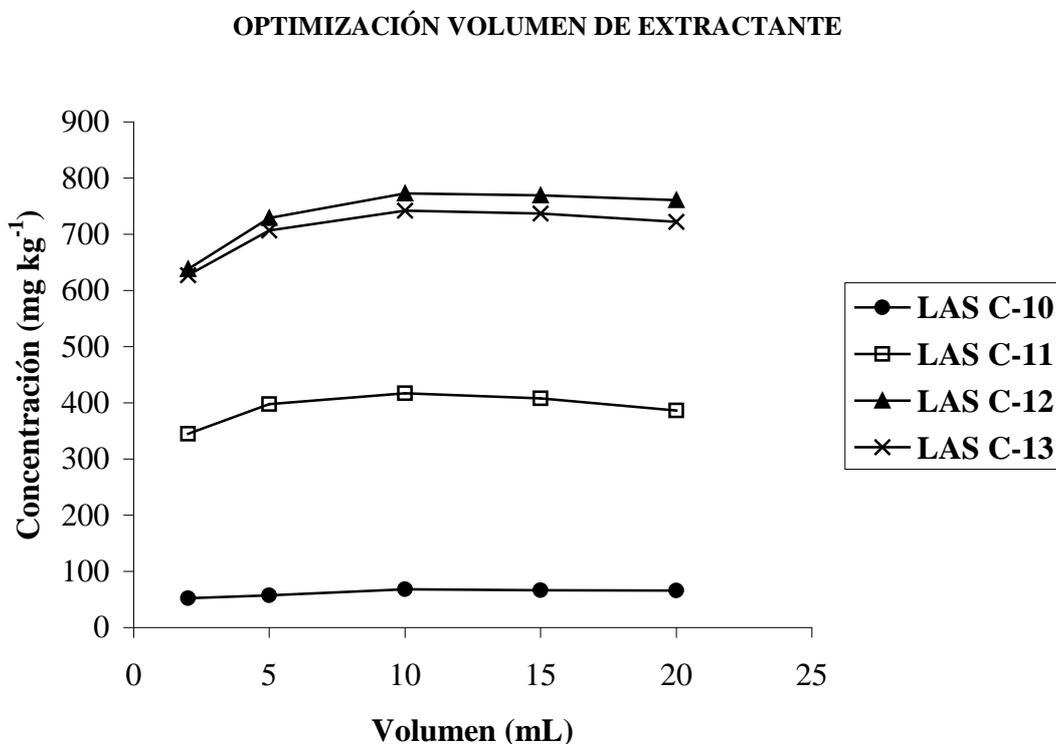
Se optimizaron tres parámetros de extracción: volumen de extractante, potencia de la sonda y tiempo de extracción.

5.1.3.1. Volumen de extractante.

El primer parámetro que se estudió fue el volumen de extractante. Los volúmenes que se utilizaron fueron entre 2 y 20 mL de metanol. El tiempo de extracción fue de 3 minutos y la potencia de la sonda de ultrasonidos fue fijada al 20% de su potencia máxima.

Todos los LAS presentan máxima extracción a partir de 10 mL de metanol. En la *Figura 2.32* se representa la optimización del volumen de extractante para la extracción con sonda de ultrasonidos.

Figura 2.32. Optimización del volumen de extractante (t= 3 minutos, P= 20%)

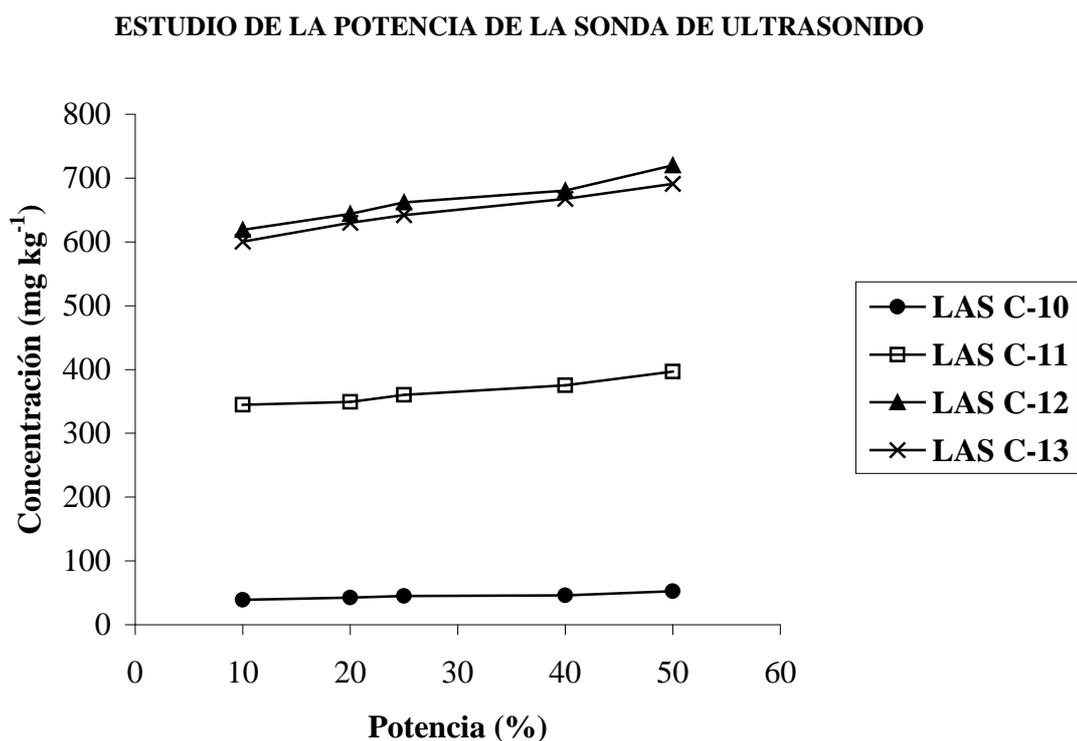


5.1.3.2. Potencia de la sonda de ultrasonidos.

Para estudiar la influencia de la potencia de la sonda, se aplicaron potencias entre el 10 y el 50% de la potencia máxima de la sonda. El tiempo de extracción fue de 3 minutos y el volumen de extractante de 10 mL.

Todos los LAS se extraen en su máxima concentración al 50% de la potencia máxima de la sonda, como se observa en la *Figura 2.33*, donde se representa la optimización de la potencia de extracción con sonda de ultrasonidos.

Figura 2.33. Optimización de la potencia de la sonda de ultrasonidos (volumen= 10 mL, t= 3 minutos)

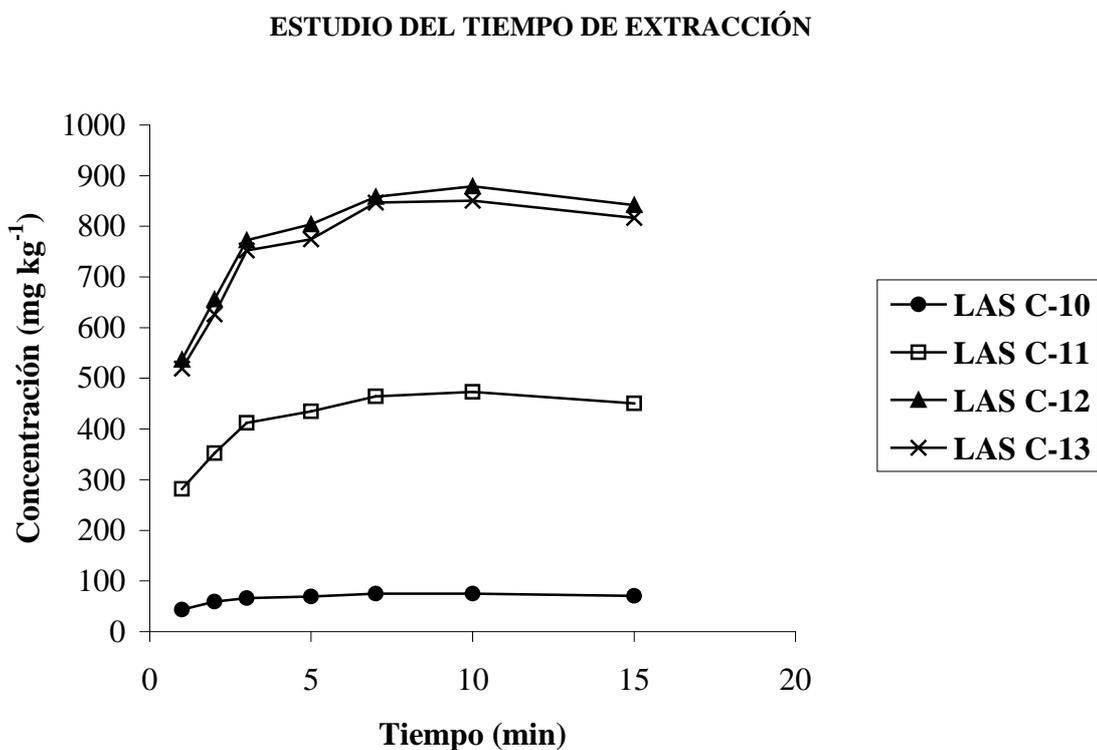


5.1.3.3. Tiempo de extracción.

El último parámetro estudiado fue el tiempo de extracción. Los tiempos empleados fueron entre 1 y 15 minutos. La potencia de la sonda se fijó en el 50% de su potencia máxima y el volumen de metanol en 10 mL.

En la *Figura 2.34* se observa que todos los LAS se extraen en su máxima concentración a partir de un tiempo de 7 minutos.

Figura 2.34. Optimización del tiempo de extracción (volumen= 10 mL, Potencia= 20%)



Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, las condiciones óptimas para la extracción de sulfonatos de alquilbenceno lineales de lodos de depuradoras, mediante sonda ultrasónica, fueron de 10 mL de extractante y 7 minutos de extracción a un 50% de la potencia máxima de la sonda.

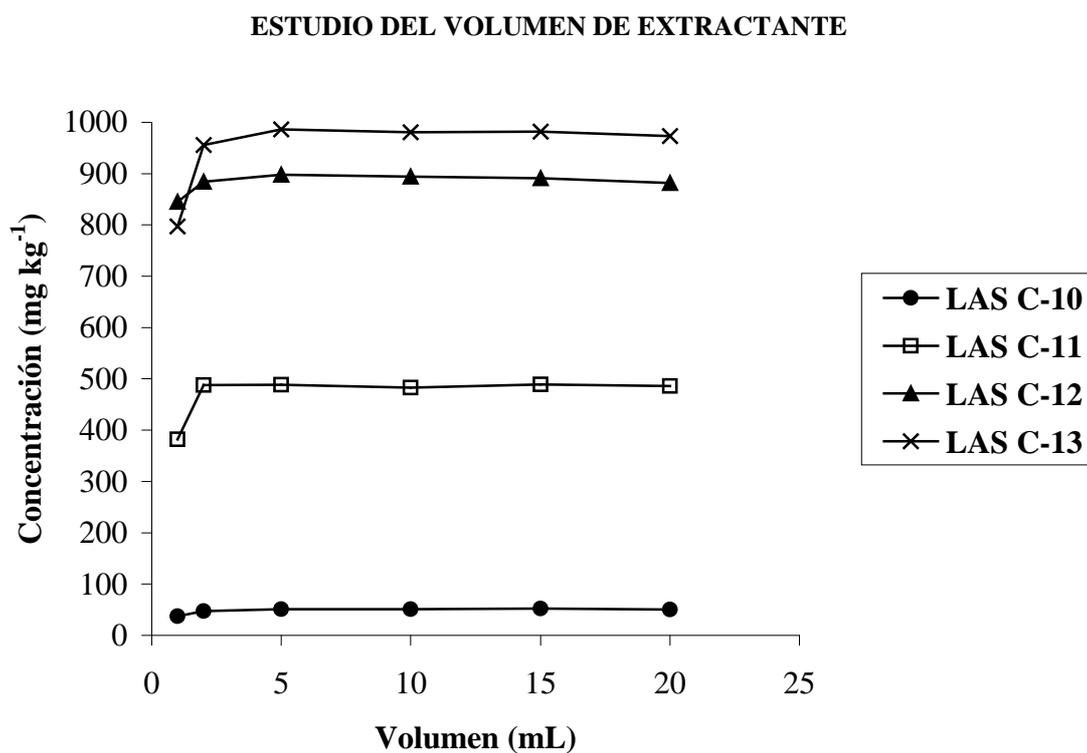
5.1.4. Extracción mediante energía microondas (MAE)

Se optimizaron tres parámetros de extracción: volumen de extractante, potencia de microondas y tiempo de extracción.

5.1.4.1. Volumen de extractante.

El primer parámetro estudiado fue el volumen de disolvente necesario para la extracción. Los volúmenes que se emplearon variaron entre 1 y 20 mL. El tiempo de extracción se fijó en 10 minutos y la potencia de extracción en 200 W. La extracción de los 4 homólogos de LAS es máxima a partir de 5 mL de metanol (*Figura 2.35*).

Figura 2.35. Optimización del volumen de extractante (P= 200 W, t= 10 minutos)

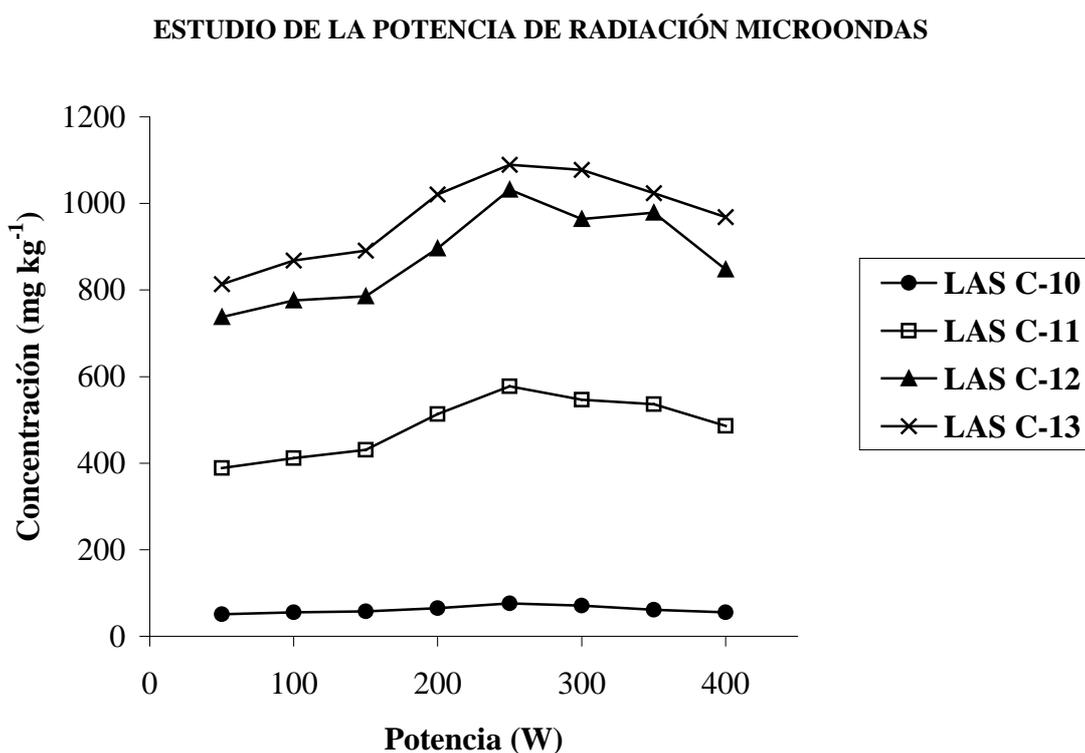


5.1.4.2. Potencia de radiación.

El segundo parámetro estudiado fue la potencia de la radiación microondas. Las muestras se extrajeron a potencias que van desde 50 a 400 W. El volumen de metanol se fijó en 5 mL y el tiempo de extracción en 10 minutos.

Como puede observarse en la *Figura 2.36*, los cuatro sulfonatos de alquilbenceno lineales estudiados presentan extracciones máximas cuando la potencia de la radiación microondas es de 250 W.

Figura 2.36. Optimización de la potencia de radiación microondas (volumen= 5 mL, t= 10 minutos)

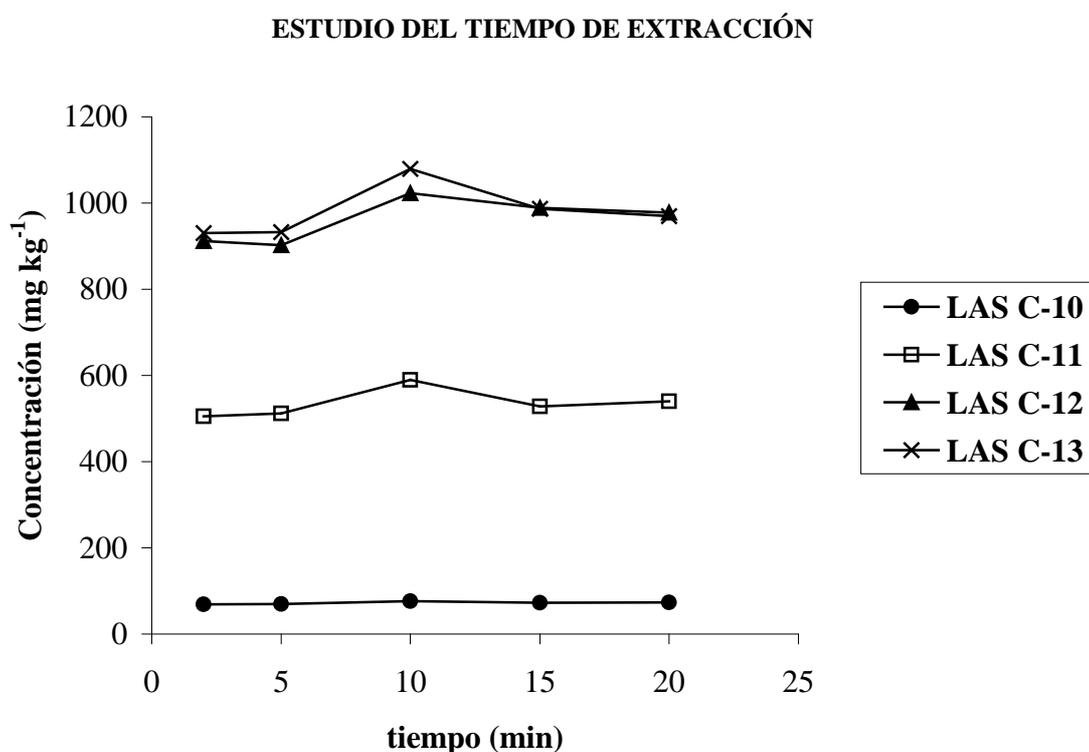


5.1.4.3. Tiempo de extracción

El último parámetro que se estudió fue el tiempo de extracción. Para ello se ensayaron tiempos entre 1 y 20 minutos. El volumen de extractante fue de 5 mL y la potencia de radiación de 250 W.

Los resultados obtenidos se presentan en la *Figura 2.37* y muestran que los cuatro compuestos presentan extracciones máximas a los 10 minutos.

Figura 2.37. Optimización del tiempo de extracción (volumen= 5 mL, P= 250 W)



Los resultados obtenidos para la extracción de sulfonatos de alquilbenceno lineales de lodos de depuradoras mediante energía microondas muestran que las condiciones óptimas son: 5 mL de extractante, 250 W de potencia y un tiempo de 10 minutos.

En las *Figuras 2.36 y 2.37* se observan pérdidas de sulfonatos de alquilbenceno lineales cuando se aumenta la potencia de la radiación o el tiempo de extracción, pueden relacionarse con una degradación térmica de estos compuestos debido a las elevadas temperaturas alcanzadas en el interior de los reactores donde se lleva a cabo la extracción^{32,86}.

La extracción de sulfonatos de alquilbenceno lineales de lodos de depuradoras de aguas residuales mediante energía microondas y su posterior determinación mediante HPLC-DAD-FL ha sido objeto de publicación en *Analytica Chimica Acta*¹²³.

5.2. Validación de las metodologías propuestas

Para llevar a cabo la validación de los métodos propuestos, se han estudiado la precisión, el efecto matriz, los límites de detección y cuantificación y la exactitud mediante ensayos de recuperación.

5.2.1. Validación de los métodos de extracción de LAS homólogos mediante HPLC-DAD-FL

5.2.1.1. Precisión

Para evaluar la precisión de los métodos propuestos se estudiaron la repetitividad y la reproducibilidad de los mismos. Se analizaron porciones de 0,5000 g de lodo seco, realizando seis replicados de cada muestra en el mismo día y manteniendo las mismas condiciones para el estudio de la repetitividad y analizando las muestras dos días a la semana durante tres semanas para el estudio de la reproducibilidad.

En el caso de la repetitividad los coeficientes de variación oscilaron entre 2,10 % para el LAS C-10 realizando la extracción mediante energía microondas y 5,42 % para el LAS C-10 y el LAS C-13 realizando la extracción mediante ultrasonidos y centrifugación y energía microondas respectivamente, cuando se usa el detector de fluorescencia, y entre 3,27 % y 6,48% para el LAS C-10 extrayendo mediante energía microondas y baño de

ultrasonidos con centrifugación respectivamente, cuando se usa el detector de ultravioleta.

Los resultados obtenidos para la reproducibilidad de los métodos se muestran en la *Tabla 2.23*. En ellos podemos ver que los coeficientes de variación fueron desde 3,03 % para el LAS C-10 y extracción mediante energía microondas, a 6,01 % para el LAS C-13 utilizando la extracción mediante agitación magnética y posterior centrifugación, cuando se utiliza la detección por fluorescencia, y desde 4,16 % a 6,78 % ambas para el LAS C-10 utilizando para la extracción energía microondas en el primer caso y baño de ultrasonidos con centrifugación en el segundo, cuando se utiliza la detección UV-DAD. Los datos obtenidos de repetitividad y reproducibilidad están de acuerdo a los obtenidos por otros autores^{61,62,67}.

Tabla 2.23. Repetitividad y reproducibilidad de los métodos propuestos para la determinación de LAS en lodos de depuradoras de aguas residuales

		LAS C-10		LAS C-11		LAS C-12		LAS C-13	
		Repetitividad % RSD (n=6)	Reproducibilidad % RSD (n=6)						
Método 1	FL	5,42	5,87	3,50	4,06	4,21	4,83	5,31	5,97
	UV- DAD	6,48	6,78	4,11	4,76	4,77	5,13	5,25	5,68
Método 2	FL	3,48	4,02	4,46	5,11	3,72	4,18	5,40	6,01
	UV- DAD	5,30	5,91	4,20	4,87	5,03	5,63	5,20	5,95
Método 3	FL	3,96	4,25	4,58	4,96	4,38	4,79	4,51	5,10
	UV- DAD	4,57	4,79	4,14	4,82	4,72	5,04	5,18	5,60
Método 4	FL	2,10	3,03	4,70	5,05	4,02	4,28	5,42	5,89
	UV- DAD	3,27	4,16	3,70	4,21	5,18	5,64	5,17	6,27

Método 1: Extracción con baño de ultrasonido y posterior centrifugación

Método 2: Extracción con agitación magnética y posterior centrifugación

Método 3: Extracción con sonda de ultrasonido

Método 4: Extracción con energía microondas

5.2.1.2. Estudio del efecto matriz

Debido a la complejidad de las muestras de lodos, se deben estudiar los posibles efectos de la matriz de las mismas sobre los métodos propuestos. El método más utilizado para evaluar el efecto de matriz de las muestras es el método de la adición estándar (SAM)^{124,125}.

Se realizó un calibrado por adición estándar, para ello se añadieron a porciones de 0,5000 g de lodo concentraciones crecientes de patrones de LAS en agua, comparándose las pendientes con las obtenidas mediante calibrado externo. El estudio estadístico se llevó a cabo mediante el cálculo matemático descrito por González y Herrador¹¹³. Se calculó el valor R como:

$$R = \frac{b_{SAM}}{b}$$

b_{SAM} : pendiente obtenida por adición estándar

b : pendiente obtenida por calibración externa

Se considera ausencia de efecto matriz cuando estadísticamente $b_{SAM} = b$ o $R = 1$. Para realizar dicha comparación estadística se calculó el valor t como:

$$t = \frac{|R - 1|}{u(R)}$$

donde:

$$u(R) = \left(\frac{u^2(b_{SAM})}{b^2} + \frac{b_{SAM}^2 u^2(b)}{b^4} \right)^{1/2}$$

de acuerdo con el protocolo LGC/VAM¹²⁰, podemos usar tanto el estadístico de Student como el factor de cobertura. Para el primer caso es necesario conocer el número de grados de libertad totales para comparar el valor de t con el tabulado, $t_{tab}(v,P)$ para los grados de libertad y probabilidad apropiados. Alternativamente, se puede usar un factor de cobertura k para la comparación, siendo el valor más usado el $k = 2$ para un nivel de confianza del 95 %, por lo que:

- si $t \leq k$, la recuperación no es significativamente diferente de 1, y por ello se considera que no hay efecto matriz.
- si $t > k$, R difiere de 1, considerándose que existe un efecto de la matriz de la muestra.

Para los cuatro compuestos estudiados el valor de k fue inferior a 2, tanto para la detección con fluorescencia como para la detección UV-DAD, por lo que se consideró que la matriz de las muestras no interfieren en el análisis, pudiéndose llevar a cabo la determinación de LAS en lodos mediante calibración externa.

Tabla 2.24. Comparación estadística de las pendientes obtenidas por calibrado externo y por adición estándar

		LAS C-10		LAS C-11		LAS C-12		LAS C-13	
		FL	UV	FL	UV	FL	UV	FL	UV
Método 1	b_{SAM}	34,87	39,59	32,86	35,06	33,77	33,62	36,19	36,85
	b	35,84	40,81	34,02	36,11	33,74	35,14	36,91	38,93
	u(r)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,04	0,02	0,05
	t	1,05	1,20	1,18	1,01	0,02	1,05	0,87	1,09
Método 2	b_{SAM}	36,20	40,78	33,20	35,29	33,78	33,62	34,61	36,62
	b	35,84	40,81	34,02	36,11	33,74	35,14	36,91	38,93
	u(r)	0,02	0,01	0,02	0,02	0,05	0,04	0,06	0,05
	t	0,54	0,05	1,09	1,08	0,02	1,05	1,06	1,42
Método 3	b_{SAM}	36,37	39,90	34,16	36,79	34,45	34,79	35,57	38,10
	b	35,84	40,81	34,02	36,11	33,74	35,14	36,91	38,93
	u(r)	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04
	t	0,82	1,14	0,14	0,83	1,09	0,32	1,34	0,51
Método 4	b_{SAM}	35,01	40,27	33,53	35,24	32,67	33,94	36,23	37,16
	b	35,84	40,81	34,02	36,11	33,74	35,14	36,91	38,93
	u(r)	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,02	0,04
	t	1,23	0,90	0,93	1,07	1,00	0,97	0,82	1,09

Método 1: Extracción con baño de ultrasonidos y posterior centrifugación

Método 2: Extracción con agitación magnética y posterior centrifugación

Método 3: Extracción con sonda de ultrasonidos

Método 4: Extracción con energía microondas

5.2.1.3. Límite de detección y límite de cuantificación, linealidad e intervalo dinámico

Teniendo en cuenta que la determinación de LAS homólogos se ha llevado a cabo mediante HPLC-DAD-FL y que no hay efecto de la matriz de las muestras pudiendo llevarse a cabo la cuantificación de LAS homólogos mediante calibración externa, según lo descrito en el apartado 3.1.2.2. los LOD, LOQ, linealidad e intervalo dinámico son los que se muestran en la *Tabla 2.9*. Los límites de detección y cuantificación expresados en mg kg⁻¹ de los LAS homólogos para los distintos métodos de extracción estudiados se muestran en la *Tabla 2.25*.

Tabla 2.25. Límites de detección (LODs) y límites de cuantificación (LOQs) de los métodos de extracción estudiados

LAS		Método 1		Método 2		Método 3		Método 4	
		LOD (mg kg ⁻¹)	LOQ (mg kg ⁻¹)	LOD (mg kg ⁻¹)	LOQ (mg kg ⁻¹)	LOD (mg kg ⁻¹)	LOQ (mg kg ⁻¹)	LOD (mg kg ⁻¹)	LOQ (mg kg ⁻¹)
C-10	FL	0,82	2,78	0,82	2,78	0,82	2,78	0,33	1,11
	UV	0,63	2,11	0,63	2,11	0,63	2,11	0,25	0,85
C-11	FL	2,65	6,62	2,65	6,62	2,65	6,62	1,06	3,53
	UV	3,17	10,6	3,17	10,6	3,17	10,6	1,27	4,23
C-12	FL	4,58	15,2	4,58	15,2	4,58	15,2	1,83	6,09
	UV	6,25	20,8	6,25	20,8	6,25	20,8	2,50	4,33
C-13	FL	2,05	6,85	2,05	6,85	2,05	6,85	0,82	2,74
	UV	3,30	11,0	3,30	11,0	3,30	11,0	1,32	4,40

Método 1: Extracción con baño de ultrasonidos y posterior centrifugación

Método 2: Extracción con agitación magnética y posterior centrifugación

Método 3: Extracción con sonda de ultrasonidos

Método 4: Extracción con energía microondas

5.2.1.4. Exactitud. Estudios de recuperación

La exactitud de un método analítico es un parámetro que indica la proximidad de los resultados obtenidos por este método a un valor considerado como real. Existen varios procedimientos para determinar la exactitud de una metodología analítica:

- Aplicación del procedimiento analítico a materiales de referencia certificados (CRM) comparando el valor medido con el valor considerado como real.

- Comparación de los resultados obtenidos por la metodología propuesta con aquellos obtenidos mediante un método normalizado.
- Ensayos de recuperación de cantidades conocidas de analito, mediante dopaje de las muestras. La media de las réplicas indica cuánto de exacto es el método.

Para validar la exactitud de los métodos propuestos se optó, ante la ausencia de CRM y métodos normalizados de análisis, por llevar a cabo un ensayo de recuperación, calculándose la recuperación para cada compuesto estudiado mediante la expresión:

$$\% R = \frac{C_{medida} - C_{blanco}}{C_{dopaje}} \times 100$$

R: Recuperación expresada como %

C_{medida} : Concentración medida en la muestra dopada

C_{blanco} : Concentración de LAS en la muestra tomada como blanco

C_{dopaje} : Concentración adicionada a la muestra

Para llevar a cabo los estudios de recuperación se doparon dos porciones de lodo de 20 g cada una. A una de ellas se le añadió 40 mL de una disolución de LAS comercial de 1000 mg L⁻¹ y a otra se le añadieron 80 mL de la misma disolución y se mantuvieron ambas muestras en agitación y bajo atmósfera de nitrógeno, para prevenir la degradación aeróbica, durante 24 horas. Posteriormente las muestras fueron secadas mediante liofilización de las mismas. Se consiguieron así muestras de lodos dopadas a dos concentraciones distintas, 2000 mg kg⁻¹ y 4000 mg kg⁻¹ de LAS totales respectivamente. Para evaluar la presencia original de LAS en el lodo, se tomó una muestra que no se dopó. Se analizaron cada una de las muestras por triplicado, usando cada uno de los métodos propuestos.

Las recuperaciones obtenidas con los distintos métodos de eBHxtracción y determinación mediante HPLC-DAD-FL se presentan en la *Tabla 2.26*. Las recuperaciones utilizando el detector de fluorescencia variaron entre 83,63 % para el LAS C-13 y 102,01 % para el LAS C-11 cuando se doparon los lodos a una concentración de 2000 mg kg⁻¹ de LAS totales y entre 82,31 % para el LAS C-12 y 94,94 % para el LAS C-11 para lodos dopados a 4000 mg kg⁻¹ de LAS totales. Cuando se llevó a cabo la detección con ultravioleta las recuperaciones variaron entre 80,46 % para el LAS C-13 y 104,3 % para el LAS C-11

para un lodo dopado a 2000 mg kg⁻¹ y entre 80,99 % para el LAS C-13 y 89,91 % para el LAS C-10 en un lodo dopado a 4000 mg kg⁻¹. Estos valores obtenidos con los distintos métodos de extracción propuestos están en concordancia con los obtenidos por otros autores^{55,61,62,77}.

Tabla 2.26. Recuperaciones de LAS en lodos de EDARs

Dopaje LAS totales			Método 1		Método 2		Método 3		Método 4	
			% R	% RSD						
LAS C-10	2000 mg kg⁻¹	FL	93,69	2,05	93,65	2,01	94,61	1,72	94,25	1,54
		UV	82,69	1,96	80,73	1,89	84,49	1,81	89,28	1,77
	4000 mg kg⁻¹	FL	85,37	1,76	87,80	1,23	88,02	1,38	90,49	1,07
		UV	83,93	2,60	84,31	2,42	87,28	2,39	89,91	2,54
LAS C-11	2000 mg kg⁻¹	FL	92,92	3,01	93,07	3,13	95,84	2,86	102,01	2,91
		UV	89,19	3,03	104,3	2,91	91,08	2,87	93,17	2,89
	4000 mg kg⁻¹	FL	83,36	1,98	89,15	1,76	90,91	1,45	94,94	1,30
		UV	83,03	2,00	84,37	1,81	86,02	1,33	84,96	1,39
LAS C-12	2000 mg kg⁻¹	FL	90,07	2,34	93,09	2,02	96,96	2,11	99,94	2,22
		UV	87,94	2,76	89,76	2,80	91,34	2,59	94,00	2,52
	4000 mg kg⁻¹	FL	83,02	1,99	82,31	1,76	84,05	1,77	84,68	1,67
		UV	82,42	2,07	81,92	1,71	83,20	1,68	84,84	1,64
LAS C-13	2000 mg kg⁻¹	FL	83,63	2,45	85,25	2,61	92,65	2,31	98,46	2,57
		UV	80,46	3,11	83,49	2,89	85,51	3,03	86,75	3,06
	4000 mg kg⁻¹	FL	85,58	2,78	87,32	2,41	89,02	2,12	89,51	2,02
		UV	82,03	2,11	80,99	2,08	84,02	1,97	83,24	1,61

Método 1: Extracción con baño de ultrasonidos y posterior centrifugación

Método 2: Extracción con agitación magnética y posterior centrifugación

Método 3: Extracción con sonda de ultrasonidos

Método 4: Extracción con energía microondas

Una vez optimizados y validados los métodos de extracción propuestos para la determinación de LAS homólogos en lodos de depuradoras de aguas residuales mediante HPLC-DAD-FL, podemos concluir que los cuatro métodos propuestos ofrecen parámetros de calidad adecuados para la determinación de dichos compuestos.

Los valores obtenidos de repetitividad y reproducibilidad son similares para todos los métodos estudiados, sin embargo, cuando se utiliza la extracción mediante energía microondas se consigue la detección de menores cantidades de LAS que utilizando cualquiera de los otros tres métodos de extracción propuestos. Las recuperaciones obtenidas, a dos niveles distintos de dopaje de las muestras de lodos, son similares en los métodos estudiados, siendo en todos los casos superiores al 80 %.

Con respecto al volumen de extractante y tiempo necesario para llevar a cabo la extracción de los LAS del lodo, se puede observar en la *Tabla 2.27* que las extracciones mediante baño de ultrasonidos, agitación magnética y sonda de ultrasonidos necesitan 10 mL de extractante, mientras la extracción mediante energía microondas sólo necesita 5 mL. La extracción con sonda de ultrasonidos necesita 7 minutos frente a los 10, 15 y 50 que necesitan la extracción con energía microondas, la extracción con agitación magnética y centrifugación y la extracción con baño de ultrasonidos y centrifugación respectivamente.

Tabla 2.27. Condiciones óptimas de los métodos de extracción propuestos

Métodos/ Condiciones	Ultrasonidos y centrifugación	Agitación magnética y centrifugación	Sonda de ultrasonidos	Energía microondas
Tiempo de extracción (min)	50	15	7	10
Volumen de extractante (mL)	10	10	10	5

De todo ello se concluye que utilizando la extracción mediante energía microondas se consiguen menores límites de detección y cuantificación y el volumen de extractante necesario es la mitad que en los otros métodos. En la extracción mediante sonda de ultrasonidos el tiempo necesario es de 7 minutos frente a los 10 que se necesitan con microondas, pero hay que tener en cuenta que en la extracción con microondas se pueden

llevar a cabo 6 muestras simultáneamente, por lo que el método elegido para la extracción de LAS en lodos de aguas residuales, es la extracción mediante energía microondas.

5.2.2. Validación de la extracción y determinación de LAS totales mediante energía microondas y HPLC-FL

Teniendo en cuenta lo descrito en el apartado anterior, la extracción de LAS totales en lodos de EDARs para su posterior determinación mediante HPLC-FL se llevó a cabo mediante energía microondas.

5.2.2.1. Precisión

La precisión del método se llevó a cabo mediante estudios de repetitividad y reproducibilidad, analizándose porciones de 0,5000 g de lodo seco. En el estudio de la repetitividad, se realizaron seis replicados de cada muestra en el mismo día y manteniendo las mismas condiciones. Para el estudio de la reproducibilidad se analizaron las muestras dos días a la semana durante tres semanas. Los resultados obtenidos se muestran en la *Tabla 2.28*.

Tabla 2.28. Repetitividad y reproducibilidad

AS Totales	HPLC-FL % RSD (n=6)
Repetitividad (lodo compostado, aproximadamente 2500 mg kg ⁻¹)	3,02
Reproducibilidad (lodo compostado, aproximadamente 2500 mg kg ⁻¹)	3,87

5.2.2.2. Estudio del efecto matriz

Al igual que en la determinación de LAS homólogos, es necesario el estudio del efecto de la matriz del lodo en la determinación de LAS totales.

Se realizó un calibrado por adición estándar, para ello se añadieron a porciones de 0,5000 g de lodo concentraciones crecientes de patrones de LAS en agua, comparándose las pendientes de la misma forma que se describió en el *apartado 5.2.1.2*. con las obtenidas

mediante calibrado externo. Para la determinación de LAS totales mediante HPLC-FL el valor calculado de t fue inferior a 2, por lo que se considera que la matriz de las muestras no interfiere en el análisis (Tabla 2.29).

Tabla 2.29. Comparación estadística de las pendientes obtenidas por calibrado externo y por adición estándar

	HPLC-FL
b_{SAM}	20,54
b	20,94
$u(r)$	0,03
t	0,69

5.2.2.3. Límite de detección y límite de cuantificación, linealidad e intervalo dinámico

Debido a la ausencia de efecto matriz, la determinación de LAS totales mediante HPLC-FL se puede llevar a cabo utilizando calibración externa, por lo que los LOD, LOQ, linealidad e intervalo dinámico son los que se muestran en la Tabla 2.13 del apartado 3.2.2.2. El límite de detección (expresado en $mg\ kg^{-1}$) es de $3,03\ mg\ kg^{-1}$ y el límite de cuantificación $10,1\ mg\ kg^{-1}$.

5.2.2.4. Exactitud. Estudios de recuperación

El estudio de la exactitud se llevó a cabo, ante la ausencia de material de referencia, mediante estudios de recuperación. Se utilizaron muestras de lodos dopadas a unas concentraciones de $2000\ mg\ kg^{-1}$ y $4000\ mg\ kg^{-1}$ de LAS totales y se analizaron cada una de las muestras por triplicado.

Las recuperaciones obtenidas fueron de $89,38\ \%$ para el lodo dopado a $2000\ mg\ kg^{-1}$ y de $87,78\ \%$ para el lodo dopado a $4000\ mg\ kg^{-1}$ de LAS totales, con unas desviaciones estándar relativas de $2,31\ \%$ y $2,00\ \%$ respectivamente.

5.2.3. Validación de la extracción y determinación de LAS homólogos mediante energía microondas y CE-DAD

Como se ha comentado anteriormente la extracción mediante energía microondas es la técnica que aporta más ventajas con respecto a los otros métodos de estudiados, por lo que solamente se eligió esta técnica de extracción para la validación de la determinación de LAS homólogos mediante CE-DAD. Se estudió la precisión, el efecto matriz, los límites de detección y cuantificación, linealidad, intervalo lineal y exactitud.

5.2.3.1. Precisión

La repetitividad y reproducibilidad se estudiaron de forma análoga a la descrita en el apartado 5.2.1.1. Para la repetitividad se obtuvieron coeficientes de variación entre 4,21 % para el LAS C-12 y 6,26 % para el LAS C-10 (Tabla 2.30). Estos valores son comparables a los obtenidos por otros autores¹⁰³, aunque algo superiores a los obtenidos cuando la determinación se llevó a cabo mediante HPLC-DAD (Tabla 2.23).

En el caso de la reproducibilidad los coeficientes de variación fueron desde 5,52 % para el LAS C-11 a 6,55 % para el LAS C-10 (Tabla 2.30), siendo estos valores ligeramente superiores a los obtenidos mediante HPLC-DAD.(Tabla 2.23).

Tabla 2.30. Repetitividad y reproducibilidad

	LAS C-10	LAS C-11	LAS C-12	LAS C-13
Repetitividad				
% RSD (n=6)	6,26	4,73	4,21	5,45
Reproducibilidad				
% RSD (n=6)	6,55	5,52	5,71	6,40

5.2.3.2. Estudio del efecto matriz

Se llevó a cabo un estudio análogo al descrito en el apartado 5.2.1.2. y se comprueba en este caso que para los cuatro compuestos estudiados el valor de t fue superior a 2 (Tabla 2.31), por lo que se consideró que había un efecto de la matriz de las muestras. Este efecto obliga a utilizar una calibración por adición estándar para la cuantificación de LAS homólogos en lodos de depuradoras de aguas residuales mediante CE-DAD.

Tabla 2.31. Comparación estadística de las pendientes obtenidas por calibrado externo y por adición estándar

	LAS C-10	LAS C-11	LAS C-12	LAS C-13
b_{SAM}	1758	1912	1997	2207
b	1123	1297	1180	1097
$u(r)$	0,06	0,07	0,08	0,08
t	7,85	7,10	7,25	11,9

5.2.3.3. Límite de detección y límite de cuantificación, linealidad e intervalo dinámico

Utilizando el método de la adición estándar debido al efecto de la matriz de las muestras de lodo, se prepararon rectas de calibración añadiendo a muestras de 0,5000 g de lodo cantidades crecientes de patrones de LAS en agua.

En la Tabla 2.32 se muestran los LOD (mg L^{-1}), LOQ (mg L^{-1}), linealidad, desviación estándar de la pendiente e intervalo lineal para los homólogos de LAS estudiados. Se aprecia una buena linealidad con coeficientes de regresión (r) que varían entre 0,9992 para el LAS C-10 y 0,9985 para el LAS C-12. La desviación estándar relativa de las pendientes son, en todos los casos, menores al 4 %.

Los límites de detección variaron entre 0,30 mg L^{-1} para el LAS C-10 y 0,73 mg L^{-1} para el LAS C-12 y los límites de cuantificación entre 0,99 mg L^{-1} para el LAS C-10 y 2,45 mg L^{-1} para el LAS C-12.

Tabla 2.32. Límites de detección (LODs), límites de cuantificación (LOQs), coeficiente de regresión (r), desviaciones estándar relativas de las pendientes (%RSD_b) e intervalo lineal para los 4 LAS

LAS	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	r	RSD _b (%)	Linealidad (%)	Intervalo lineal (mg L ⁻¹)
LAS C-10	0,30	0,99	0,9992	1,99	98,00	0,99 – 12,3
LAS C-11	0,49	1,62	0,9988	3,33	97,67	1,62 – 32,1
LAS C-12	0,73	2,45	0,9985	3,92	97,45	2,45 – 30,8
LAS C-13	0,41	1,37	0,9987	3,42	97,60	1,37 – 23,4

En la *Tabla 2.33* se muestran los LOD (mg kg⁻¹) y LOQ (mg kg⁻¹) de los homólogos de LAS para la extracción con microondas y la determinación mediante CE-UV-DAD.

Tabla 2.33. Límites de detección (LODs) y límites de cuantificación (LOQs) en mg kg⁻¹

	LOD (mg kg ⁻¹)	LOQ (mg kg ⁻¹)
LAS C-10	5,93	19,8
LAS C-11	9,75	32,5
LAS C-12	14,7	49,0
LAS C-13	8,20	27,3

5.2.3.4. Exactitud. Estudios de recuperación

El estudio de la exactitud se llevó a cabo, ante la ausencia de material de referencia, mediante estudios de recuperación. Se utilizaron muestras de lodos dopadas de la misma forma que se describió en el apartado 5.2.1.4, y se analizaron cada una de las muestras por triplicado.

Las recuperaciones obtenidas variaron entre 82,03 % para el LAS C-13 y 99,02 % para el LAS C-10 en un lodo dopado a 2000 mg kg⁻¹ y entre 80,24 % para el LAS C-13 y 87,06 % para el LAS C-10 en un lodo dopado a 4000 mg kg⁻¹ (Tabla 2.34).

Tabla 2.34. Recuperaciones de LAS en lodos de EDARs

Dopaje LAS totales	LAS C-10		LAS C-11		LAS C-12		LAS C-13	
	% R	% RSD						
2000 mg kg⁻¹	99,02	4,11	87,40	3,80	85,34	3,96	82,03	4,01
4000 mg kg⁻¹	87,06	3,76	82,03	3,09	80,92	3,00	80,24	3,64

A la vista de los resultados obtenidos en la validación de los métodos de determinación de LAS homólogos mediante extracción microondas y determinación por HPLC y CE podemos concluir que ambos procedimientos proporcionan parámetros de calidad adecuados para la determinación de dichos compuestos.

Los valores obtenidos de repetitividad y reproducibilidad son inferiores en el caso de la determinación mediante HPLC-FL-DAD, mientras que las recuperaciones obtenidas, a dos niveles distintos de dopaje de las muestras de lodos, son en todos los casos superiores al 80 %, pero se observan recuperaciones superiores ($R > 84\%$) cuando la determinación de LAS homólogos se lleva a cabo mediante HPLC-FL-DAD. Los límites de detección y cuantificación son muy superiores cuando la determinación se lleva a cabo mediante CE-DAD. Estos hechos, además de la ausencia de efecto matriz cuando se usa HPLC, pudiendo realizar la cuantificación mediante calibrado externo, no siendo así cuando se usa CE, hace que se opte por la determinación mediante HPLC-FL-DAD frente a CE-DAD como método de rutina para el análisis de LAS homólogos en lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales.

5.2.4. Validación de la extracción y determinación de LAS totales mediante energía microondas y CE-DAD

Al igual que en los casos anteriores, la extracción de LAS de la matriz se llevó a cabo mediante energía microondas debido a las ventajas de ésta con respecto a las otras posibles. La validación de la determinación de LAS totales mediante CE-DAD se llevó a cabo de la misma forma que para la determinación mediante HPLC-FL.

5.2.4.1. Precisión

Se analizaron porciones de lodo seco de 0,5000 g. Se realizaron seis replicados de cada muestra en el mismo día y manteniendo las mismas condiciones (repetitividad), y para el estudio de la reproducibilidad se analizaron las muestras dos días a la semana durante dos semanas, obteniéndose valores de desviación estándar del 4,86 % en el caso de la repetitividad y de 5,16 % en el caso de la reproducibilidad.

5.2.4.2. Estudio del efecto matriz

Al igual que en la determinación de LAS homólogos se encontró un efecto matriz que impide llevar a cabo la cuantificación de LAS totales mediante calibración externa. El valor obtenido de t fue de 15,29, muy superior a 2.

5.2.4.3. Límite de detección y límite de cuantificación, linealidad e intervalo dinámico

Utilizando la calibración por adición estándar, se calcularon los LOD (mg L^{-1}), LOQ (mg L^{-1}), linealidad, desviación estándar de la pendiente e intervalo lineal (*Tabla 2.35*).

Tabla 2.35. Límites de detección (LODs), límites de cuantificación (LOQs), coeficiente de regresión (r), desviaciones estándar relativas de las pendientes (%RSD_b) e intervalo lineal para LAS totales

	LOD (mg L⁻¹)	LOQ (mg L⁻¹)	r	RSD_b (%)	% linealidad	Intervalo lineal (mg L⁻¹)
CE- DAD	1,05	3,51	0,9969	2,98	98,50	1,05 - 700

El límite de detección expresado en mg kg⁻¹ fue de 21,0 mg kg⁻¹ y el límite de cuantificación de 70,2 mg kg⁻¹.

5.2.4.4. Exactitud. Estudios de recuperación

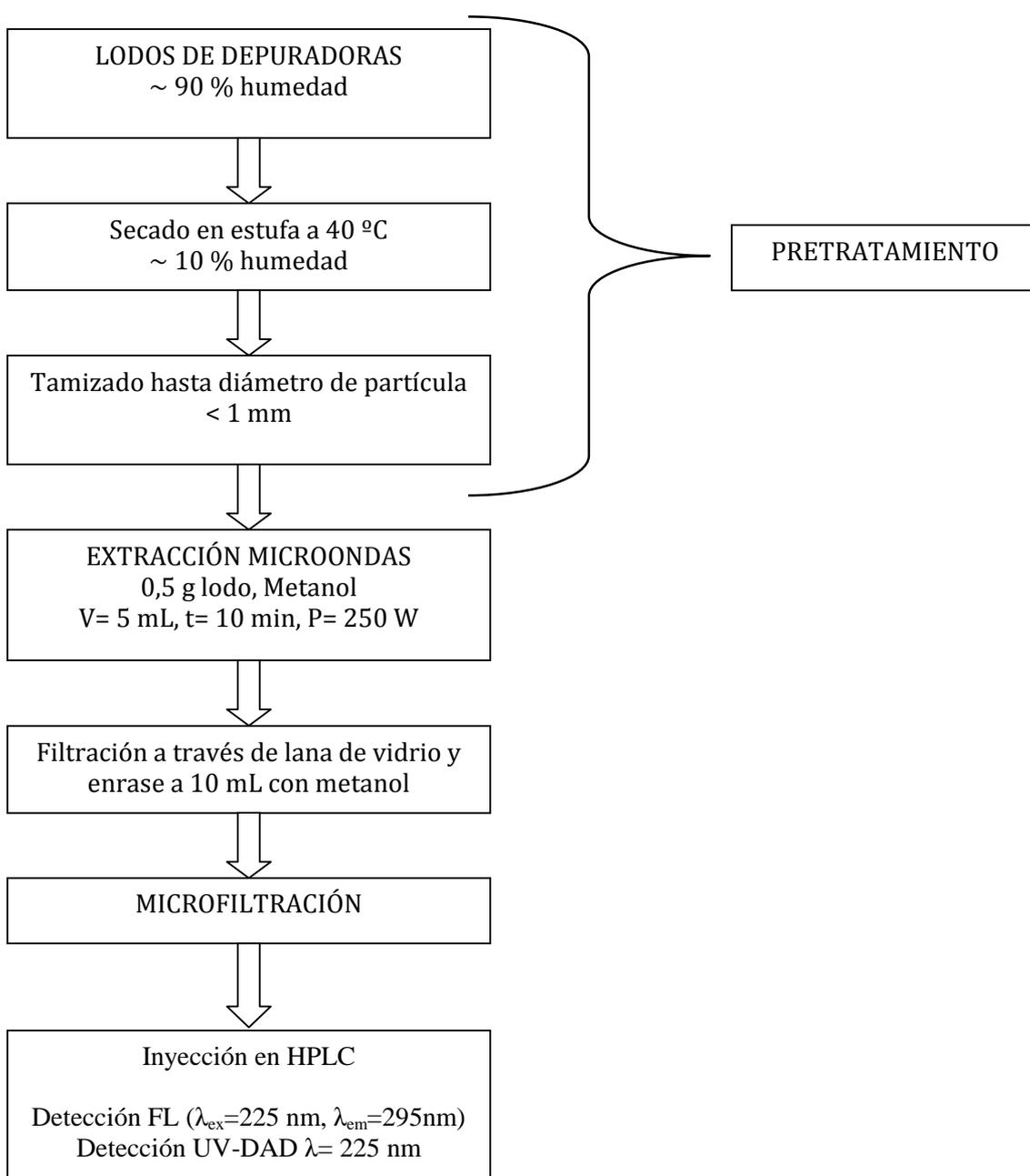
Este estudio se llevó a cabo mediante estudios de recuperación, de la misma forma que en los casos anteriores.

La recuperación obtenida en un lodo dopado a 2000 mg kg⁻¹ de LAS totales fue de 86,42 % y de 85,03 % para un lodo dopado a 4000 mg kg⁻¹ de LAS totales, siendo los porcentajes de desviación estándar de 2,60 % y 2,51 % respectivamente.

Una vez validados los métodos propuestos para la determinación de LAS totales en lodos de depuradoras de aguas residuales mediante HPLC-FL y CE-DAD, podemos concluir que ambos métodos ofrecen parámetros de calidad adecuados para la determinación de dichos compuestos, aunque, teniendo en cuenta los datos de la *Tabla 2.29* los valores obtenidos de repetitividad y reproducibilidad son inferiores en el caso de la determinación mediante HPLC-FL. Las recuperaciones obtenidas, a dos niveles distintos de dopaje de las muestras de lodos, son en todos los casos superiores al 85 %, pero se observan recuperaciones ligeramente superiores (R > 87,5 %) cuando la determinación de LAS totales se lleva a cabo mediante HPLC-FL. Los límites de detección y cuantificación son también inferiores cuando la determinación se lleva a cabo mediante HPLC-FL. Estos hechos, además de la ausencia de efecto matriz cuando se usa HPLC, hace que optemos por la determinación mediante HPLC-FL como método de rutina para el análisis de LAS totales en lodos de EDARs.

Como ya se comentó en el apartado 5.2.1.4. el método de extracción mediante energía microondas resulta ser el más adecuado para la extracción de sulfonatos de alquilbenceno lineales en lodos de depuradoras de aguas residuales, y teniendo en cuenta lo explicado en los apartados 5.2.3 y 5.2.4, decidimos llevar a cabo las determinaciones de LAS homólogos y LAS totales mediante HPLC, ya que esta técnica proporciona mejores parámetros de calidad que la electroforesis capilar para este tipo de compuestos en estas muestras. El procedimiento seguido se resume en el siguiente esquema:

Figura 2.38. Metodología analítica empleada en la determinación de sulfonatos de alquilbenceno lineales en lodos de EDARs



6. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL LODO

Dentro de este grupo se engloban una cuatro determinaciones analíticas (humedad, sólidos volátiles, sólidos fijos y metales) que dan una idea general de la calidad del lodo.

6.1. Humedad

6.1.1. Fundamento

Se determina la humedad a 105 °C evaluando la pérdida de peso del lodo.

6.1.2. Procedimiento

Tarar un crisol de porcelana e introducir una cantidad exactamente pesada de lodo fresco.

Secar a 105 °C en estufa

Dejar enfriar en un desecador

Pesar

Repetir el proceso hasta pesada constante

6.1.3. Cálculo y expresión de los resultados

Expresar la humedad a 105 °C como porcentaje con respecto al sedimento secado al aire según la ecuación:

$$\text{Humedad (\%)} = (P_0 - P_1) \times P_0^{-1} \times 100$$

P_0 : peso de crisol con lodo

P_1 : peso del crisol con lodo después del secado a 105 °C

6.2. Sólidos fijos y sólidos volátiles

6.2.1. Fundamento

Por calcinación a 550 °C de la muestra de lodo se obtiene un residuo que nos permite estimar la composición mineral del lodo. Por otro lado, las pérdidas tras la ignición a 550 °C están relacionadas directamente con la composición orgánica del lodo.

6.2.2. Procedimiento

Introducir la cápsula conteniendo una cantidad exactamente pesada de lodo secado a 105 °C en un horno de mufla a temperatura de 550 ± 50 °C durante 60 minutos.

Enfriar al aire hasta disminuir la temperatura y pasar a un desecador.

Pesar y repetir de nuevo la operación hasta que la pérdida de peso sea menor del 4 % del peso previo.

6.2.3. Cálculo y expresión de los resultados

Expresar la cantidad de sólidos fijos y volátiles incinerados a 550 °C en porcentaje respecto al peso de lodo secado a 105 °C según las ecuaciones:

$$\% \text{ sólidos volátiles} = (M_1 - M_2) \times P^{-1} \times 100$$

M_1 : Peso de la cápsula con lodo

M_2 : Peso de la cápsula con lodo después de la incineración

P: Peso de la muestra de lodo secado a 105 °C

$$\% \text{ sólidos fijos} = (M_2 - M_0) \times P^{-1} \times 100$$

M_0 : Peso de la cápsula

M_2 : Peso de la cápsula con lodo después de la incineración

P : peso de la muestra de lodo

Los sólidos totales son la suma de los sólidos fijos y sólidos volátiles.

6.3. Metales

El análisis de los metales pesados (aluminio, cadmio, cobalto, cromo, cobre, hierro, mercurio, manganeso, molibdeno, níquel, plomo, titanio y cinc) se realizó mediante digestión del lodo con radiación microondas y determinación por espectroscopia de emisión atómica por plasma.

6.3.1. Fundamento del análisis de los metales Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn por espectroscopia de emisión atómica mediante fuente de plasma acoplado inductivamente

La espectroscopia de emisión¹²⁶ mediante fuente de plasma se basa en la atomización de la muestra (volatilización y descomposición de la muestra para producir un gas atómico) mediante un plasma, y la posterior detección de la energía desprendida como fotones de radiación excitados al estado basal.

La principal singularidad de esta técnica la constituye su método de atomización: el plasma. Por definición¹²⁷, un plasma es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad que contiene una concentración elevada de cationes y electrones (la concentración de ambos es tal que carga neta se aproxima a cero). En el plasma de argón empleado en los análisis de emisión, los iones de argón y los electrones son las principales especies

conductoras, aunque los cationes de la muestra también están presentes en menor cantidad. Una vez formados los inones argón son capaces de absorber energía suficiente de una fuente externa para mantener la temperatura a un nivel, al cual una ionización posterior mantiene el plasma indefinidamente, llegándose a temperaturas de 10000 K. Como fuente de energía externa se utiliza un generador de radiofrecuencia a través del cual fluye el argón. Es lo que se conoce como plasma acoplado inductivamente (ICP).

Como consecuencia de las altas temperaturas alcanzadas y los altos tiempos de residencia de los átomos de la muestra en el plasma, la atomización está cerca de ser completa y por ello se encuentran pocas interferencias químicas.

El sistema óptico lo componen un monocromador de rejilla para las regiones de ultravioleta y visible y un fotomultiplicador que recoge la luz que pasa a través de la rendija de forma secuencial. El fotomultiplicador amplifica la señal, originando de 10^6 a 10^7 electrones por fotón. La corriente resultante se amplifica de nuevo electrónicamente.

6.3.2. Procedimiento

Pesar 0,5000 g de lodo seco a 105 °C y tamizada a 1 mm.

Añadir 2-3 mL de agua Milli-Q a cada uno de los reactores.

Añadir, con precaución, 5 mL de ácido nítrico, 1 mL de ácido clorhídrico y 4 mL de ácido fluorhídrico. Agitar suavemente, introducir los reactores en el carrusel y sellarlos.

Programar el equipo de microondas según lo indicado en la *Tabla 2.36*.

Tabla 2.36. Programa de tiempo y potencia de radiación microondas para la digestión de las muestras de lodos

Paso	Tiempo (min)	Potencia (W)
1	6	250
2	6	400
3	6	650
4	6	250
5	5	0

Transcurrido el programa, detener la ventilación. Dejar enfriar los reactores hasta temperatura ambiente.

Abrir los reactores y lavar las tapas y el cuerpo con agua Milli-Q. Dejar enfriar y añadir 2,0 g de ácido bórico.

Trasvasar la disolución a un matraz de 50 mL, lavando los reactores con pequeñas porciones de agua. Enrasar la disolución.

Determinar mediante espectroscopia de emisión con plasma los metales Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn. En la *Tabla 2.37* se recogen las longitudes de ondas seleccionadas para cada elemento, así como el rango lineal, la sensibilidad, los límites de detección y la reproducibilidad.

Tabla 2.37. Longitudes de onda seleccionadas, rango lineal, sensibilidad, límites de detección y reproducibilidad en lodos para la medida de los metales Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn por espectroscopia de emisión mediante plasma acoplado inductivamente

Elemento	Longitud de onda (nm)	Rango lineal (mg/L)	Sensibilidad (Kcuen. L/mg)	Límite de detección (mg/L)	RSD (%) n=6
Al	396,152	0- 1000	1,05	0,02	30,05
Cd	226,502	0-10	8,90	0,003	3,01
Co	228,616	0-10	4,30	0,002	2,06
Cu	324,754	0-10	5,60	0,003	1,13
Cr	267,716	0-10	4,20	0,002	8,48
Fe	259,940	0- 1000	4,20	0,002	8,68
Mn	257,610	0-10	22,0	0,001	5,23
Hg	194,227	0-10	1,20	0,030	n.d.
Mo	202,030	0-10	3,80	0,010	6,52
Ni	231,604	0-10	1,90	0,010	5,86
Pb	220,353	0-10	0,70	0,030	18,21
Ti	334,941	0-100	7,90	0,004	5,03
Zn	213,856	0-10	17,0	0,001	6,75

n.d.; no detectado en el lodo

6.3.3. Cálculo y expresión de los resultados

La cuantificación se realiza mediante calibración externa. Los resultados se expresan en mg kg⁻¹ de lodo en materia seca.

7. MÉTODOS MATEMÁTICOS EMPLEADOS EN LA INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Para la interpretación de los resultados experimentales se utilizaron algunas herramientas estadísticas¹²⁸ muy útiles en el esclarecimiento de importantes poblaciones de datos como las generadas en este trabajo.

Los métodos estadísticos que se emplean son el análisis estadístico elemental y el análisis estadístico multivariante¹²⁹, siendo este segundo tratamiento el que proporciona mayor información, ya que nos permite estimar modelos de comportamiento y reducir las dimensiones del sistema de variables en juego.

7.1. Análisis estadístico elemental

La forma más eficaz de expresar los resultados de una medida analítica, siempre que sea posible, es basándonos en el valor medio, que mide la tendencia central de la población, y la desviación estándar que mide su dispersión.

Entre las distintas formas de cálculo del valor medio, la más extendida es la media aritmética (\bar{x}) o simplemente media, que se obtiene sumando todas las mediciones y dividiendo por el número realizado de las mismas (n). Expresado matemáticamente:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

La variación o dispersión de una serie de datos numéricos es el grado con que se extienden alrededor de un valor medio. Las medidas de dispersión más empleadas son:

- Amplitud total (A_t) o recorrido, es la diferencia entre el valor máximo y mínimo ($x_{\max} - x_{\min}$) de una serie de mediciones. Es un parámetro estadístico muy sencillo que sólo depende de los valores extremos, sin utilizar los valores intermedios.
- La desviación estándar (s), es la medida más utilizada de dispersión de los datos con respecto al valor medio. Se define por la fórmula:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

El cuadrado de la desviación estándar es una cantidad estadística muy importante, conocida como varianza. La particularidad en este concepto estadístico estriba en que la varianza de una suma o diferencia de cantidades independientes es igual a la suma de las varianzas.

Las nuevas variables obtenidas a partir de los datos originales, media y desviación estándar, se denominan datos tipificados o normalizados (Z) y vienen dados por la expresión:

$$Z = \frac{(x - \bar{x})}{s}$$

7.1.1. Análisis de correlación

La correlación es una medida de la relación entre dos o más variables. Los coeficientes de correlación pueden ir de valores de $-1,00$ hasta $+1,00$. Un valor de $-1,00$ representa una correlación negativa perfecta (una relación entre variables tal que el incremento del valor de una supone el decremento de la otra con la que se relaciona). Un valor de $+1,00$, representa una correlación positiva perfecta. Un valor de $0,00$ quiere decir que no existe relación entre las variables.

El coeficiente de correlación de Pearson, r , es la forma más extendida para establecer la posible relación lineal entre dos variables. El valor de la correlación no

depende de las unidades utilizadas para cada variable. Dicho coeficiente se calcula de acuerdo a la expresión:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

7.2. Análisis estadístico multivariante

Se pretende con este análisis encontrar una estructura interna de los datos experimentales obtenidos no accesible a primera vista^{130,131}. Para ello se emplearon el análisis factorial o de componentes principales y el análisis cluster^{132,133}.

7.2.1. Análisis factorial o de componentes principales

Una vez construida la matriz de correlación de los datos para buscar las asociaciones entre las variables, alguna de las cuales se correlacionarán significativamente, se realiza un análisis factorial o de componentes principales. Con este se persigue encontrar una serie de variables latentes, menor en número a las que componen la matriz, combinaciones lineales de las primeras. Cada una de esas nuevas variables, factores o componentes principales, tendrán un significado en función del porcentaje de varianza explicado por cada uno de ellos y de la participación de las variables originales en los mismos. Esto se calcula matemáticamente mediante un programa informático, por un procedimiento iterativo, que nos define los autovalores de la matriz, los autovectores asociados (cada uno de los cuales representa un componente principal de la matriz de correlación), las varianzas interpretadas por cada uno de ellos, sus factores de carga y las coordenadas de cada una de las observaciones, en función de los componentes principales seleccionados.

Con ello, cada una de las M variables (x_i) queda interpretada en función de los componentes principales obtenidos ($F_1, F_2, F_3 \dots$) de la forma:

$$X_i = a_i F_1 + b_i F_2 + c_i F_3 + \dots$$

siendo a_i , b_i , c_i ,...los factores de carga de los componentes principales para la variable i .

Por último, se realiza la rotación de ejes, por el método normal Varimax, con objeto de proporcionar una nueva situación de los mismos que permita una representación más sencilla. Así, se obtienen los varivalores y varivectores, en los que las variables originales participan de forma más evidente.

Este tipo de análisis nos permite la representación de mapas de posición de las variables (determinaciones analíticas) y mapas de posición de casos (puntos de muestreo), donde se representa cada uno de los parámetros y muestras respectivamente en función de los componentes principales seleccionados.

7.2.2. Análisis clúster

El análisis clúster engloba un conjunto de algoritmos que permiten una clasificación en estructuras con significado de cualquier conjunto de observaciones realizadas.

Considerada una matriz de datos $X = (X_{ij})$ donde X_{ij} es el valor de la variable j en el i -ésimo individuo, y cada una de las filas y columnas formadas por M y N observaciones y variables, respectivamente, el análisis clúster determina M o N subconjuntos, según proceda, de tal forma que cada individuo o variable pertenezca a una, y sólo una, de estas clases, en base a una medida de similitud entre los puntos que representan a cada una de las observaciones o variables correspondientes.

Una vez fijado el criterio de similitud a utilizar ("distancia"), el programa une el primer elemento suministrado con el más cercano a él. Ambos se dice que se han formado a un nivel que es la distancia a la que se encuentran; de esta forma son considerados como un nuevo elemento cuyos valores o coordenadas se calculan como la media de las correspondientes a las iniciales.

A partir de ahí, cada elemento unitario se relacionará con el más cercano y, en su defecto, con los elementos ya formados por la combinación de varios, los cuales irán enlazándose sucesivamente con el que se formó en primer lugar hasta concluir el clúster. La media de cada interacción se calcula ponderada con el número de los grupos que se une en un paso dado.

Se ha aplicado un método jerarquizado de tipo aglomerativo para el análisis clúster.

Los resultados de este tratamiento se expresan de forma tabulada y en gráficos denominados dendogramas que permiten una rápida e intuitiva visualización, asimilándose los distintos grados de agrupación.

CAPÍTULO 3

**PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN
DE RESULTADOS**

En el presente capítulo se presentan y se discuten los resultados obtenidos según el siguiente orden:

En primer lugar se presentan los resultados obtenidos en la determinación de LAS homólogos y LAS totales en cada punto de muestreo de cada EDAR estudiada. Las muestras se han clasificado atendiendo al tipo de tecnología empleada en la línea de lodos de la depuradora: digestión anaerobia, digestión aerobia y sin digestión del lodo, de este modo, se pretende estudiar la evolución de los sulfonatos de alquilbenceno lineales en el proceso de depuración y realizar una diferenciación entre las diferentes EDARs muestreadas, llevándose a cabo también, un estudio comparativo con la legislación que regula el contenido en LAS en lodos de depuradoras que se van a aplicar a suelos.

Seguidamente se realiza un estudio de los parámetros de caracterización del lodo: humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos con el objetivo de analizar la evolución de los mismos a lo largo del proceso de depuración y en las diferentes depuradoras estudiadas, analizándose también la presencia de metales en estos lodos.

En tercer lugar se tratan mediante criterios estadísticos los resultados, para establecer las posibles relaciones existentes entre los sulfonatos de alquilbenceno lineales y los diversos parámetros estudiados, así como para intentar relacionar las diferentes EDARs.

Por último, se analiza la evolución temporal de los LAS en lodos primarios, secundarios y digeridos a lo largo de un año en una depuradora con digestión anaerobia con el fin de realizar una diferenciación entre los meses en los que los lodos poseen una mayor concentración de estos compuestos y los meses de menor concentración de los mismos, buscando las posibles causas. Se estudian también en este caso, los parámetros de caracterización: humedad, sólidos fijos y sólidos volátiles y la presencia de metales, para intentar establecer las posibles relaciones existentes entre éstos y los sulfonatos de alquilbenceno lineales mediante técnicas estadísticas.

1. SULFONATOS DE ALQUILBENCENO LINEALES EN LODOS DE EDARs

En primer lugar se muestran como ejemplos de los cromatogramas obtenidos, los correspondientes a los LAS homólogos con detección UV-DAD y FL (*Figuras 3.1 y 3.2*, respectivamente) en un lodo deshidratado procedente de una EDAR con digestión anaerobia. Como puede apreciarse en ambas figuras aparecen los picos correspondientes a los homólogos LAS C-10, LAS C-11, LAS C-12 y LAS C-13.

Asimismo, se muestra en la *Figura 3.3* el cromatograma correspondiente a LAS totales con detección fluorimétrica en el mismo tipo de lodo, como puede apreciarse el pico correspondiente a LAS totales aparece a un tiempo de 1,67 minutos.

Figura 3.1. Cromatograma de lodo deshidratado, LAS homólogos con detección FL

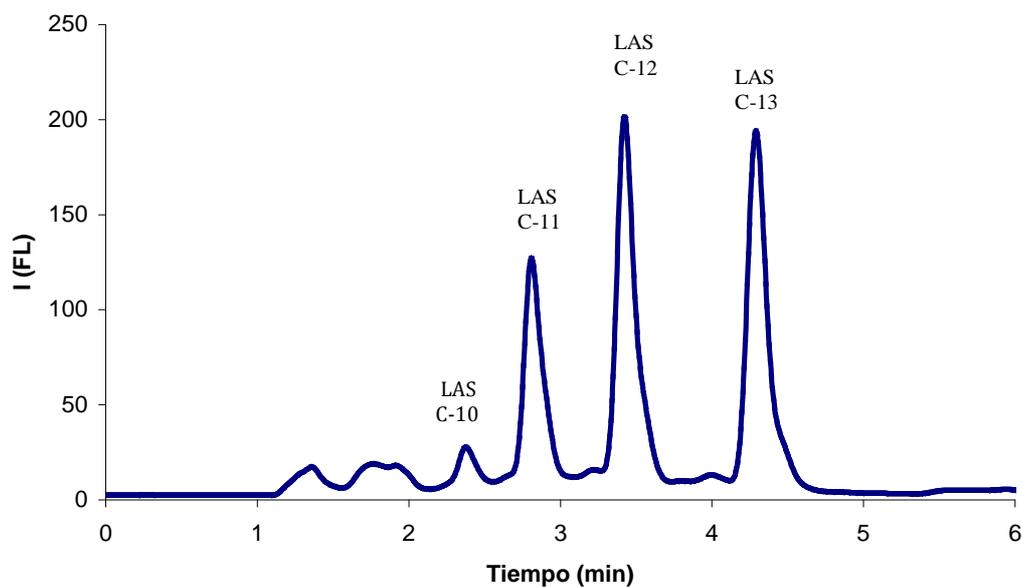


Figura 3.2. Cromatograma de lodo deshidratado, LAS homólogos con detección UV-DAD

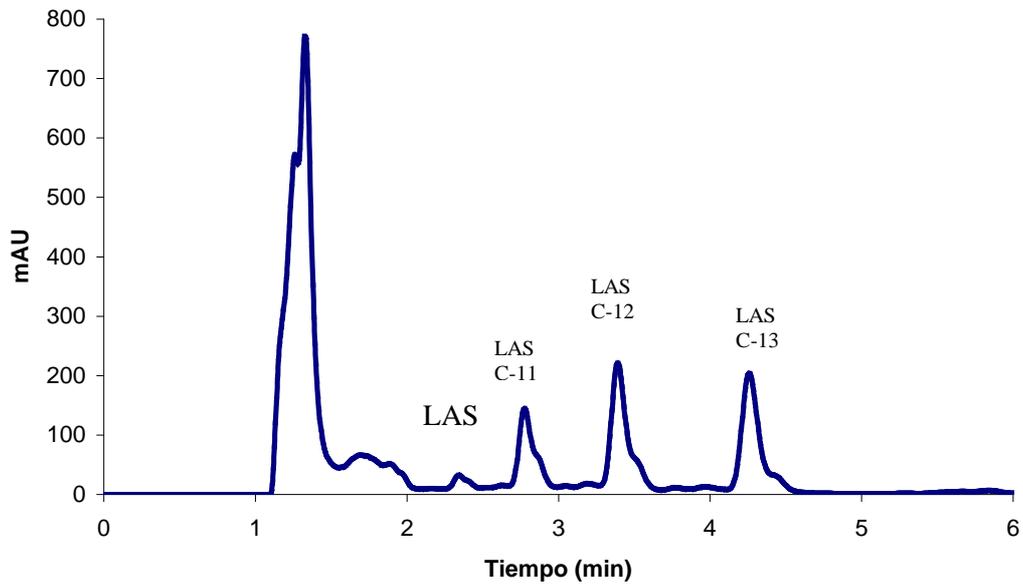
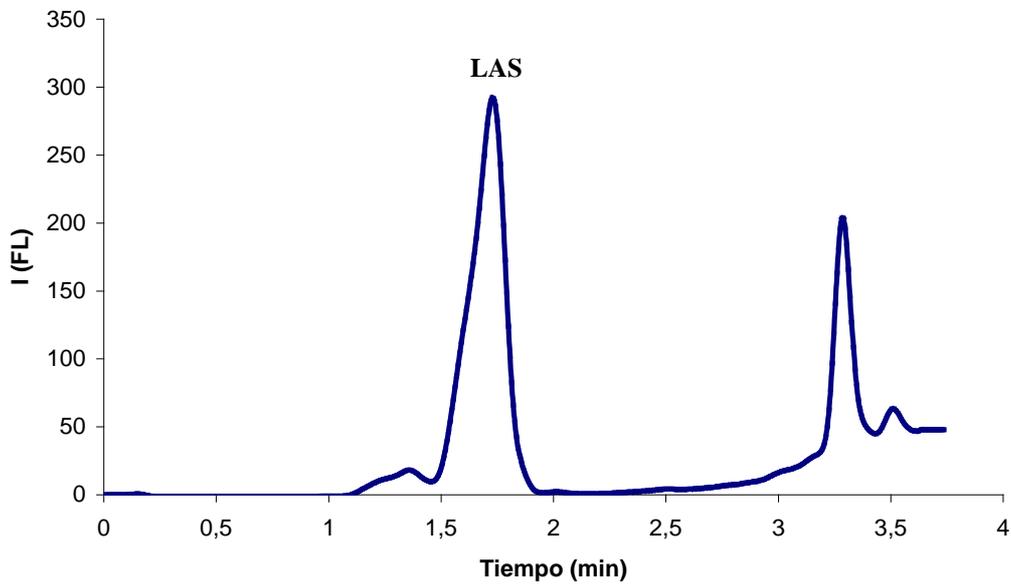


Figura 3.3. Cromatograma de lodo deshidratado, LAS totales con detección FL



A continuación se presentan los resultados obtenidos en la determinación de sulfonatos de alquilbenceno lineales en lodos de las distintas estaciones depuradoras estudiadas, así como las características de cada una de ellas.

1.1. Estaciones depuradoras con digestión anaerobia del lodo

Se muestrearon cuatro estaciones depuradoras con tratamiento anaerobio del lodo: Jerez de la Frontera (Cádiz), Granada (Los Vados), Linares (Jaén) y Sevilla (Copero). Se tomaron muestras de lodo primario, secundario y digerido durante los meses de Mayo y Junio de 2007. De las depuradoras de Granada y Sevilla se tomaron además una muestra de lodo de la planta de compostado (compost).

1.1.1. Descripción de EDARs

La EDAR de Jerez de la Frontera (Cádiz) trata todas las aguas residuales que se generan en la ciudad de Jerez y en poblaciones próximas, y está dimensionada para un caudal de 103680 m³/día y una población equivalente de 1266375 h-e. Los lodos primarios se espesan por gravedad en dos espesadores de 14 m de diámetro y 3078 m³ de volumen total y los secundarios se espesan mediante dos unidades de flotación de 15 metros de diámetro. Para la estabilización se dispone de cuatro digestores anaerobios de 19 m de diámetro y 22000 m³ de capacidad total. Tras su acondicionamiento químico los lodos se sacan en nueve filtros de banda de 2,5 metros de anchura de banda.

En Sevilla, dada su gran extensión, existen cuatro estaciones depuradoras de aguas residuales que se corresponden en cierto modo con los cuatro puntos cardinales de la ciudad. En este estudio se ha seleccionado la EDAR Sur (Copero). Funciona desde 1987, incorporándose a ella el efluente de Dos Hermanas. El caudal de diseño es de 255000 m³/día y una capacidad de 765862 habitantes equivalentes. El espesamiento se realiza mediante cuatro unidades de 13 metros de diámetro operando por gravedad para lodos primarios, y tres equipos flotadores de 13 m de diámetro para secundarios. La estabilización del lodo se lleva a cabo en tres digestores de 7038 m³ cada uno. La deshidratación del lodo digerido se realiza mediante cuatro filtros de banda de 3 metros de anchura de banda y cuatro centrífugas de 35 m³/h de caudal unitario.

La EDAR de Linares (Jaén) trata los vertidos procedentes de dicha población. Se ha dimensionado la planta para un caudal de 17280 m³/día, siendo la población equivalente de 60000 habitantes. La línea de fangos está formada, para los fangos primarios, por un espesador de gravedad de 8 m de diámetro y un volumen de 186 m³. Para el espesamiento de los secundarios se utiliza un espesador por flotación de 6 m de diámetro. La digestión

anaerobia de los fangos se lleva a cabo en un digestor de 16 m de diámetro que proporciona un volumen de 2111 m³. La deshidratación se efectúa con dos filtros de banda.

La ciudad de Granada consta de dos estaciones depuradoras de aguas residuales de tratamiento anaerobio del lodo. En este trabajo se ha seleccionado la EDAR Oeste (Los Vados). Recoge la parte noroeste de Granada y está diseñada para una población equivalente de 85000 h-e. Consta de un espesador por gravedad y otro por flotación.

1.1.2. Concentraciones de sulfonatos de alquilbenceno lineales en lodos de digestión anaerobia

Los lodos primarios son los que están más influenciados por las condiciones externas al proceso de depuración. En este tipo de lodo las concentraciones encontradas de LAS totales son elevadas, variando entre 3055 mg kg⁻¹ en la depuradora de Linares en el mes de Mayo y 9054 mg kg⁻¹ en la EDAR de Jerez en el mismo mes. La mayoría de los LAS son eliminados de las aguas por adsorción a sólidos o por precipitación con los iones calcio y magnesio, quedando así retenidos en el lodo primario.

En los lodos secundarios las concentraciones de LAS encontradas son bajas, desde 33,2 mg kg⁻¹ para la depuradora de Granada en el mes de Mayo y 260 mg kg⁻¹ para la de Jerez en el mismo mes, siendo lógico este comportamiento debido a que estos lodos están formados principalmente por biomasa microbiana generada durante el proceso de depuración.

En los lodos digeridos, encontramos que en las depuradoras de Linares y Sevilla las concentraciones de LAS totales son superiores a la de los lodos primarios, debido a que los LAS no se degradan en condiciones anaerobias, produciéndose una concentración de los mismos, mientras que en las depuradoras de Jerez y Granada se observa el efecto contrario, probablemente debido a que se produce una degradación previa por las condiciones aerobias al principio del proceso de depuración, continuando luego la degradación en condiciones anaerobias²⁸. La mayor concentración de LAS totales en lodo digerido se encontró en la depuradora de Linares en el mes de Mayo (6029 mg kg⁻¹) y la menor (4795 mg kg⁻¹) en la EDAR de Granada en el mes de Junio.

En lodos compostados las concentraciones de LAS totales son muy inferiores a las encontradas en lodos digeridos, debido a que en el proceso de compostaje se produce una degradación aerobia de estos compuestos cuando el lodo se expone al sol y se somete a un proceso de fermentación natural ayudado de aireación por volteo mecánico periódico. Las concentraciones de LAS totales en lodos compostados fueron de 1426 mg kg⁻¹ en Granada y de 1639 mg kg⁻¹ en la planta de compostado de Sevilla. En la *Figura 3.4* se ha representado las concentraciones de LAS totales en los distintos tipos de lodos.

Igualmente, se han evaluado los resultados obtenidos para los diferentes homólogos de sulfonatos de alquilbenceno lineales estudiados, en los distintos tipos de lodos generados en el proceso de depuración, encontrándose un comportamiento similar al de la suma total de los mismos (LAS totales). En las *Figuras 3.5-3.8* se muestran las concentraciones de cada uno de los homólogos de LAS en lodos primarios, secundarios y digeridos.

Figura 3.4. Concentración de LAS totales en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados en depuradoras con tratamiento anaerobio de lodo

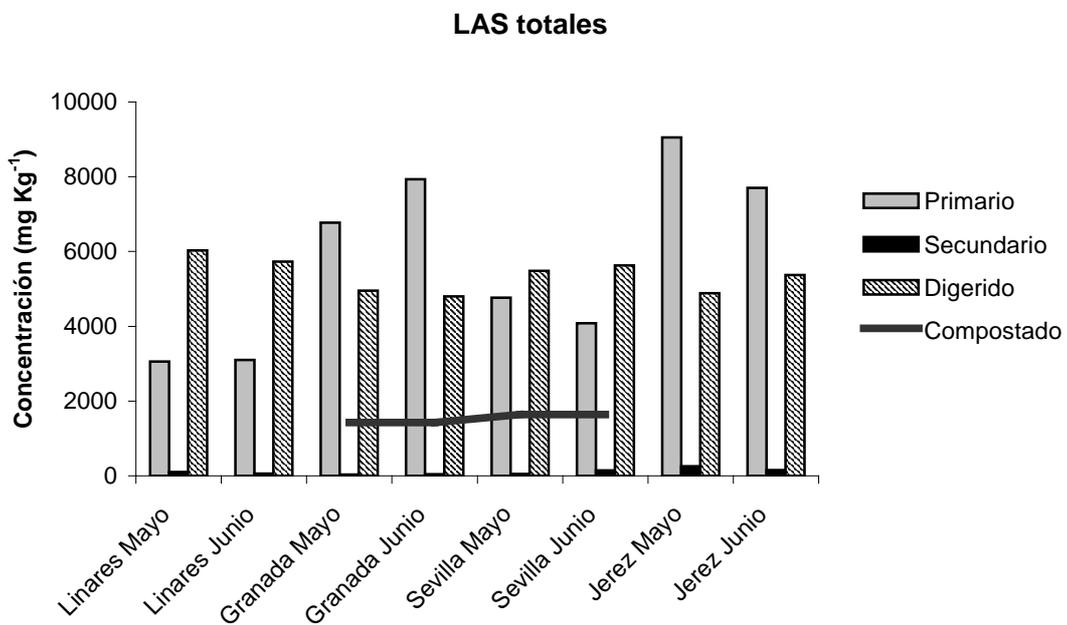


Figura 3.5. Concentración de LAS C-10 en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados en depuradoras con tratamiento anaerobio de lodo

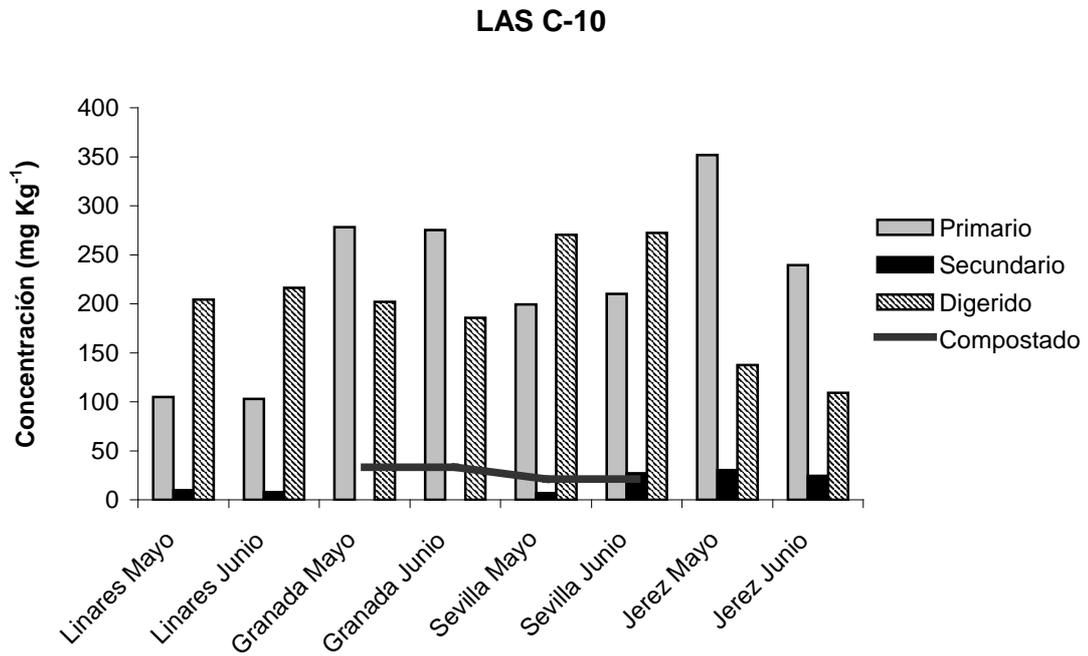


Figura 3.6. Concentración de LAS C-11 en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados en depuradoras con tratamiento anaerobio de lodo

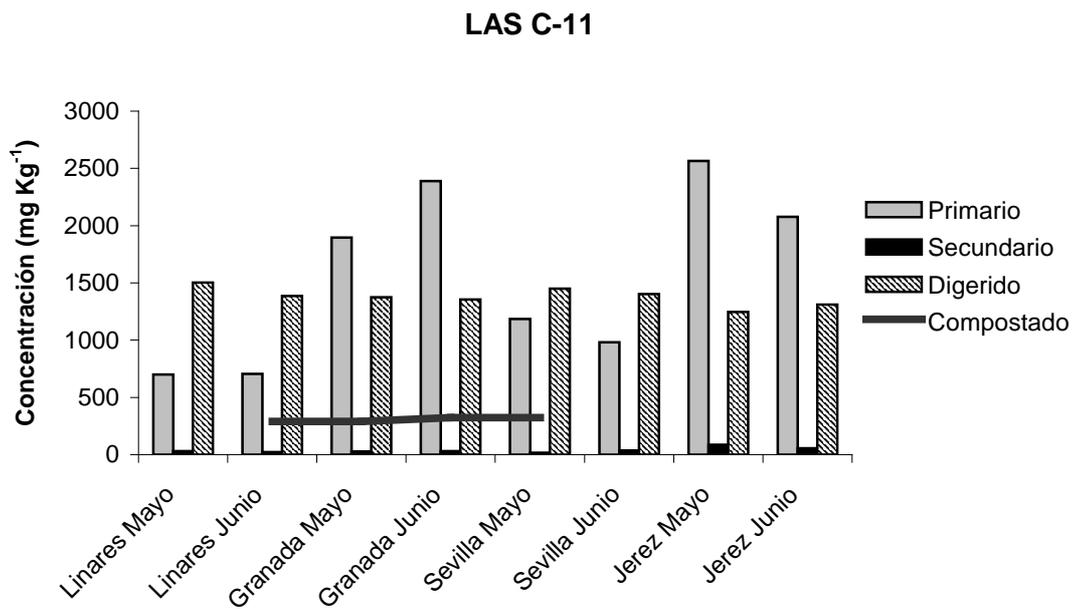


Figura 3.7. Concentración de LAS C-12 en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados en depuradoras con tratamiento anaerobio de lodo

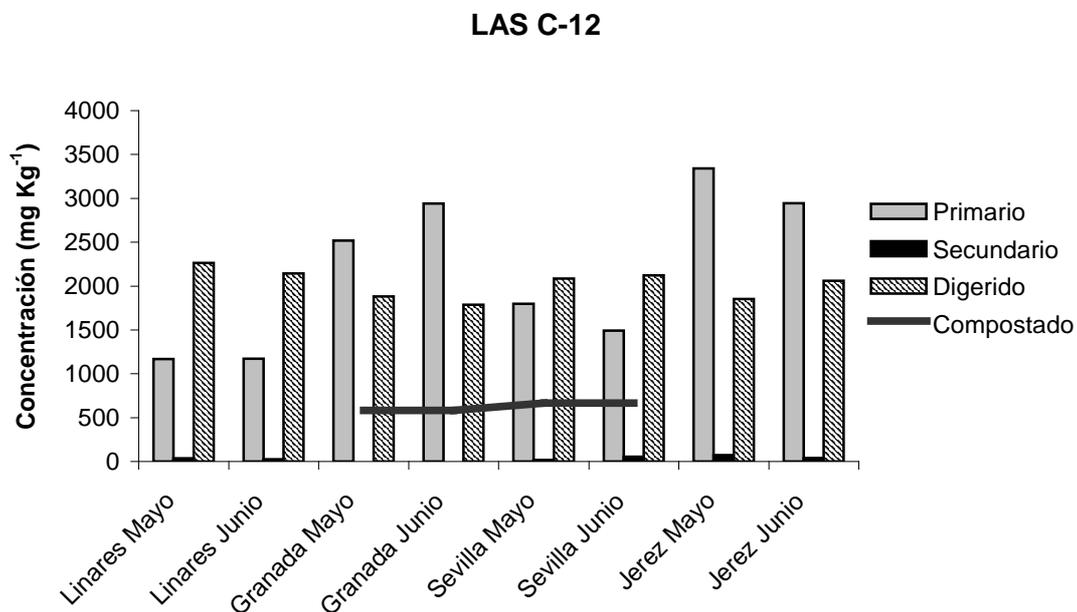
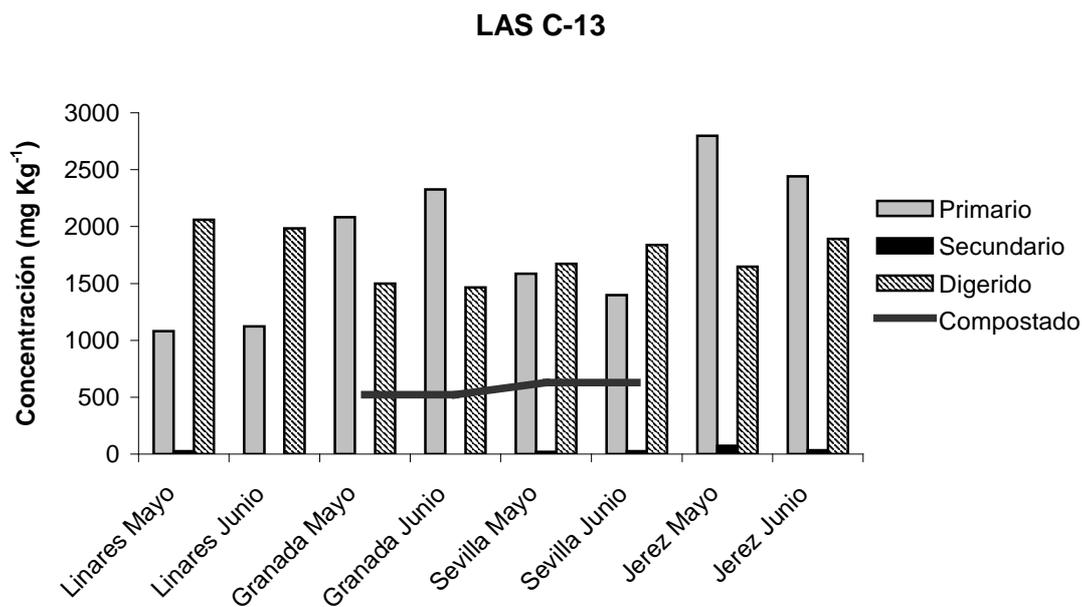


Figura 3.8. Concentración de LAS C-13 en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados en depuradoras con tratamiento anaerobio de lodo



La distribución de los homólogos de LAS en los distintos lodos generados en el proceso de depuración se presenta en las Figuras 3.9-3.12. Se observa en los lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados un aumento en la concentración de LAS con la cadena alquílica, excepto en el caso del LAS C-13, cuyas concentraciones son ligeramente inferiores a la de los LAS C-11 y LAS C-12. En lodos primarios esta diferencia es debida a los porcentajes de estos homólogos en las mezclas comerciales de surfactantes (C10:C11:C12:C13/ 13:30:33:24). En lodos secundarios y digerido influye además de este factor que los LAS de cadena corta se degradan más rápidamente que los de cadena larga, siendo además los de cadena larga preferiblemente adsorbidos^{29,30}. La menor concentración del homólogo C-13 con respecto al C-11 y C-12 es debido a que la proporción del mismo en las mezclas de surfactantes utilizadas es de aproximadamente el 20 %, siendo las de C-11 y C-12 de aproximadamente el 30 %, por lo que la concentración inicial de LAS C-13 que entra en las plantas de tratamiento de aguas residuales es inferior a los anteriores. En las Tablas 3.1 y 3.2 se presentan los resultados obtenidos sobre la presencia y concentración de LAS homólogos y totales en lodos de depuradoras de tratamiento anaerobio. La relación encontrada entre los homólogos de LAS está de acuerdo con la encontrada por Prats et al. [59] que muestran un aumento en la concentración de los homólogos con el aumento de la cadena alquílica excepto para el LAS C-13, que presenta concentraciones similares al LAS C-11 e inferiores al LAS C-12.

Figura 3.9. Concentración de LAS homólogos en lodos primarios

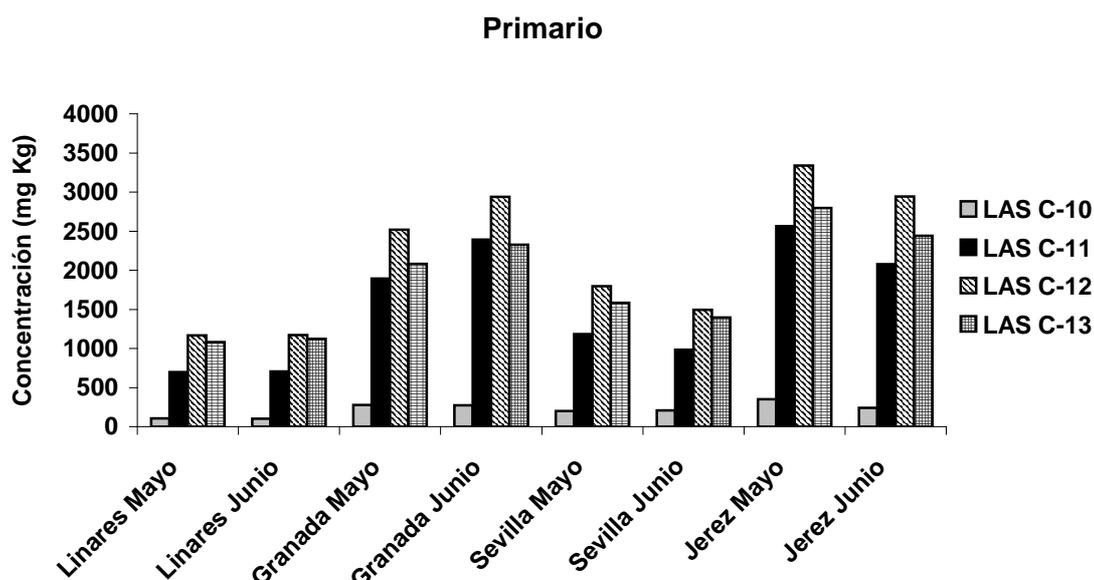


Figura 3.10. Concentración de LAS homólogos en lodos secundarios

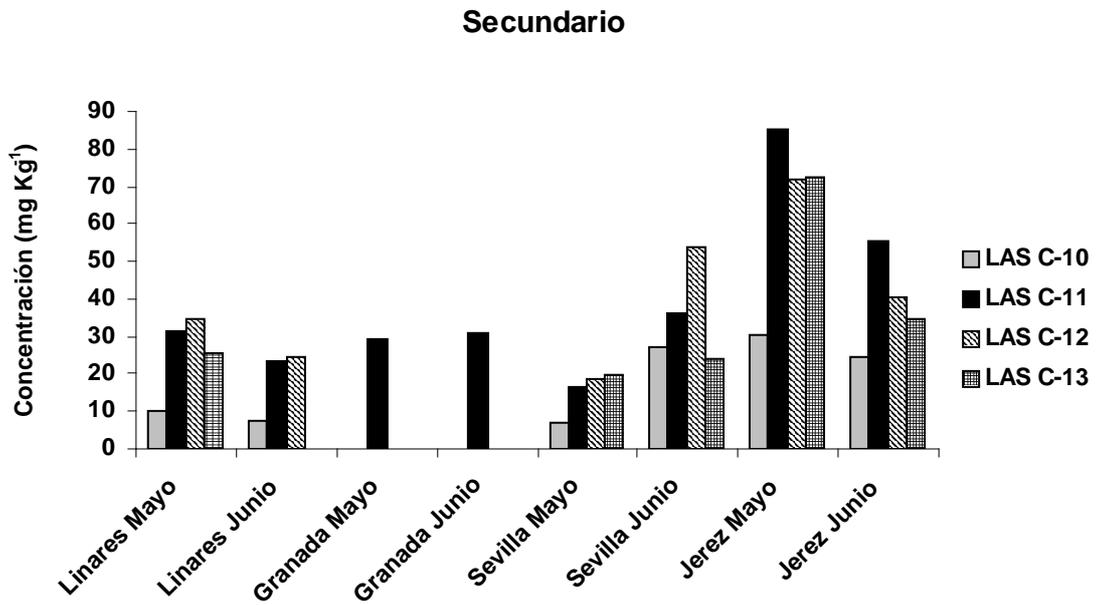


Figura 3.11. Concentración de LAS homólogos en lodos digeridos

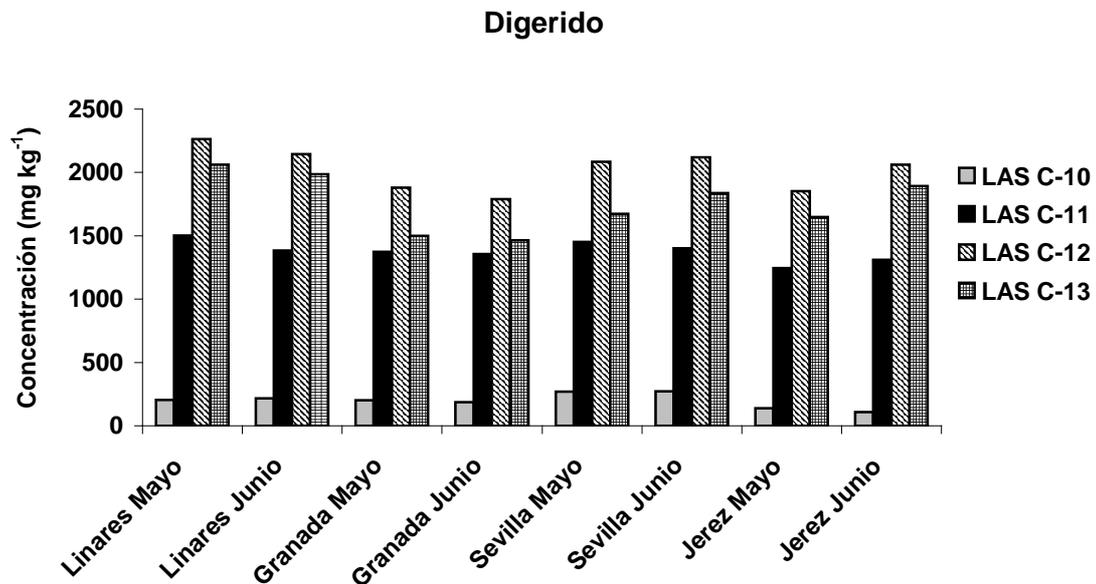


Figura 3.12. Concentración de LAS homólogos en lodos compostados

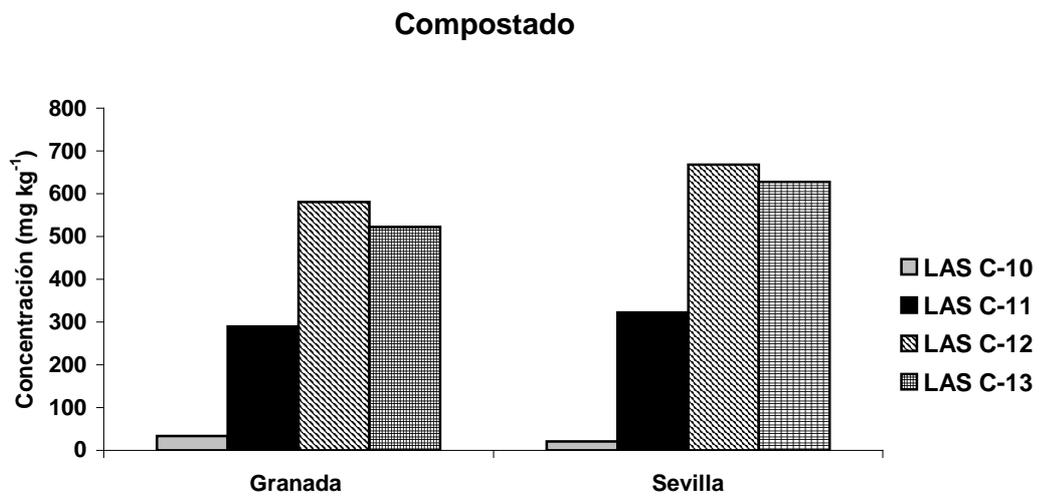


Tabla 3.1. Concentraciones de LAS homólogos y totales en lodos primarios, secundarios y digeridos de tratamiento anaerobio

	LAS C-10 mg kg ⁻¹			LAS C-11 mg kg ⁻¹			LAS C-12 mg kg ⁻¹			LAS C-13 mg kg ⁻¹			LAS Totales mg kg ⁻¹		
	Primario	Secundario	Digerido	Primario	Secundario	Digerido	Primario	Secundario	Digerido	Primario	Secundario	Digerido	Primario	Secundario	Digerido
Linares Mayo	105 ± 1	9,83 ± 0,61	204 ± 2	700 ± 3	31,9 ± 0,9	1502 ± 4	1169 ± 3	35,3 ± 1,3	2263 ± 9	1081 ± 3	25,0 ± 0,9	2060 ± 9	3055 ± 6	101 ± 2	6029 ± 19
Linares Junio	103 ± 1	7,72 ± 0,96	216 ± 2	706 ± 2	24,2 ± 1,0	1384 ± 4	1172 ± 4	24,0 ± 0,7	2145 ± 5	1123 ± 6	< LOQ	1985 ± 5	3104 ± 7	58,0 ± 1,9	5731 ± 5
Granada Mayo	278 ± 1	< LOQ	202 ± 3	1895 ± 4	29,5 ± 0,8	1373 ± 8	2520 ± 4	< LOQ	1881 ± 10	2082 ± 8	< LOQ	1498 ± 11	6776 ± 10	33,2 ± 2,0	4954 ± 17
Granada Junio	275 ± 1	< LOQ	186 ± 4	2390 ± 10	31,8 ± 1,1	1356 ± 8	2941 ± 10	< LOQ	1789 ± 10	2326 ± 12	< LOQ	1465 ± 7	7932 ± 14	39,6 ± 0,6	4795 ± 19
Sevilla Mayo	199 ± 2	7,11 ± 0,63	270 ± 2	1184 ± 4	17,2 ± 0,6	1451 ± 11	1797 ± 6	19,9 ± 0,7	2085 ± 13	1585 ± 9	20,1 ± 0,7	1672 ± 15	4766 ± 11	55,3 ± 1,5	5478 ± 17
Sevilla Junio	210 ± 2	27,6 ± 1,1	272 ± 3	982 ± 6	36,4 ± 1,0	1401 ± 8	1492 ± 11	54,2 ± 2,0	2121 ± 12	1396 ± 14	24,8 ± 1,1	1838 ± 14	4081 ± 14	141 ± 2	5632 ± 16
Jerez Mayo	352 ± 2	30,3 ± 1,4	138 ± 2	2564 ± 10	85,2 ± 2,2	1246 ± 6	3341 ± 7	72,1 ± 1,9	1851 ± 10	2798 ± 12	72,9 ± 1,6	1648 ± 9	9054 ± 19	260 ± 2	4882 ± 11
Jerez Junio	239 ± 2	24,0 ± 1,1	109 ± 1	2078 ± 12	55,4 ± 1,5	1311 ± 10	2945 ± 14	41,7 ± 1,3	2062 ± 15	2440 ± 10	34,3 ± 0,7	1893 ± 12	7703 ± 16	155 ± 2	5375 ± 16

Tabla 3.2. Concentraciones de LAS homólogos y totales en lodo compostado

	Granada	Sevilla
LAS C-10		
(mg kg⁻¹)	33,2 ± 1,1	21,4 ± 0,8
LAS C-11		
(mg kg⁻¹)	289 ± 3	323 ± 4
LAS C-12		
(mg kg⁻¹)	581 ± 8	668 ± 4
LAS C-13		
(mg kg⁻¹)	523 ± 8	628 ± 5
LAS Totales		
(mg kg⁻¹)	1426 ± 11	1639 ± 8

1.2. Estaciones depuradoras con digestión aerobia del lodo

La estabilización aerobia debido a su alto coste de explotación se utiliza en poblaciones como máximo de 50000 habitantes. Se han tomado muestras de lodos mixtos y digeridos aeróbicamente en las depuradoras de Arcos de la Frontera (Cádiz) y de Chiclana de la frontera (Cádiz) durante los meses de Mayo y Junio.

1.2.1. Descripción de EDARs

La EDAR de Arcos de la Frontera (Cádiz) está diseñada para un caudal de 5550 m³/día y una población equivalente de 35316 h-e. La línea de lodos consta de un espesador por gravedad de 8 m de diámetro y la estabilización del lodo se lleva a cabo en dos digestores aerobios de 18 m de diámetro, dotados cada uno de ellos de dos turbinas de superficie de 22 Kw. El secado de los lodos, previamente estabilizados, se realiza mediante dos filtros de banda de 1,5 m de ancho cada una de las bandas.

La EDAR “La Barrosa” situada en el municipio de Chiclana de la Frontera (Cádiz) está dimensionada para un caudal de diseño de 13500 m³/día y una población de diseño de 30000 h-e. Cabe destacar que se trata de una depuradora con tres líneas de operación

de 4500 m³/día de caudal de diseño cada una, encontrándose en funcionamiento una sola en invierno y las tres en verano, debido al aumento de población de la Costa de Cádiz en dichos meses. La estación cuenta con un espesador por gravedad de 7,5 m de diámetro. La estabilización de los lodos se lleva a cabo en dos cubas de digestión aerobia con un volumen total de 790 m³, aireadas mediante difusores de burbuja fina. Una vez estabilizados los lodos, se procede a su deshidratación mediante dos filtros de bandas.

1.2.2. Concentraciones de sulfonatos de alquilbenceno lineales en lodos de digestión aerobia

Los lodos mixtos están compuestos por la mezcla de lodos primarios y secundarios, encontrándose en este tipo de lodo concentraciones elevadas de LAS totales debido a que en su mayoría se adsorben en sólidos o precipitan con calcio y magnesio, siendo así eliminados de las aguas. Las concentraciones medidas variaron entre 5969 mg kg⁻¹ para la EDAR de Arcos de la Frontera y 7310 mg kg⁻¹ en la de Chiclana en el mes de mayo.

Como se observa en la *Figura 3.13*, en los lodos digeridos aeróbicamente las concentraciones de LAS disminuyen con respecto a las encontradas en lodos mixtos debido a la degradación de estos compuestos en condiciones aerobias. Se encontraron concentraciones que variaron entre 2763 mg kg⁻¹ y 5618 mg kg⁻¹ en la EDAR de Arcos de la Frontera en los meses de mayo y junio respectivamente, siendo estos valores similares a los encontrados por Gómez-Rico M.F. et al. [55] que encuentran concentraciones de LAS totales en lodos digeridos de forma aerobia entre 1000 mg kg⁻¹ y 7000 mg kg⁻¹.

Los homólogos de LAS de 10, 11, 12 y 13 átomos de carbono en la cadena alquílica, presentan un comportamiento similar al de la suma de LAS totales en los dos tipos de lodos muestreados en estas depuradoras, observándose una diferencia más significativa entre la concentración en lodos mixtos y lodos digeridos a medida que disminuye la cadena carbonada de dichos homólogos, como puede observarse en las *Figuras 3.14-3.17*. Este hecho puede explicarse ya que la velocidad de degradación de los homólogos de LAS es inversamente proporcional a la longitud de la cadena alquílica.

Figura 3.13. Concentración de LAS totales en lodos mixtos y digeridos en depuradoras con tratamiento aerobio de lodo

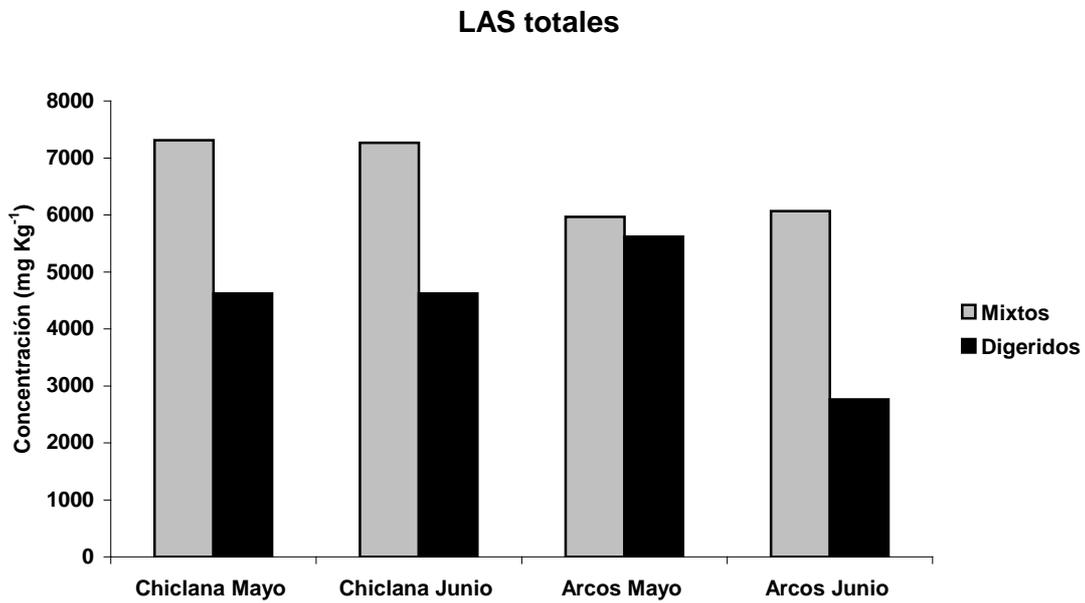


Figura 3.14. Concentración de LAS C-10 en lodos mixtos y digeridos en depuradoras con tratamiento aerobio de lodo

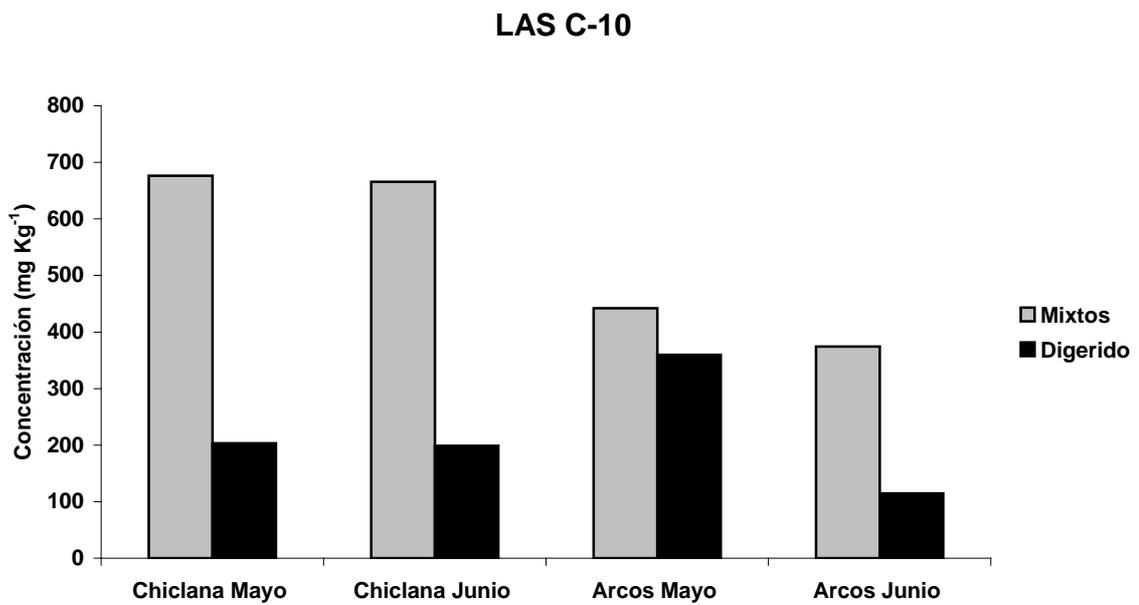


Figura 3.15. Concentración de LAS C-11 en lodos mixtos y digeridos en depuradoras con tratamiento aerobio de lodo

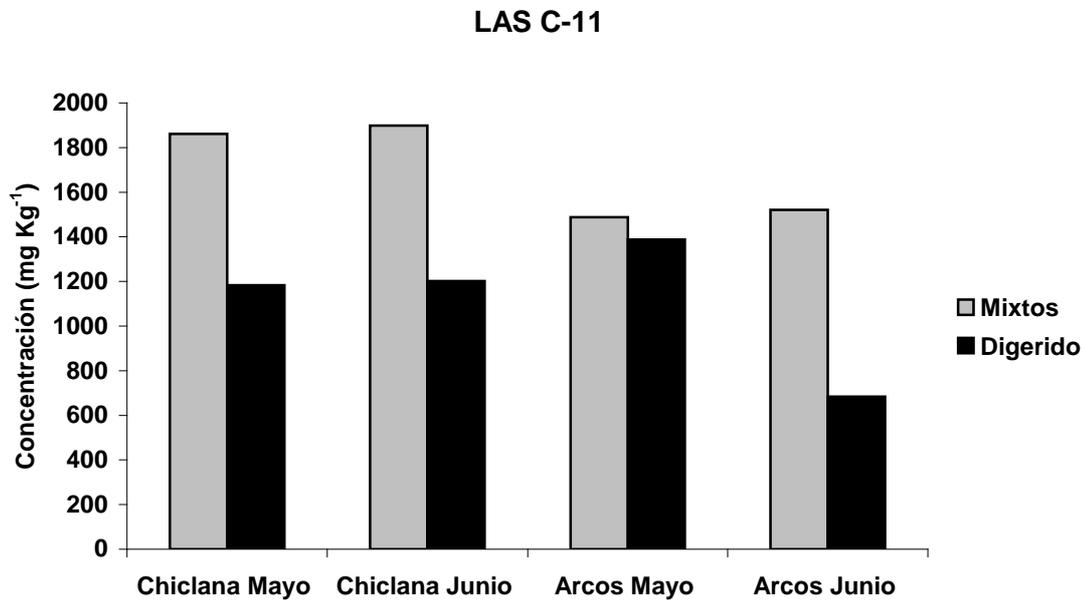


Figura 3.16. Concentración de LAS C-12 en lodos mixtos y digeridos en depuradoras con tratamiento aerobio de lodo

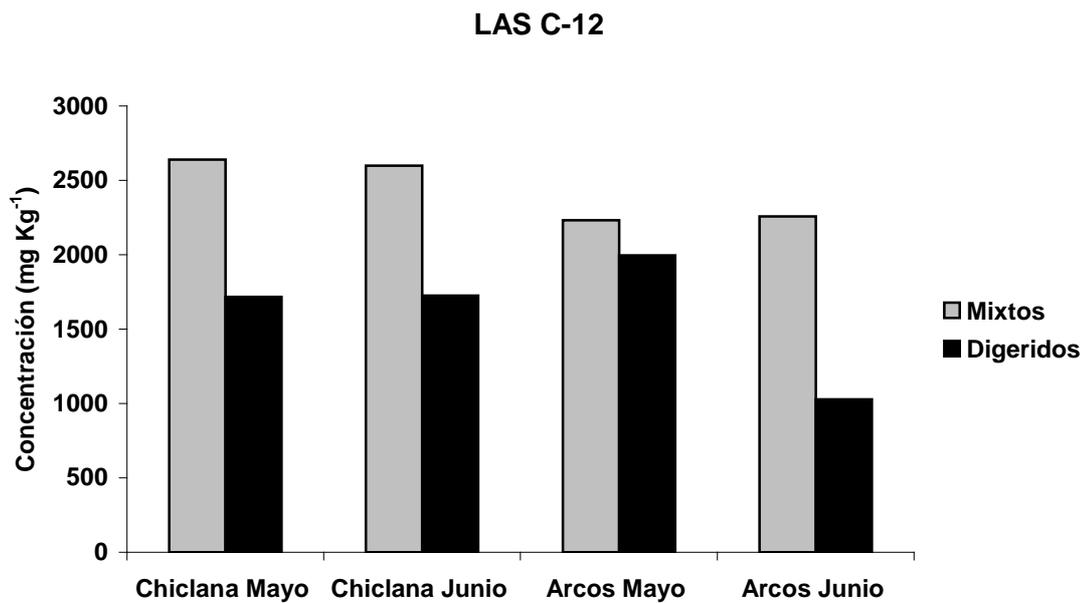
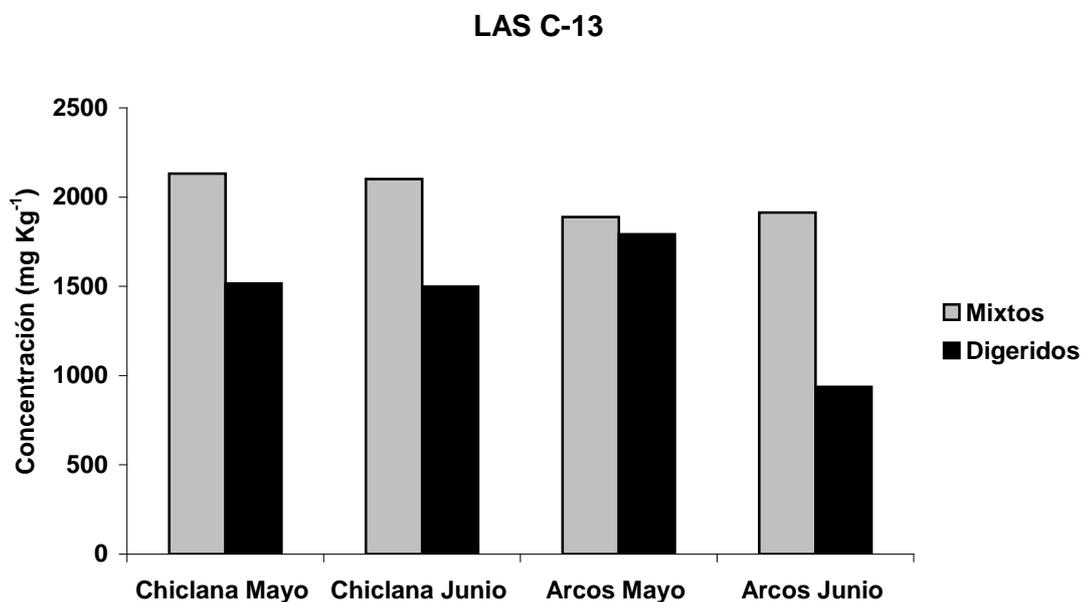


Figura 3.17. Concentración de LAS C-13 en lodos mixtos y digeridos en depuradoras con tratamiento aerobio de lodo



La distribución de los homólogos de LAS en los distintos lodos generados en el proceso de depuración se presenta en las Figuras 3.18 y 3.19. Al igual que en el caso de las EDARs con digestión anaerobia, se observa en lodos mixtos y digeridos un aumento en la concentración de LAS con la cadena alquílica, excepto en el caso del LAS C-13. Este hecho es debido en lodos mixtos a la relación entre los homólogos de LAS en las mezclas comerciales de surfactantes (C10:C11:C12:C13/ 13:30:33:24), mientras que en lodos digeridos, además de este hecho influye la mayor facilidad de degradación de las cadenas cortas con respecto a las largas. En la Tabla 3.3 se presentan los resultados obtenidos sobre la presencia y concentración de LAS homólogos y totales en lodos de depuradoras de tratamiento aerobio.

Figura 3.18. Concentración de LAS homólogos en lodos mixtos

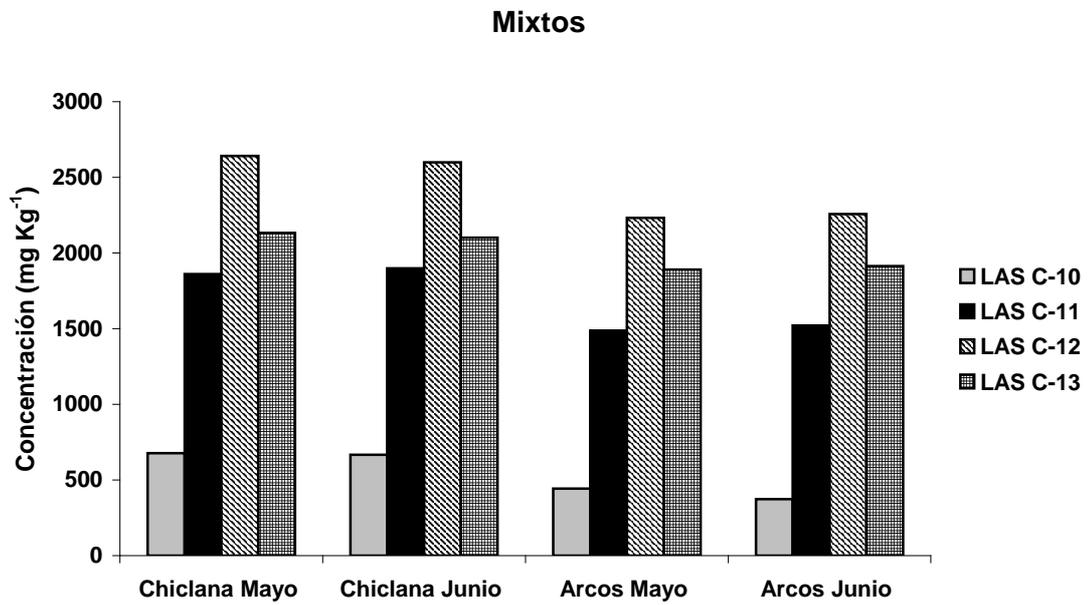


Figura 3.19. Concentración de LAS homólogos en lodos digeridos aeróbicamente

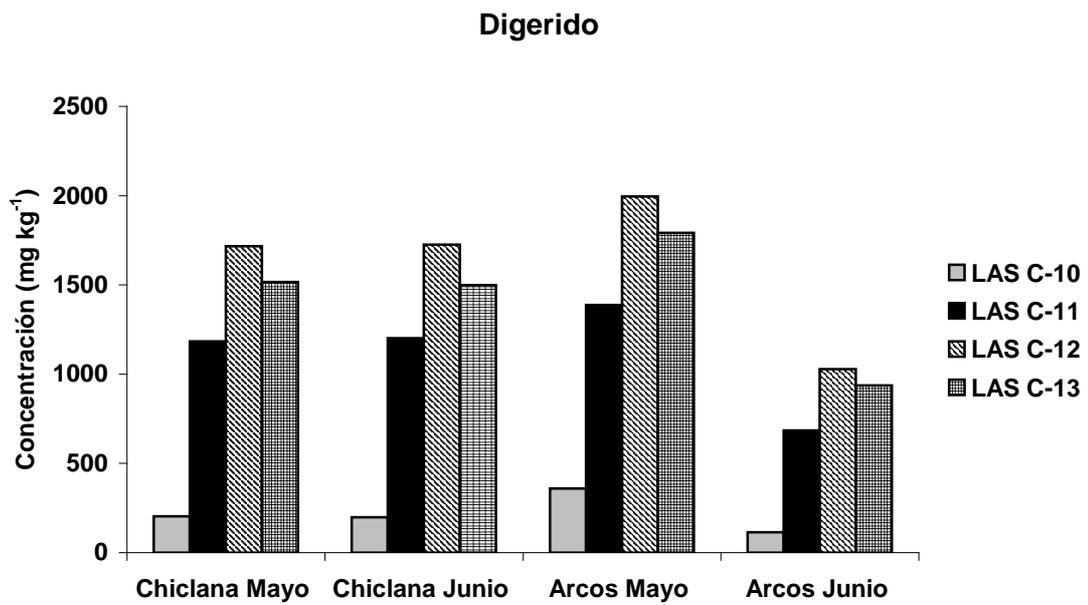


Tabla 3.3. Concentraciones de LAS homólogos y totales en lodos mixtos y digeridos de tratamiento aerobio

	LAS C-10 mg kg ⁻¹		LAS C-11 mg kg ⁻¹		LAS C-12 mg kg ⁻¹		LAS C-13 mg kg ⁻¹		LAS Totales mg kg ⁻¹	
	Mixto	Digerido	Mixto	Digerido	Mixto	Digerido	Mixto	Digerido	Mixto	Digerido
Chiclana Mayo	676 ± 6	203 ± 2	1861±15	1184 ±9	2640±11	1717±11	2132 ±7	1517±10	7310±16	4621±14
Chiclana Junio	666 ± 8	199 ± 2	1899±13	1202±11	2599 ±9	1725 ±8	2102 ±9	1499 ±7	7265±20	4624±16
Arcos Mayo	442 ± 5	360 ± 6	1488 ±9	1388±12	2233 ±9	1995 ±9	1889±12	1792 ±8	5969±15	5618±19
Arcos Junio	374 ± 4	115 ± 1	1520±10	684 ±8	2257±11	1028 ±8	1913±15	936 ±7	6066±17	2763±14

1.3. Estaciones depuradoras sin digestión del lodo

En este tipo de depuradoras el lodo generado en el proceso de depuración de las aguas residuales no se somete a ningún tipo de digestión, simplemente se lleva a cabo una deshidratación de los mismos para que tengan la sequedad adecuada. Las depuradoras sin digestión del lodo que se han muestreado para este estudio son: Ayamonte (Huelva), El Rompido (Huelva), Moguer (Huelva), San Juan del Puerto (Huelva), La Antilla (Huelva), Isla Cristina (Huelva) y Guadix (Granada), tomándose muestras de lodo secundario (recirculado) y deshidratado en cada una de ellas durante los meses de Mayo y Junio.

1.3.1. Descripción de EDARs

La EDAR de La Antilla depura las aguas procedentes de las poblaciones de Cartaya, Lepe, La Redondela, La Antilla e Isla Antilla, con un número medio anual de 144126 habitantes equivalentes, llegando a ser de 318957 en el mes de Agosto. El proceso de depuración del agua incluye un pretratamiento y un tratamiento primario físico-químico, empleando como coagulante sulfato férrico y como floculante un polielectrolito aniónico. La separación del lodo se lleva a cabo por gravedad en dos decantadores circulares.

La EDAR de Ayamonte trata las aguas residuales procedentes de las poblaciones de Ayamonte, Isla Canela y Punta del Moral. Está estructurada en dos líneas de aguas dimensionadas para tratar 6250 m³/día cada una y para una población media de 42450 habitantes equivalentes, que en el mes de Agosto puede llegar a los 85875 habitantes equivalentes. El proceso de depuración del agua se lleva a cabo mediante un pretratamiento de la misma y un tratamiento secundario de lodos activos. El lodo biológico que se genera se separa por gravedad en decantadores circulares.

La estación depuradora de aguas residuales de Isla Cristina recoge las aguas residuales de esta población, con una media anual de 32474 habitantes equivalentes que en los meses de verano puede alcanzar los 78818 h-e. El proceso de depuración del agua residual consta, además de un pretratamiento de un tratamiento primario físico-químico al igual que el la EDAR de La Antilla. La separación del lodo se produce en dos decantadores circulares.

La EDAR de Guadix se pone en funcionamiento en el año 2000 y trata las aguas procedentes de este municipio con un caudal medio de 3270 m³/día. La depuración del agua residual se lleva a cabo mediante un proceso de lodos activos con aireación prolongada, habiendo realizado anteriormente un pretratamiento del agua que llega a la EDAR. La separación se lleva a cabo por gravedad en un decantador circular. La deshidratación del lodo se realiza mediante filtros de banda.

La EDAR de Mazagón trata las aguas residuales de esta población con un número medio anual de 8077 habitantes equivalentes que durante el mes de Agosto puede alcanzar los 31750 h-e. La EDAR consta de un pretratamiento y un proceso de depuración físico-químico empleando como coagulante policloruro de aluminio y como floculante un electrolito aniónico. La separación sólido-líquido se produce en un decantador circular por gravedad.

La EDAR de Moguer trata las aguas residuales procedentes de la población de Moguer y está estructurada en dos líneas de agua, dimensionadas para tratar el equivalente a 1562 m³/día por unidad y una población anual media de 15187 habitantes equivalentes. El proceso de depuración del agua, posterior al pretratamiento de la misma, es biológico por lodos activos con dos reactores, separándose el lodo mediante gravedad en decantadores circulares.

La EDAR de El Rompido trata las aguas residuales procedentes de la población de El Rompido y una parte de Nuevo Portil, con un número medio de 5498 habitantes equivalentes. En los meses de verano el número de habitantes equivalentes puede verse incrementado hasta los 15304. Se encuentra configurada con un pretratamiento del agua, un tratamiento primario físico-químico y un tratamiento secundario de lodos activos, sin embargo en la actualidad el tratamiento físico-químico no está en funcionamiento. La separación sólido-líquido se lleva a cabo en un decantador circular.

La EDAR de San Juan del Puerto trata las aguas residuales procedentes de los municipios de Beas, Trigueros y San Juan del Puerto, con una población equivalente de 19069 habitantes. Se encuentra configurada en una línea de agua, dimensionada para tratar 3000 m³/día de agua residual. Se realiza un pretratamiento de las aguas antes de proceder a su depuración. El proceso de depuración se lleva a cabo mediante un proceso biológico de lodos activos con aireación prolongada. La separación sólido-líquido se produce mediante decantación por gravedad en un decantador circular.

1.3.2. Concentraciones de sulfonatos de alquilbenceno lineales en lodos sin digestión

En lodos secundarios las concentraciones de LAS totales son bajas en todas las depuradoras estudiadas, variando desde 18,1 mg kg⁻¹ en la depuradora de Mazagón en el mes de Mayo y 278 mg kg⁻¹ en la depuradora de Isla Cristina en el mismo mes. Estas bajas concentraciones de LAS son debidas a que estos lodos son los procedentes del decantador secundario que se vuelven a bombear al reactor biológico para mantener la cantidad adecuada de lodos activos para el tipo de depuración, por lo que están formados principalmente por biomasa microbiana generada en el proceso de depuración.

En los lodos deshidratados se observan concentraciones de LAS totales muy variables, siendo pequeñas (entre 81,6 y 364 mg kg⁻¹) en las depuradoras de Ayamonte, El Rompido, San Juan del Puerto, Moguer y Mazagón, y muy elevadas en las depuradoras de La Antilla, Isla Cristina y Guadix (entre 5717 y 11599 mg kg⁻¹). Estos lodos, al no sufrir ningún tipo de digestión, son altamente dependientes de las características (físicas, químicas y biológicas) del agua que entra en la EDAR y de las concentraciones de LAS en la misma, así como de los procesos de depuración a los que somete. En las *Figura 3.20* se muestran las concentraciones de LAS totales en los dos tipos de lodos estudiados.

Los homólogos de LAS de cadena carbonada entre 10 y 13 átomos de carbono presentan, en los distintos tipos de lodos estudiados (secundarios y deshidratados), un comportamiento parecido al de la suma de sulfonatos de alquilbenceno lineales como se puede observar en las *Figuras 3.21-3.24*.

Figura 3.20. Concentración de LAS totales en lodos secundarios y deshidratados.

A: EDARs de Ayamonte, El Rompido, San Juan del Puerto, Moguer y Mazagón.

B. EDARs de La Antilla, Guadix e Isla Cristina

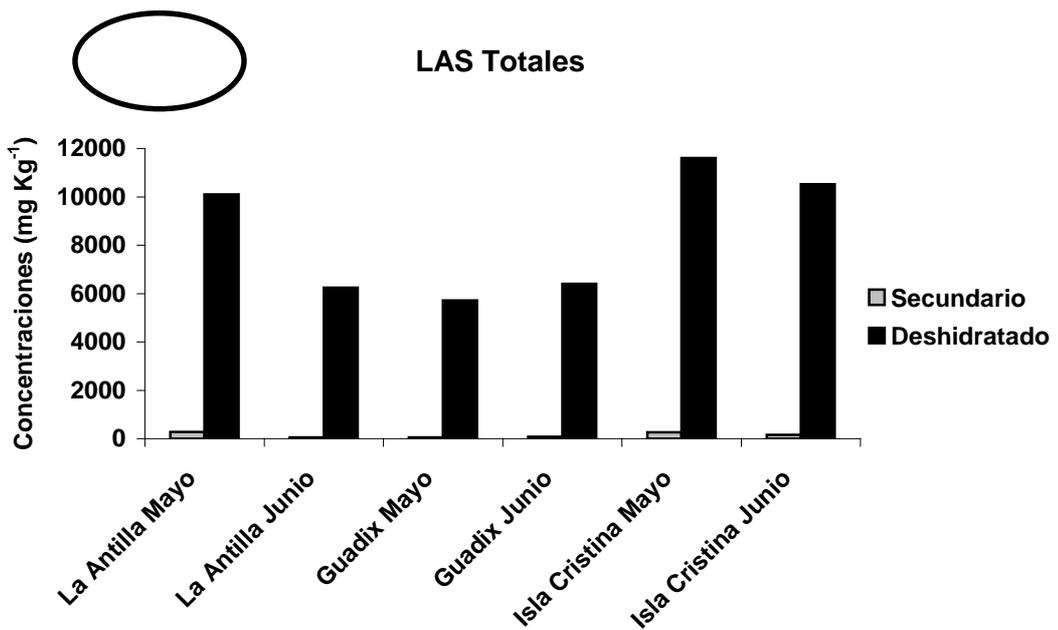
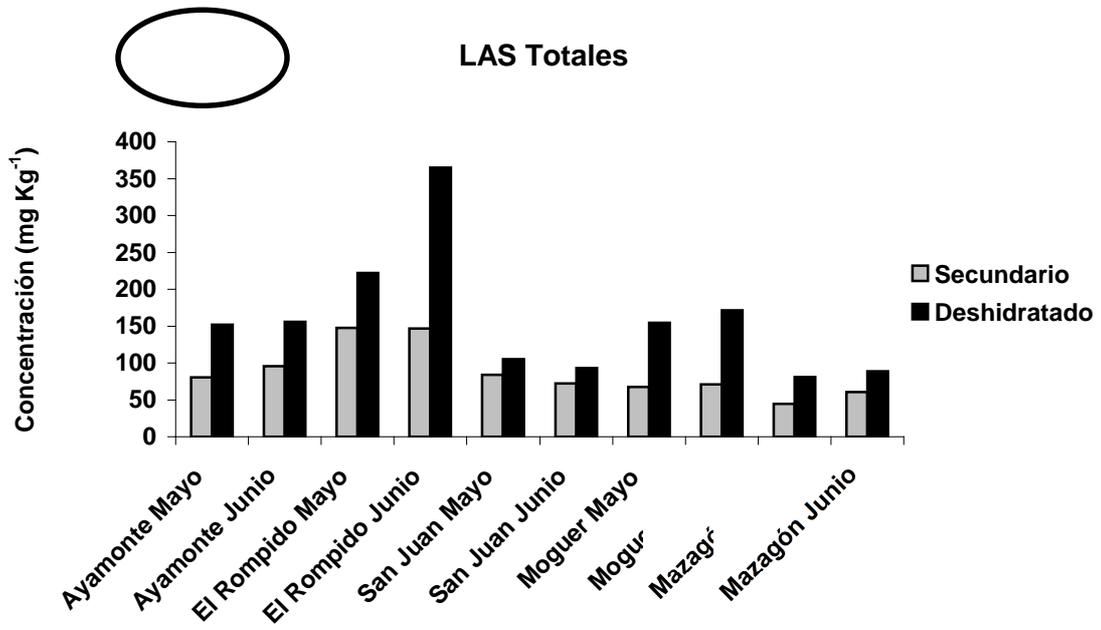


Figura 3.21. Concentración de LAS C-10 en lodos secundarios y deshidratados.

A: EDARs de Ayamonte, El Rompido, San Juan del Puerto, Moguer y Mazagón.

B. EDARs de La Antilla, Guadix e Isla Cristina

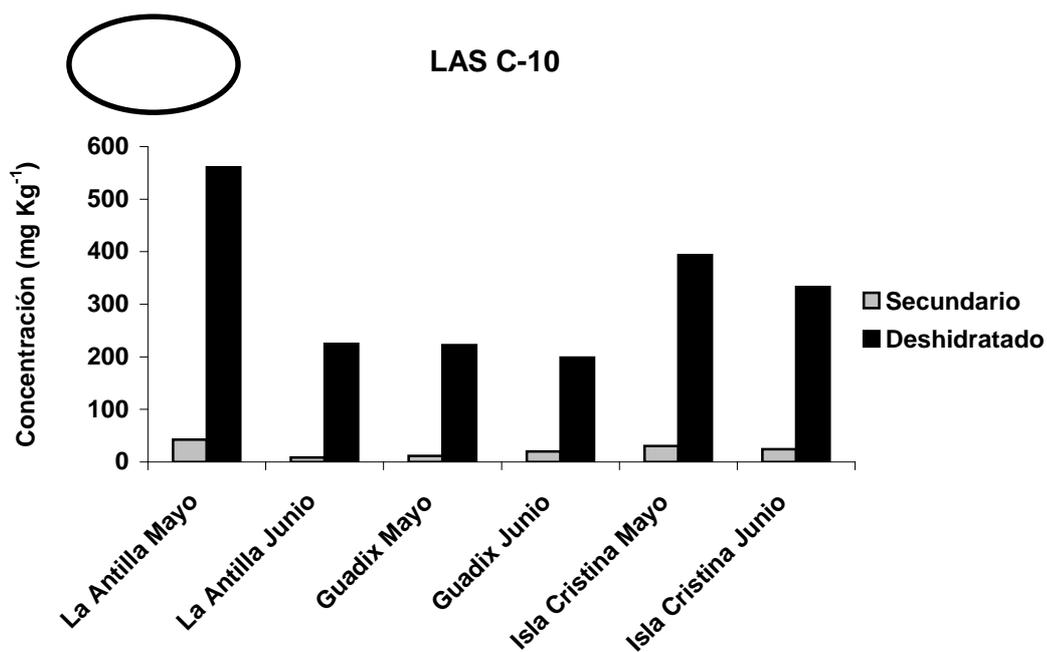
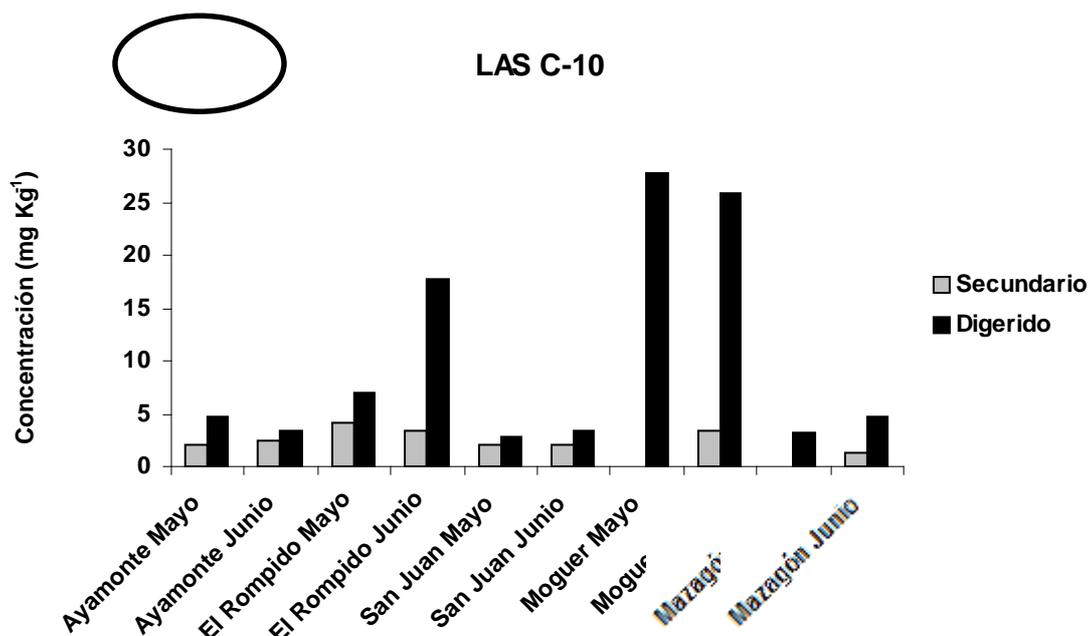


Figura 3.22. Concentración de LAS C-11 en lodos secundarios y deshidratados.

A: EDARs de Ayamonte, El Rompido, San Juan del Puerto, Moguer y Mazagón.

B. EDARs de La Antilla, Guadix e Isla Cristina

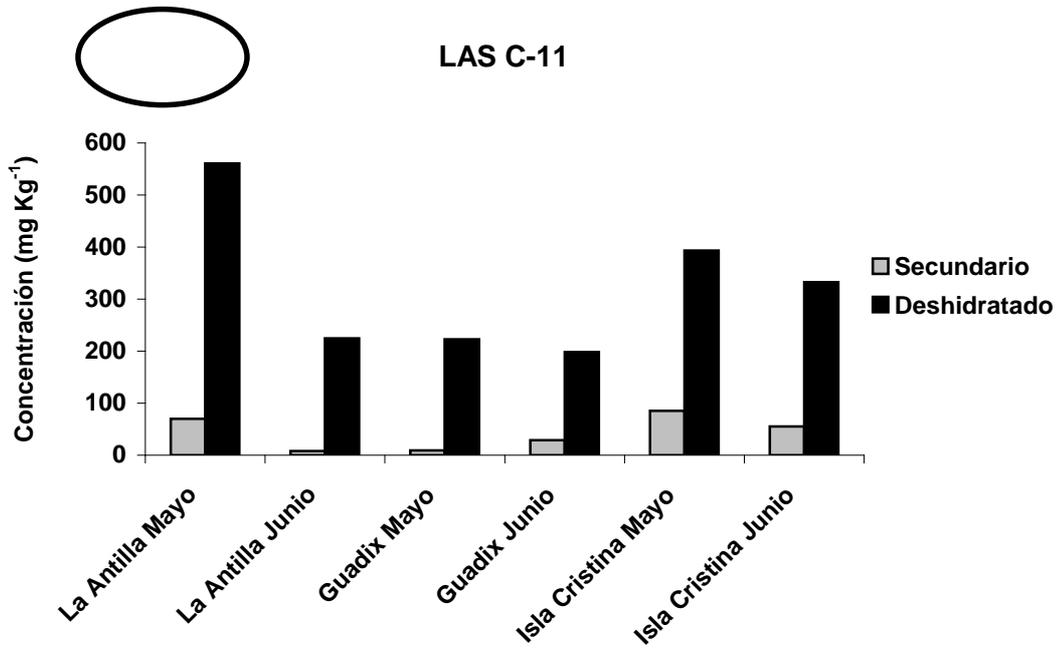
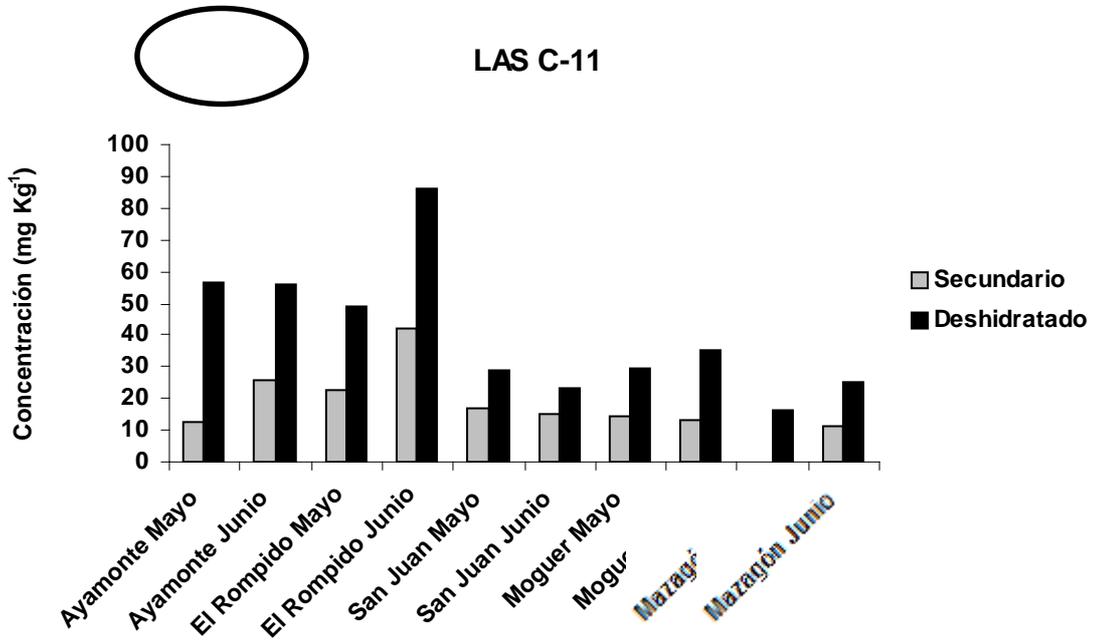


Figura 3.23. Concentración de LAS C-12 en lodos secundarios y deshidratados.

A: EDARs de Ayamonte, El Rompido, San Juan del Puerto, Moguer y Mazagón.

B. EDARs de La Antilla, Guadix e Isla Cristina

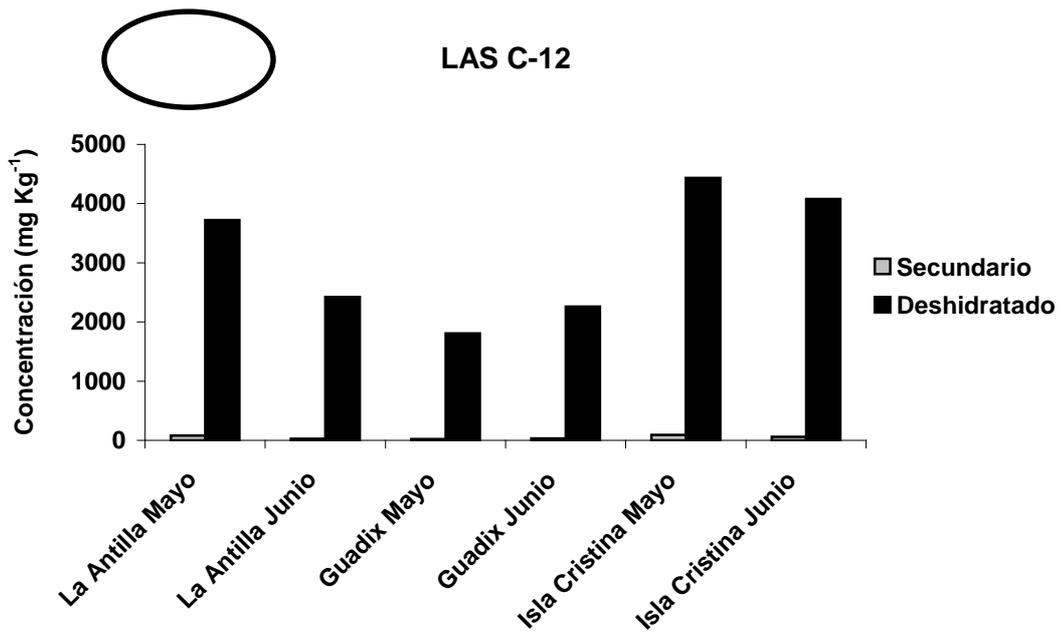
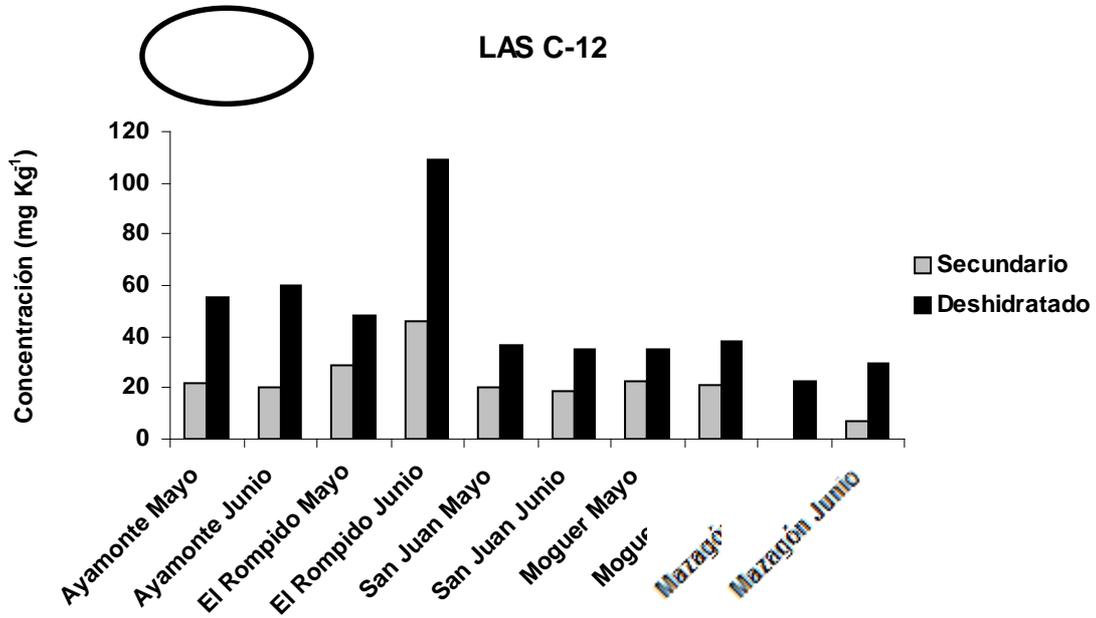
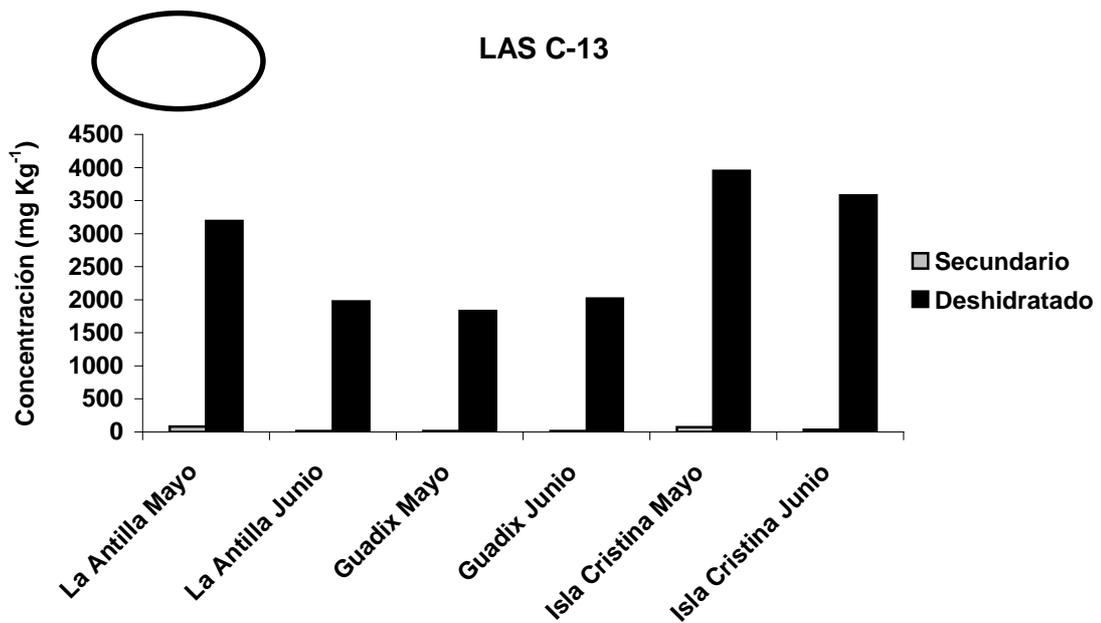
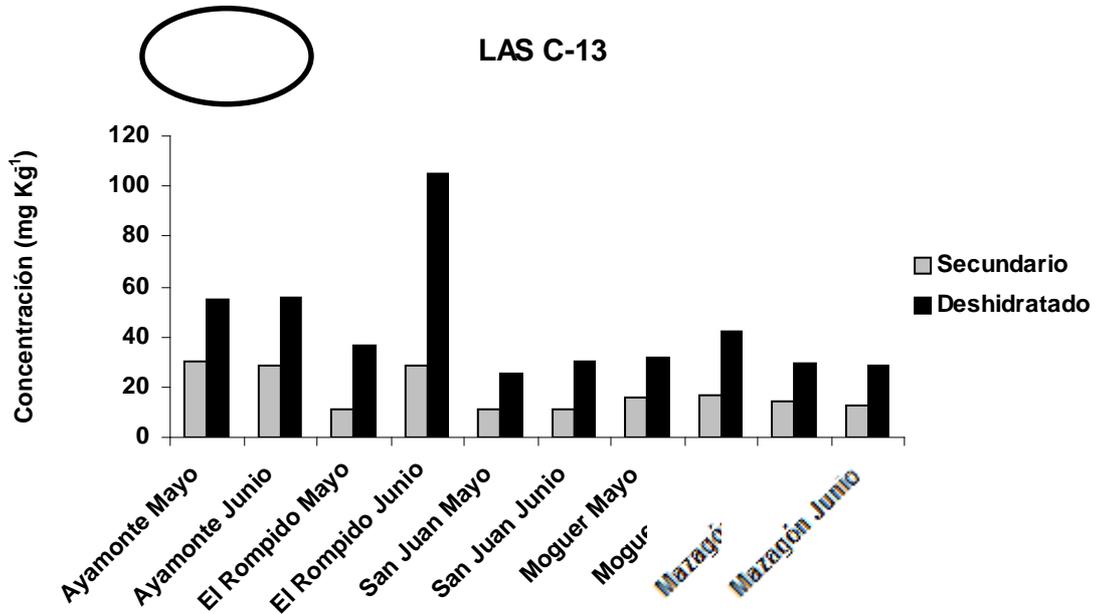


Figura 3.24. Concentración de LAS C-13 en lodos secundarios y deshidratados.

A: EDARs de Ayamonte, El Rompido, San Juan del Puerto, Moguer y Mazagón.

B. EDARs de La Antilla, Guadix e Isla Cristina



En las Figuras 3.25 y 3.26 se presentan las concentraciones de los homólogos de LAS en lodos secundarios y deshidratados. Se observa, por lo general, mayores concentraciones de los homólogos a medida que aumenta la longitud de la cadena alquílica, lo que es de esperar, dado a que la velocidad de degradación es inversamente proporcional a la longitud de la cadena carbonada. Teniendo en cuenta la relación de los homólogos en las mezclas comerciales de sulfonatos de alquilbenceno lineales (C10:C11:C12:C13 / 13:30:33:24), por lo que los homólogos C-10 y C-13 se introducen en el medio ambiente en menor proporción que los C-11 y C-12, y la velocidad de degradación de los mismos, se pueden observar en algunas muestras concentraciones similares de LAS C-12 y LAS C-13 como en el caso de las depuradoras de la Antilla y El Rompido en el mes de Mayo en lodos secundarios y en las de Ayamonte y Guadix en mismo mes en lodos deshidratados, e incluso concentraciones del homólogo C-13 inferiores a las concentraciones del LASC-12, como en el caso de Moguer y Guadix en lodos secundarios y en La Antilla o Isla Cristina en lodos deshidratados en los dos meses estudiados. Como ya hemos comentado anteriormente Prats et al. encuentran relaciones similares entre los homólogos.

En la Tabla 3.4 se presentan las concentraciones de LAS homólogos y totales en lodos de depuradoras en las que no lleva a cabo digestión del mismo.

Figura 3.25. Concentración de LAS homólogos en lodos secundarios

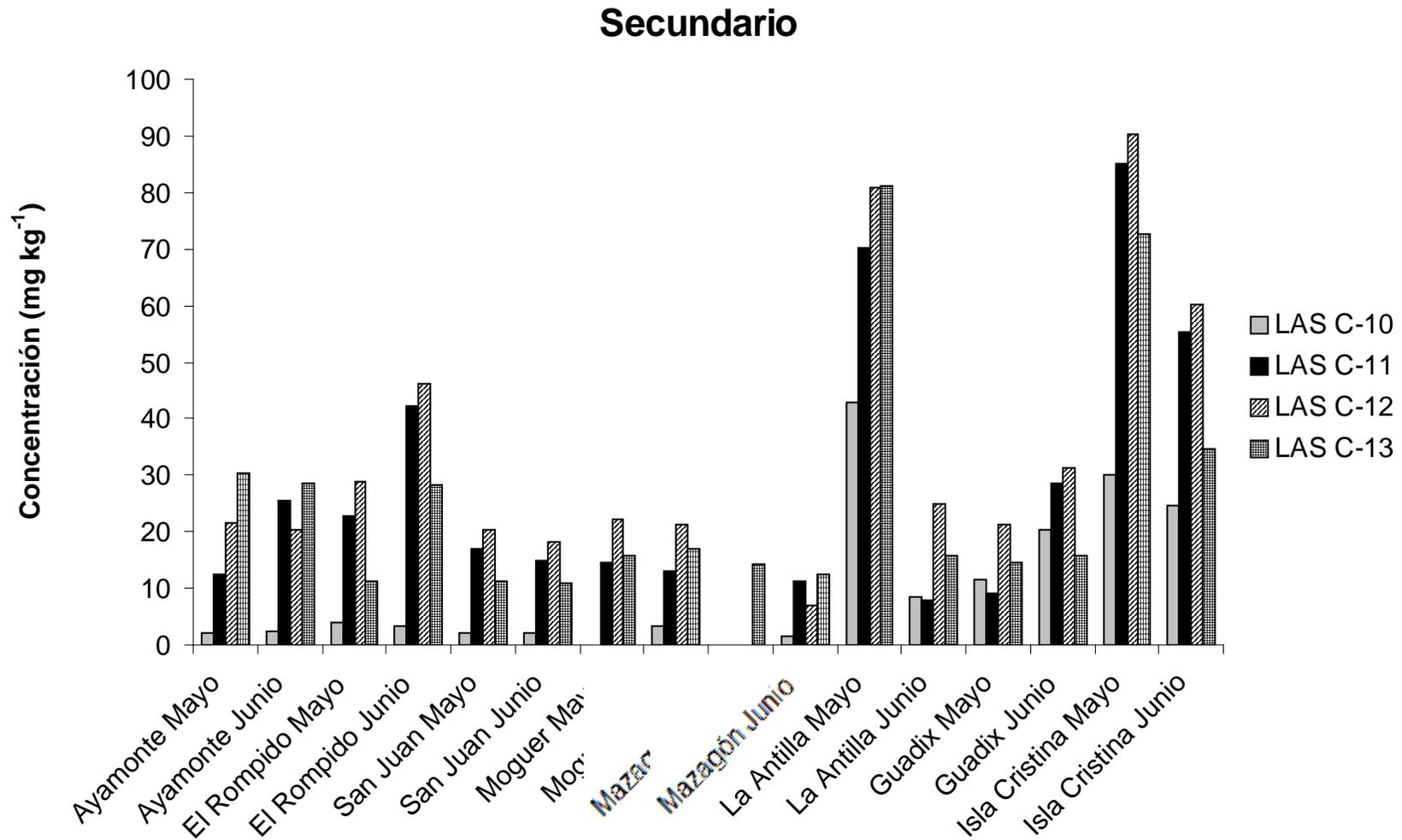


Figura 3.26. Concentración de LAS homólogos en deshidratados.

A: EDARs de Ayamonte, El Rompido, San Juan del Puerto, Moguer y Mazagón.

B. EDARs de La Antilla, Guadix e Isla Cristina

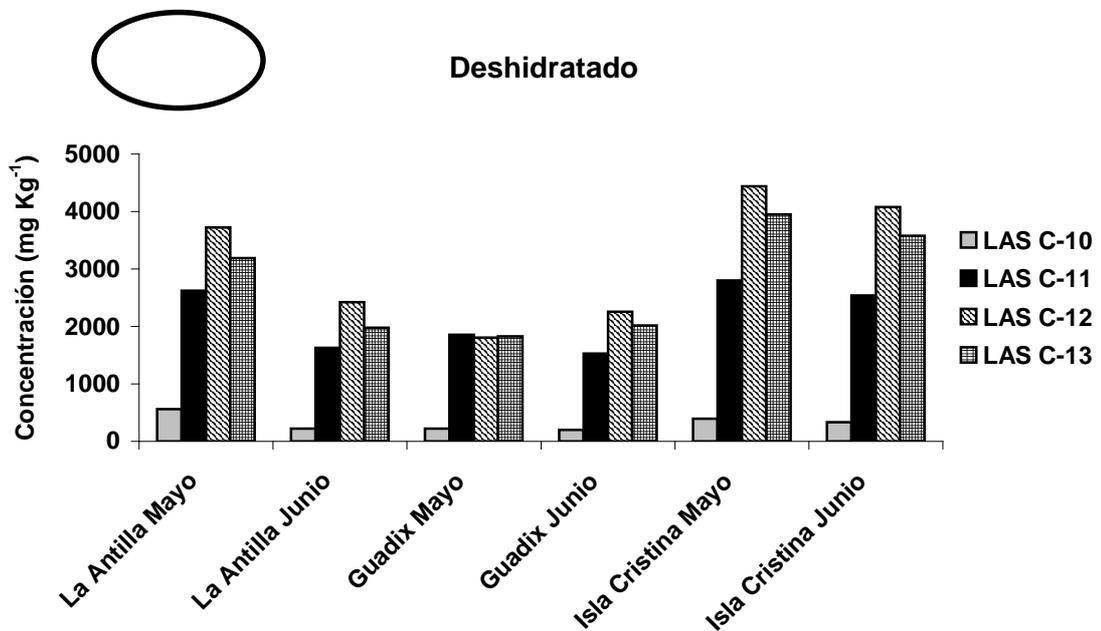
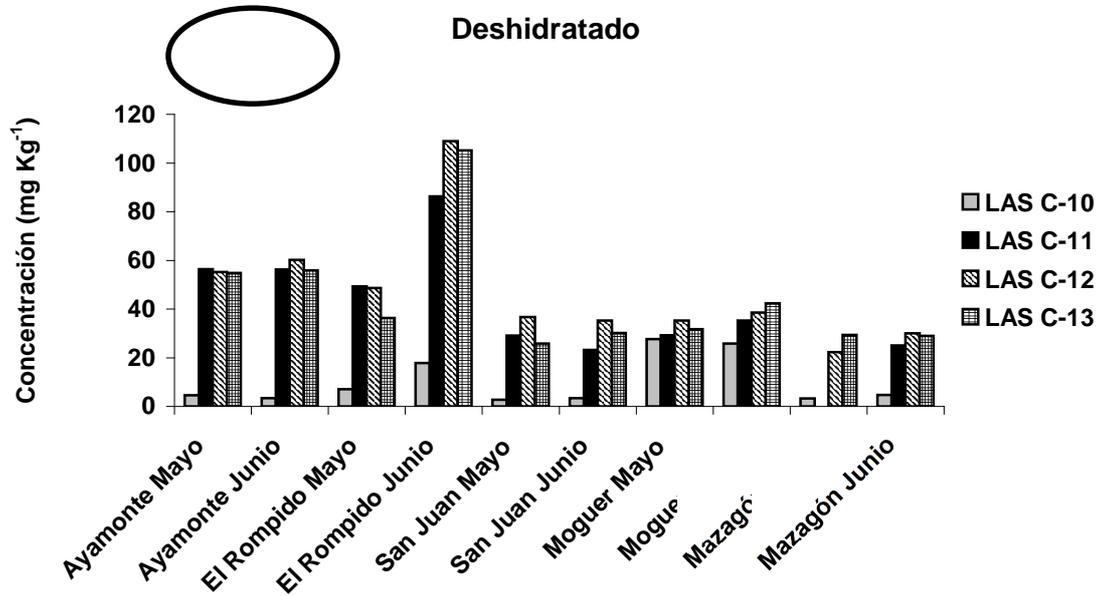


Tabla 3.4. Concentraciones de LAS en lodos de EDARs sin digestión

	LAS C-10 mg kg ⁻¹		LAS C-11 mg kg ⁻¹		LAS C-12 mg kg ⁻¹		LAS C-13 mg kg ⁻¹		LAS Totales mg kg ⁻¹	
	Recirculado	Deshidratado	Recirculado	Deshidratado	Recirculado	Deshidratado	Recirculado	Deshidratado	Recirculado	Deshidratado
Ayamonte Mayo	3,99 ± 0,21	4,61 ± 0,31	12,3 ± 0,4	56,2 ± 1,3	21,8 ± 1,5	55,7 ± 1,3	30,9 ± 1,0	55,6 ± 1,3	68,8 ± 1,7	152 ± 1
Ayamonte Junio	3,41 ± 0,16	3,41 ± 0,19	26,2 ± 1,1	56,6 ± 1,1	20,0 ± 0,7	60,2 ± 1,8	28,8 ± 1,3	56,5 ± 1,6	78,4 ± 1,8	156 ± 2
El Rompido Mayo	4,11 ± 0,11	7,11 ± 0,61	23,1 ± 0,8	49,0 ± 1,7	29,9 ± 1,2	49,6 ± 0,9	11,1 ± 0,7	36,3 ± 1,8	68,5 ± 0,7	222 ± 2
El Rompido Junio	3,48 ± 0,09	18,2 ± 1,0	42,3 ± 1,2	86,2 ± 2,3	46,6 ± 2,1	109 ± 2	28,2 ± 0,3	105 ± 1	120 ± 2	364 ± 2
San Juan Mayo	3,39 ± 0,14	2,86 ± 0,22	17,4 ± 0,3	29,2 ± 0,5	20,2 ± 1,8	37,2 ± 0,7	11,7 ± 10,2	26,0 ± 0,4	52,5 ± 0,6	105 ± 1
San Juan Junio	4,23 ± 0,18	3,41 ± 0,10	15,3 ± 0,5	23,1 ± 0,8	18,8 ± 1,3	35,7 ± 1,0	10,6 ± 0,6	30,1 ± 1,8	48,4 ± 1,3	93 ± 1
Moguer Mayo	< LOQ	28,5 ± 1,0	14,4 ± 0,4	29,2 ± 1,2	22,3 ± 0,8	35,0 ± 1,1	16,1 ± 0,4	32,8 ± 1,7	52,9 ± 1,8	155 ± 1
Moguer Junio	3,55 ± 0,15	26,3 ± 1,9	13,2 ± 0,9	35,3 ± 0,9	21,5 ± 1,6	38,5 ± 1,4	17,7 ± 1,0	42,5 ± 0,3	55,5 ± 0,9	171 ± 3
Mazagón Mayo	3,40 ± 0,13	3,27 ± 0,16	< LOQ	16,6 ± 0,4	< LOQ	22,2 ± 0,6	14,6 ± 0,8	29,9 ± 0,8	18,1 ± 0,3	81,6 ± 1,8
Mazagón Junio	3,82 ± 0,10	4,77 ± 0,19	11,7 ± 0,3	25,4 ± 1,0	7,27 ± 0,31	30,3 ± 1,4	12,4 ± 0,6	29,1 ± 1,0	34,2 ± 1,0	89,7 ± 2,1
La Antilla Mayo	43,2 ± 0,6	561 ± 2	70,4 ± 1,0	2624 ± 9	81,3 ± 1,7	3724 ± 13	81,3 ± 2,0	3189 ± 20	275 ± 3	10099 ± 26
La Antilla Junio	8,58 ± 0,37	225 ± 2	7,92 ± 0,4	1626 ± 11	25,5 ± 1,5	2420 ± 11	16,6 ± 0,5	1976 ± 11	57,2 ± 1,3	6247 ± 21
Guadix Mayo	11,3 ± 1,1	222 ± 1	9,00 ± 0,6	1856 ± 9	21,0 ± 0,6	1807 ± 9	15,9 ± 0,4	1830 ± 13	57,4 ± 0,8	5717 ± 13
Guadix Junio	20,6 ± 0,8	198 ± 1	29,8 ± 0,7	1528 ± 8	31,6 ± 2,0	2258 ± 9	16,9 ± 0,6	2016 ± 12	96,6 ± 1,4	6402 ± 15
Isla Cristina Mayo	30,2 ± 0,9	393 ± 2	85,3 ± 1,3	2799 ± 12	90,1 ± 2,3	4436 ± 17	72,7 ± 1,7	3951 ± 18	278 ± 2	11599 ± 20
Isla Cristina Junio	24,7 ± 0,8	332 ± 1	55,8 ± 1,9	2538 ± 16	60,9 ± 1,2	4077 ± 18	34,1 ± 1,3	3579 ± 15	155 ± 2	10525 ± 22

1.4. Comparativa entre EDARs con distinta tecnología. Análisis comparativo con la legislación

La utilización de los lodos con fines agrícolas está regulada por la Unión Europea en la Directiva 86/278/CEE relativa a la protección el medio ambiente, en la que no se establecen valores límites para los sulfonatos de alquilbenceno lineales. Sin embargo, desde hace algunos años se están revisando las disposiciones de esta Directiva y en último borrador difundido aparece un valor límite de LAS totales de 2600 mg kg⁻¹ en lodos que se van a aplicar a suelos.

En la *Figura 3.27* y en la *Tabla 3.5* y se muestran las concentraciones obtenidas de LAS totales en los distintos lodos de las diferentes EDARs estudiadas. Tanto en las EDARs con digestión aerobia del lodo como en las de digestión anaerobia, sólo los lodos secundarios presentan concentraciones de LAS totales inferiores al límite máximo citado en el borrador de la Directiva Europea (2600 mg kg⁻¹), pero estos lodos no se van a aplicar directamente al suelo. Los lodos deshidratados de estas EDARs en las que se lleva a cabo digestión del lodo (aerobia o anaerobia) presentan valores superiores al límite propuesto en el citado borrador. En las depuradoras en las que no se lleva a cabo digestión del lodo, los lodos secundarios presentan también valores muy inferiores al límite propuesto y con respecto a los lodos deshidratados nos encontramos dos casos diferenciados: en las EDARs de Ayamonte, El Rompido, San Juan del Puerto, Moguer y Mazagón las concentraciones medidas de LAS totales son muy bajas, no superando los 400 mg kg⁻¹, mientras que en las depuradoras de La Antilla, Guadix e Isla Cristina las concentraciones fueron elevadas (> 5600 mg kg⁻¹), muy superiores al límite propuesto.

Estos datos concuerdan con los publicados previamente por Gómez-Rico et al. [55], según los cuales el 82 % de las muestras de lodos deshidratados que analizan poseen una concentración de LAS totales inferior a 10000 mg kg⁻¹, el 12 % presentan concentraciones que están comprendidas entre 10000 mg kg⁻¹ y 20000 mg kg⁻¹ y el 6 % presentan valores superiores a 20000 mg kg⁻¹ pero sólo dos muestras de lodos analizados (uno de una EDAR con digestión anaerobia del lodo y otro de una EDAR con digestión aerobia) presentan valores inferiores a 2600 mg kg⁻¹ (límite del borrador de la Directiva).

Como se ha comentado anteriormente, en el lodo compostado las concentraciones de LAS decrecen debido a la degradación de los mismos que se produce en el proceso de compostaje. En los lodos compostados de Sevilla y Granada, las concentraciones de

sulfonatos de alquilbenceno lineales fueron de 1639 mg kg⁻¹ y 1426 mg kg⁻¹ respectivamente, por lo que el proceso de compostaje al que se somete al lodo deshidratado que sale de la EDAR reduce las concentraciones de LAS totales hasta valores inferiores al límite propuesto en el borrador de la Directiva 86/278/CEE para su aplicación a suelos.

Figura 3.27. Concentración de LAS totales en lodos de las distintas EDARs estudiadas

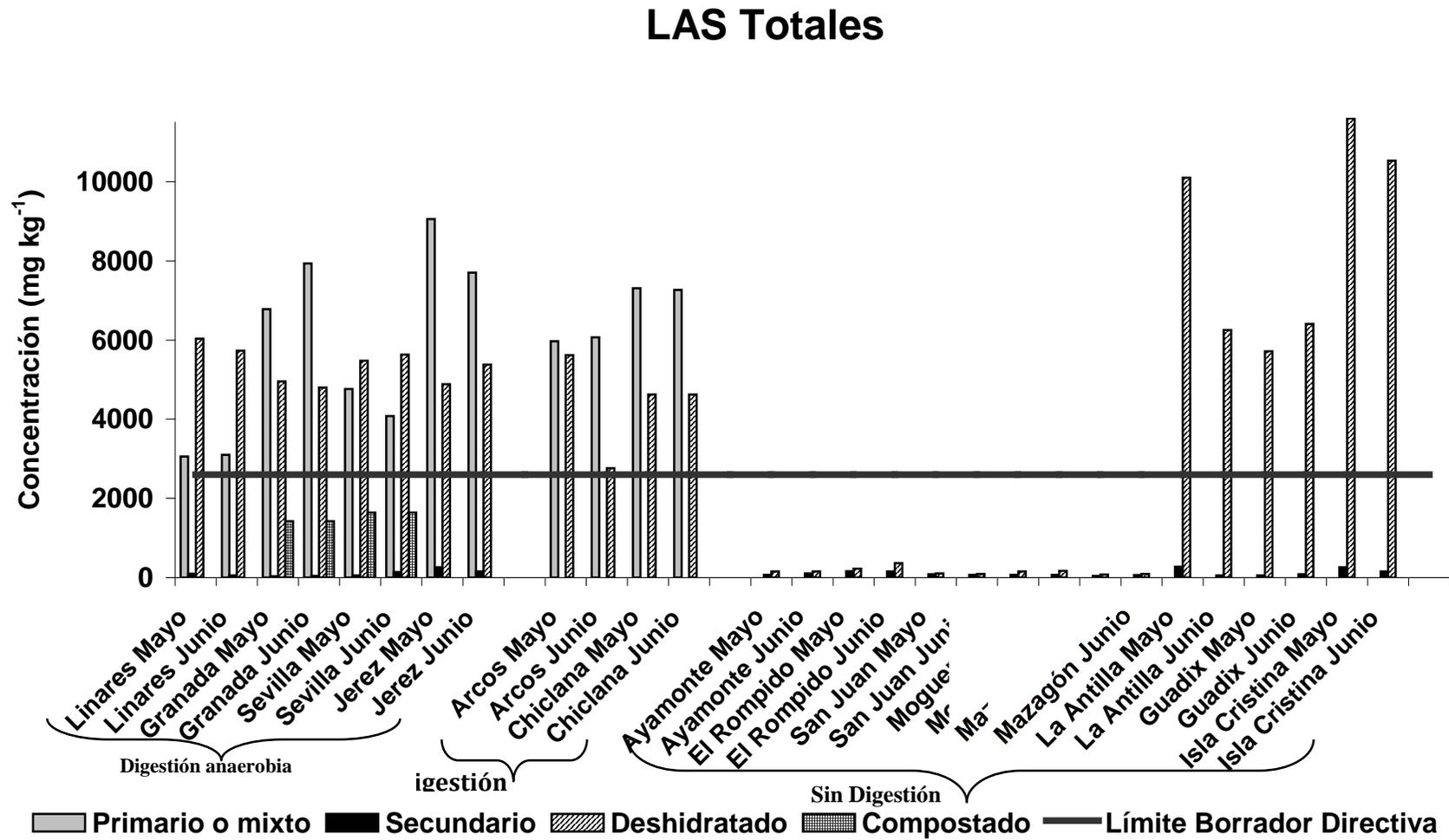


Tabla 3.5. Concentración de LAS totales en lodos de las distintas EDARs estudiadas

		Primarios o mixtos	Secundarios	Deshidratado	
EDARs digestión anaerobia	Linares Mayo	3055 ± 6	101 ± 2	6029±19	
	Linares Junio	3104 ± 7	58,0 ± 1,9	5731 ± 5	
	Granada Mayo	6776±10	33,2 ± 2,0	4954±17	
	Granada Junio	7932±14	39,6 ± 0,6	4795±19	
	Sevilla Mayo	4766±11	55,3 ± 1,5	5478±17	
	Sevilla Junio	4081±14	141 ± 2	5632±16	
	Jerez Mayo	9054±19	260 ± 2	4882±11	
	Jerez Junio	7703±16	155 ± 2	5375±16	
			Primarios o mixtos	Deshidratado	
	EDARs digestión aerobia	Arcos Mayo	5969 ± 15		5618 ± 19
		Arcos Junio	6066 ± 17		2763 ± 14
		Chiclana Mayo	7310 ± 16		4621 ± 14
Chiclana Junio		7265 ± 20		4624 ± 16	
		Secundarios	Deshidratado		
EDARs sin digestión	Ayamonte Mayo		68,8 ± 1,7	152 ± 1	
	Ayamonte Junio		78,4 ± 1,8	156 ± 2	
	El Rompido Mayo		68,5 ± 0,7	222 ± 2	
	El Rompido Junio		120 ± 2	364 ± 2	
	San Juan Mayo		52,5 ± 0,6	105 ± 1	
	San Juan Junio		48,4 ± 1,3	93 ± 1	
	Moguer Mayo		52,9 ± 1,8	155 ± 1	
	Moguer Junio		55,5 ± 0,9	171 ± 3	
	Mazagón Mayo		18,1 ± 0,3	81,6 ± 1,8	
	Mazagón Junio		34,2 ± 1,0	89,7 ± 2,1	
	La Antilla Mayo		275 ± 3	10099 ± 26	
	La Antilla Junio		57,2 ± 1,3	6247 ± 21	
	Guadix Mayo		57,4 ± 0,8	5717 ± 13	
	Guadix Junio		96,6 ± 1,4	6402 ± 15	
	I. Cristina Mayo		278 ± 2	11599 ± 20	
	I. Cristina Junio		155 ± 2	10525 ± 22	

Lodo compostado Sevilla	1639 ± 8
--------------------------------	----------

Lodo compostado Granada	1426 ± 11
--------------------------------	-----------

Con respecto a los homólogos de LAS, presentan un comportamiento similar en las distintas EDARs, aumentando la concentración de cada homólogo con la cadena alquílica debido a la relación entre ellos en las mezclas comerciales de surfactantes y a que los homólogos de cadena corta se degradan más rápidamente que los de cadena larga, excepto para el LAS C-13 que presenta concentraciones similares al homólogo C-12. En las *Figuras 3.28-3.31* se muestran las concentraciones de cada homólogo en lodos deshidratados de las EDARs estudiadas.

Figura 3.28. Concentración de LAS C-10 en lodos de las distintas EDARs estudiadas

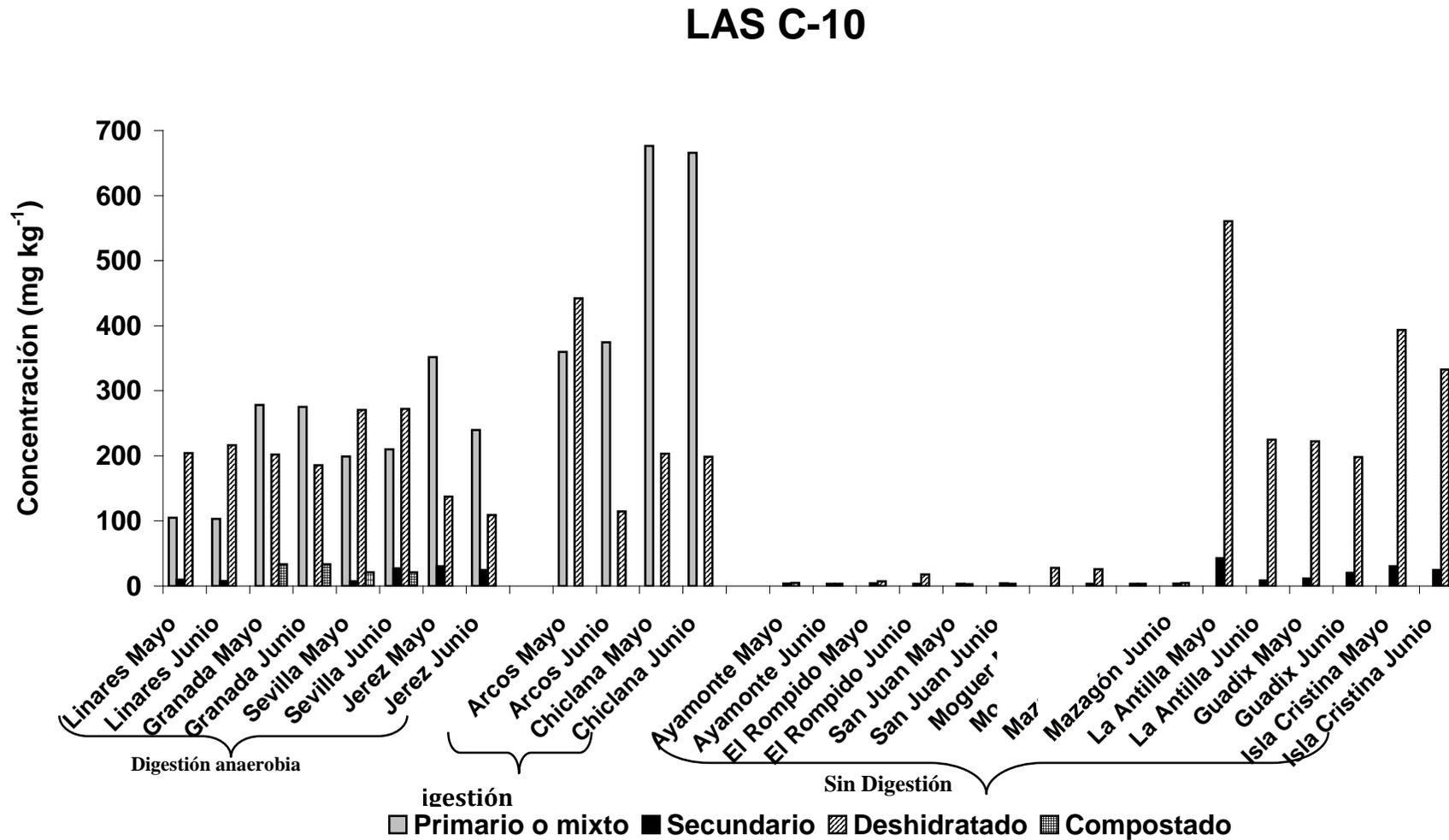


Figura 3.29. Concentración de LAS C-11 en lodos de las distintas EDARs estudiadas

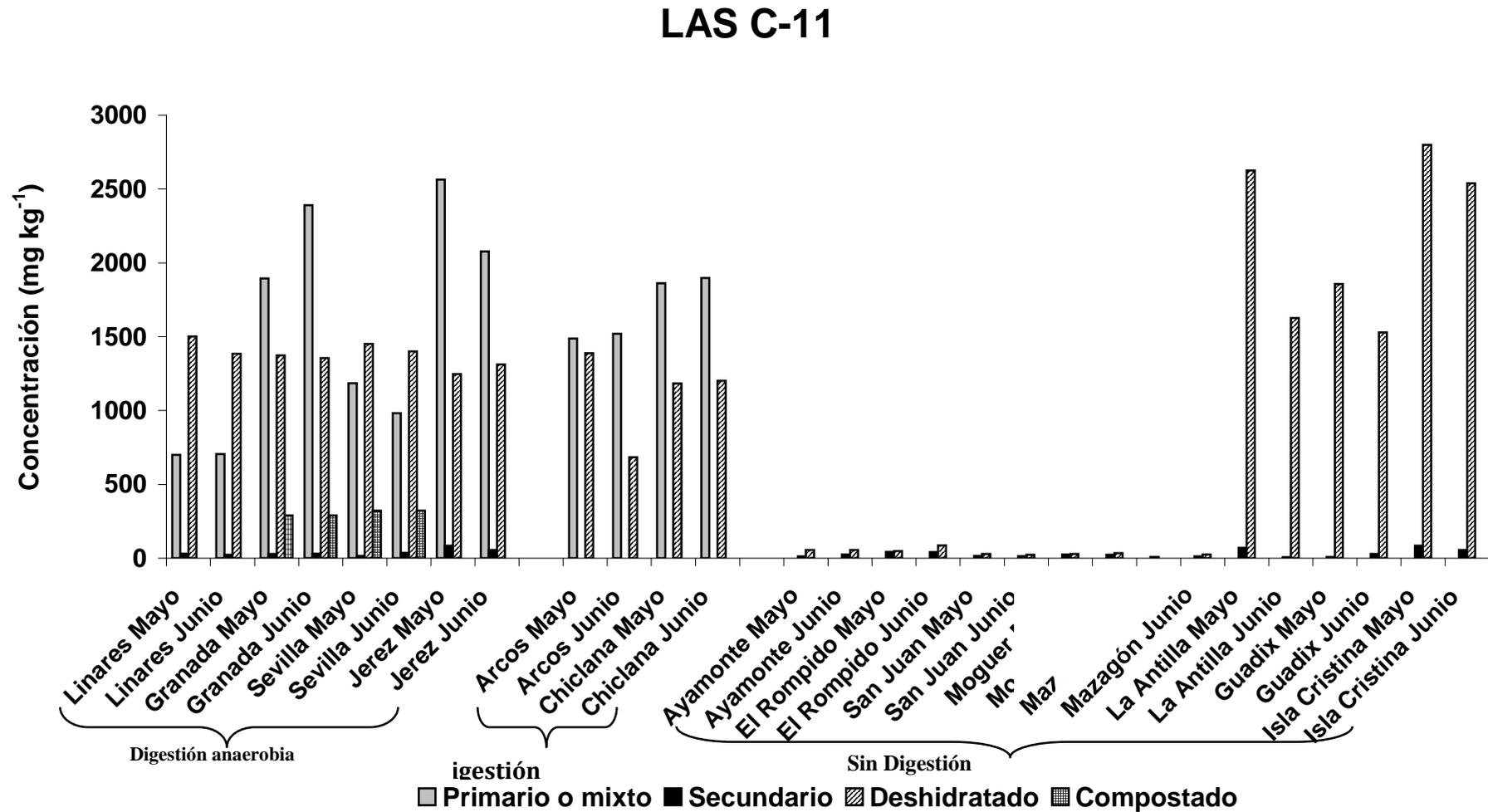


Figura 3.30. Concentración de LAS C-12 en lodos de las distintas EDARs estudiadas

LAS C-12

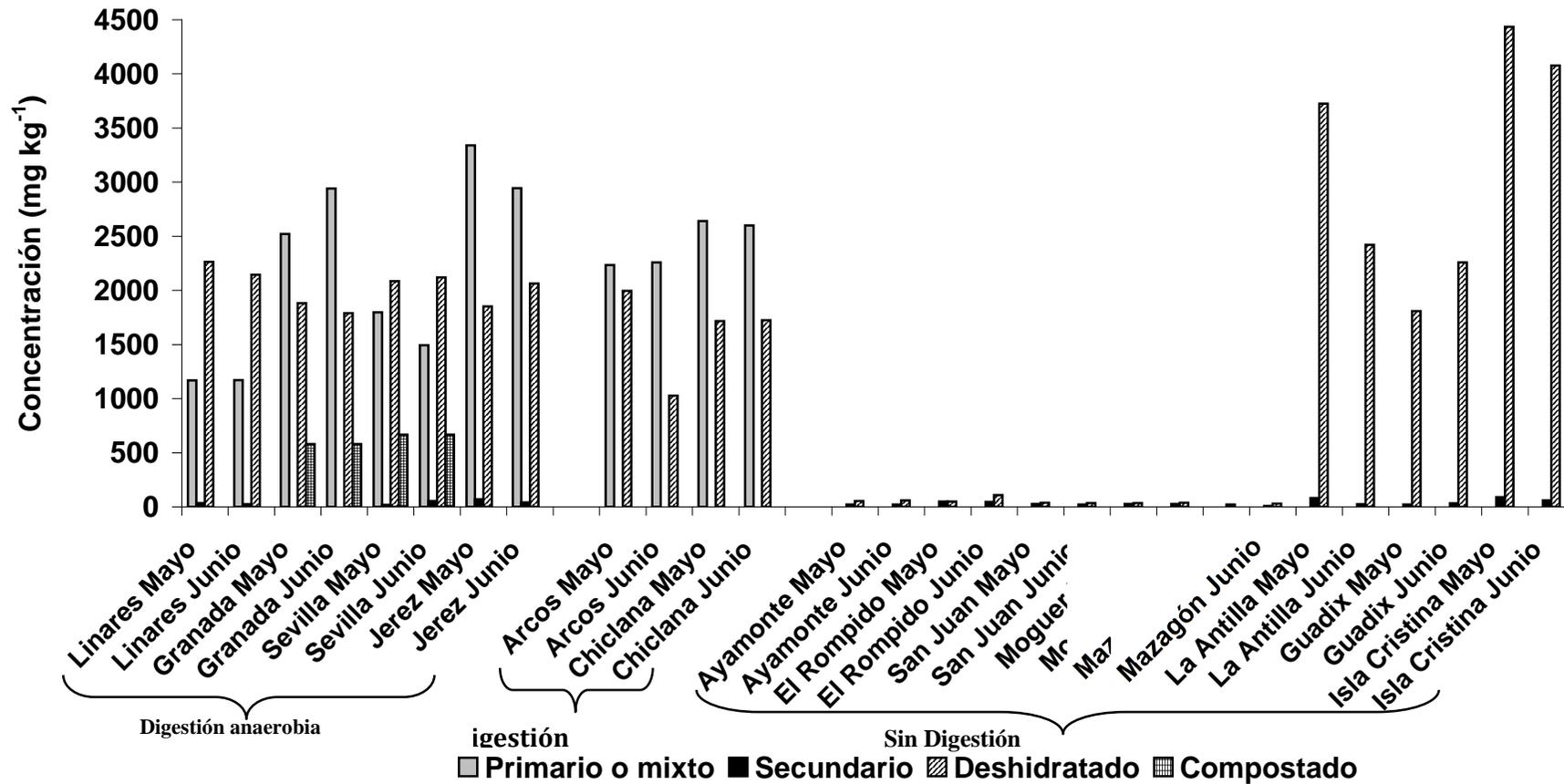
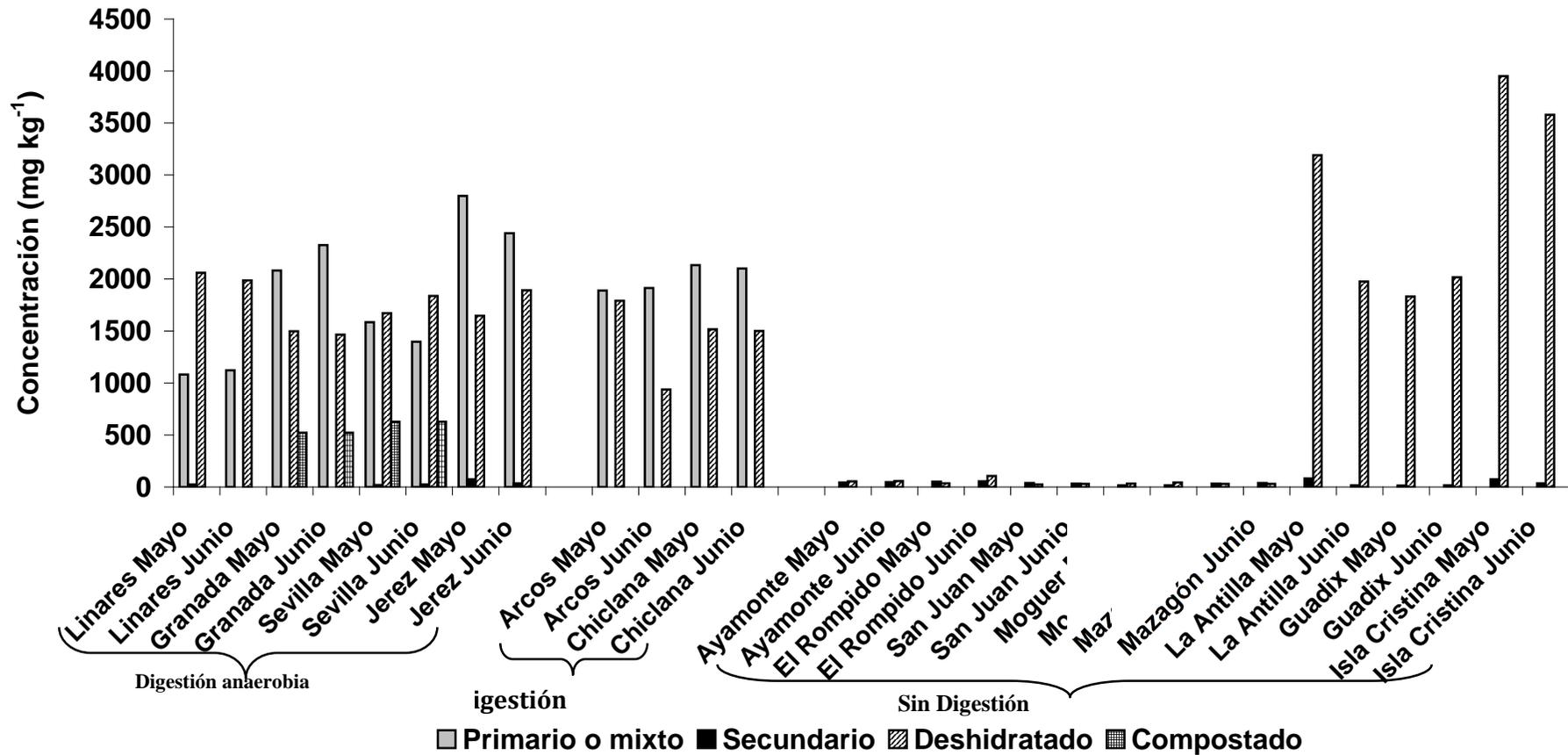


Figura 3.31. Concentración de LAS C-13 en lodos de las distintas EDARs estudiadas

LAS C-13



2. PARÁMETROS NO ESPECÍFICOS

A continuación se presentan los resultados de los parámetros de caracterización (humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos) y de metales obtenidos en los distintos tipos de lodos de las distintas estaciones depuradoras de aguas residuales.

2.1. Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos

En las *Tablas 3.6-3.9* se muestran los porcentajes de humedad, sólidos fijos y sólidos volátiles en los distintos tipos de lodos de las distintas EDARs estudiadas.

2.1.1. Humedad

Los mayores valores de humedad se encontraron en los lodos secundarios, seguidos de los primarios y mixtos y de los digeridos o deshidratados. Por último, los compostados fueron los que presentaron los valores más bajos de humedad. Esto se explica fácilmente teniendo en cuenta los procesos a los que se ha sometido cada tipo de lodo.

En los lodos secundarios y primarios, las variaciones en los valores de humedad se deben al sistema de espesado, en el primer caso por flotación y en el segundo sedimentación por gravedad, aunque puede influir también, en menor medida, algunas características del lodo como el contenido en bicarbonatos, la superficie específica o el contenido en materia orgánica, etc. Tras el calentamiento a 105 °C al que se someten los lodos para la determinación la humedad, estos parámetros influyen en la eliminación del agua ocluida, del agua de cristalización, en las pérdidas de CO₂, en la transformación de bicarbonatos a carbonatos o en la pérdida de material orgánico por volatilización respectivamente.

Los lodos digeridos y deshidratados presentan menores porcentajes de humedad ya que se han tratado físicamente mediante centrífugas o filtros de bandas para eliminar el agua asociada.

Los menores valores de humedad se presentan, como es de esperar, en los lodos compostados, debido a su larga exposición al sol ya que éstos se disponen extendidos en grandes superficies de terreno, lo que facilita su secado.

El porcentaje de humedad en lodos primarios varió desde el 94,01 %, en la muestra de lodo del mes de mayo de la depuradora de Jerez de la Frontera (Cádiz), al 91,67 % en la muestra de lodo de la depuradora de Linares en el mes de junio. En lodos secundarios, se observaron valores de humedad comprendidos entre 97,45 % para el lodo de la depuradora de Ayamonte en el mes de Junio y 95,21 % en la depuradora de Jerez en el mes de Junio. En los lodos deshidratados el mayor porcentaje de humedad se obtiene para el lodo del mes de Mayo de la depuradora de Jerez de la Frontera (87,37 %), y el menor corresponde a la muestra de lodo del mes de Abril de la depuradora de La Antilla (82,31 %). En los lodos compostados el porcentaje de humedad fue de 23,40 % y 20,31 % para las depuradoras de Sevilla (Coperó) y Granada (Los Vados) respectivamente.

2.1.2. Sólidos Volátiles y Sólidos Fijos

Los sólidos fijos están relacionados con la materia mineral del lodo, por lo que cabe esperar que los mayores porcentajes se den en el lodo compostado, seguido del digerido, primario y mixto, y por último el lodo secundario, ya que su composición es fundamentalmente orgánica. Los lodos primarios procedentes de los restos animales y vegetales tienen un porcentaje mineral algo superior a los secundarios. El proceso de digestión supone una eliminación de la materia orgánica y por tanto un mayor porcentaje de sólidos fijos. Por último, en el compostaje de los lodos, se produce de forma espontánea un proceso de digestión aerobia mientras es secado al aire, que se traduce en una pérdida de materia orgánica que enriquece el lodo en materia mineral. Los sólidos volátiles se relacionan con la materia orgánica del lodo, por lo que el porcentaje que cabe esperar en cada tipo de lodo se explica de forma inversa a la explicación dada para los sólidos fijos.

Las concentraciones de sólidos fijos en lodos primarios variaron entre 41,20 % para el lodo de Linares del mes de junio y 23,71 % para el lodo del mes de Abril de la depuradora de Sevilla (Coperó). En lodos secundarios se encontraron, como es de esperar, los porcentajes de sólidos fijos más bajos, y variaron entre 35,20 % para el lodo de la depuradora de Linares en el mes de junio y 17,98 % (Sevilla, mayo). En los lodos

deshidratados se obtuvieron porcentajes variables entre el 56,72 % (Isla Cristina, junio) y el 27,11 % (Chiclana mayo). En los lodos compostados la concentración de sólidos fijos fueron mayores que en los otros tipos lodos, los valores fueron de 71,55% para el lodo compostado de Sevilla y del 66,15 % para el de Granada.

Las concentraciones más altas de sólidos volátiles en lodos primarios, secundarios y deshidratados corresponden al mes de Abril de la depuradora de Sevilla (76,29 %), mes de Mayo de la depuradora de El Rompido (84,29 %) y al mes mayo de la depuradora de Chiclana (72,89 %), respectivamente. Los porcentajes más bajos en lodos primarios y secundarios corresponden al mes de junio de la EDAR de Linares (58,58 % y 64,80% resopectivamente) y los de lodo deshidratado al mes de mayo de la depuradora de La Antilla. En lodo compostado los valores encontrados de sólidos volátiles fueron de 28,45 % para la depuradora de Sevilla y 33,85 % para la EDAR “Los Vados” de Granada.

Tabla 3.6. Humedad, Sólidos volátiles y sólidos fijos para las muestras de lodos primarios

		Humedad (%)	Sólidos Volátiles (%)	Sólidos Fijos (%)	
EDARs digestión anaerobia	Linares Mayo	92,45	64,51	34,49	
	Linares Junio	91,67	58,80	41,20	
	Granada Mayo	92,41	64,71	35,29	
	Granada Junio	93,67	70,16	29,83	
	Sevilla Mayo	92,67	76,29	23,71	
	Sevilla Junio	93,01	74,67	25,33	
	Jerez Mayo	94,01	63,75	36,25	
	Jerez Junio	92,61	63,52	36,48	
	<hr/>				
	EDARs digestión aerobia	Arcos Mayo	93,40	75,31	24,69
		Arcos Junio	92,98	73,86	26,14
Chiclana Mayo		92,78	71,23	28,77	
Chiclana Junio		92,07	73,84	26,16	
<hr/>					

Tabla 3.7. Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos para muestras de lodos secundarios

		Humedad (%)	Sólidos Volátiles (%)	Sólidos Fijos (%)	
EDARs digestión anaerobia	Linares Mayo	96,58	67,61	32,39	
	Linares Junio	96,43	64,80	35,20	
	Granada Mayo	95,76	76,76	23,24	
	Granada Junio	96,01	77,41	22,59	
	Sevilla Mayo	96,22	82,02	17,98	
	Sevilla Junio	95,99	77,57	22,43	
	Jerez Mayo	95,75	79,28	20,72	
	Jerez Junio	95,21	78,85	21,15	
	<hr/>				
	EDARs sin digestión	Ayamonte Mayo	95,89	72,23	27,77
		Ayamonte Junio	97,45	69,71	30,29
		El Rompido Mayo	96,78	68,75	31,25
		El Rompido Junio	96,50	84,29	25,71
San Juan Mayo		95,99	71,95	28,05	
San Juan Junio		96,78	69,80	30,20	
Moguer Mayo		97,02	75,76	24,24	
Moguer Junio		96,73	72,71	27,29	
Mazagón Mayo		97,00	71,93	28,07	
Mazagón Junio		96,72	74,01	25,99	
La Antilla Mayo		96,01	69,92	30,08	
La Antilla Junio		96,34	70,11	29,89	
Guadix Mayo		95,90	71,98	28,02	
Guadix Junio		96,32	69,67	30,33	
I. Cristina Mayo		95,99	71,10	28,90	
I. Cristina Junio		96,51	73,81	26,19	

Tabla 3.8. Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos para muestras de lodos deshidratados

		Humedad (%)	Sólidos Volátiles (%)	Sólidos Fijos (%)
EDARs digestión anaerobia	Linares			
	Mayo	85,04	56,57	43,43
	Linares			
	Junio	84,93	57,81	42,19
	Granada			
	Mayo	83,87	59,08	40,92
	Granada			
	Junio	84,67	58,63	41,37
	Sevilla			
	Mayo	86,45	53,03	46,97
	Sevilla			
	Junio	84,56	65,04	34,96
Jerez				
Mayo	87,37	54,91	45,09	
Jerez				
Junio	86,35	56,48	43,52	
		Humedad (%)	Sólidos Volátiles (%)	Sólidos Fijos (%)
EDARs digestión aerobia	Arcos			
	Mayo	85,67	72,06	27,94
	Arcos			
	Junio	85,08	71,88	28,11
	Chiclana			
	Mayo	86,78	72,89	27,11
Chiclana				
Junio	86,11	70,09	29,91	
		Humedad (%)	Sólidos Volátiles (%)	Sólidos Fijos (%)
EDARs sin digestión	Ayamonte			
	Mayo	86,79	54,98	45,02
	Ayamonte			
	Junio	85,61	54,48	45,52
	El Rompido			
	Mayo	83,41	55,13	44,87
	El Rompido			
	Junio	84,09	52,39	47,61
	San Juan			
	Mayo	84,56	58,95	41,05
	San Juan			
	Junio	84,98	60,74	39,26
	Moguer			
	Mayo	84,52	67,66	32,34
	Moguer			
	Junio	82,88	72,10	27,90
	Mazagón			
	Mayo	85,11	57,23	42,77
	Mazagón			
	Junio	84,67	54,98	45,02
	La Antilla			
	Mayo	82,31	44,25	55,75
	La Antilla			
	Junio	83,04	56,26	43,74
Guadix				
Mayo	85,76	69,24	30,76	
Guadix				
Junio	83,91	63,22	36,78	
I. Cristina				
Mayo	85,41	45,13	54,87	
I. Cristina				
Junio	85,60	43,28	56,72	

Tabla 3.9. Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos para muestras de lodos compostados

Depuradora	Humedad (%)	Sólidos Volátiles (%)	Sólidos Fijos (%)
Sevilla (Copero)	23,40	28,45	71,55
Granada (Los Vados)	20,31	33,85	66,15

2.2. Metales

2.2.1. Concentración de metales en lodos de EDARs

En la *Tabla 3.10* se muestran las concentraciones de los metales estudiados (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn) en lodos primarios, secundarios y deshidratados muestreados en las distintas estaciones depuradoras de aguas residuales, así como en las muestras de lodo compostado de las plantas de compostaje de Sevilla y Granada.

En las *Figuras 3.32-3.43* se muestra la distribución de estos metales en los distintos tipos de lodos en las EDARs estudiadas.

Atendiendo a los resultados podemos concluir:

- No se observan diferencias significativas entre las concentraciones de metales encontradas en los distintos lodos según la tecnología de depuración aplicada en cada una de las EDARs estudiadas.
- Los metales mayoritarios en todas las EDARs son el aluminio y el hierro. Las concentraciones de Al varían entre 16423 mg kg⁻¹ para la EDAR de Linares y 4524 mg kg⁻¹ para la EDAR “Copero” de Sevilla para lodos primarios, entre 15525 mg kg⁻¹ (EDAR El Rompido, Junio) y 3443 mg kg⁻¹ (Sevilla, Junio) para lodos secundarios y entre 32871 mg kg⁻¹ (Mazagón) y 5742 mg kg⁻¹ (Chiclana, mayo) para lodos deshidratados. Las concentraciones en el lodo compostado fueron de 18190 mg kg⁻¹ para el lodo de Granada y de 24496 mg kg⁻¹ para el de Sevilla. El valor más alto de

Al se obtiene en lodos deshidratados para la depuradora de Mazagón (32871 mg kg⁻¹), probablemente debido al uso de policloruro de aluminio como coagulante en el tratamiento físico-químico. El hierro presenta concentraciones que varían entre 33865 mg kg⁻¹ en la EDAR de Linares y 3317 mg kg⁻¹ en la de Granada para lodo primario, entre 19087 mg kg⁻¹ y 1523 mg kg⁻¹ para lodo secundario en las depuradoras de Isla Cristina y Granada respectivamente. En lodo deshidratado las concentraciones de hierro variaron entre 33370 mg kg⁻¹ (Chiclana) y 1454 mg kg⁻¹ (Granada), con la excepción de las depuradoras de La Antilla e Isla Cristina que presentan concentraciones de Fe superiores a 20000 mg kg⁻¹ debido a la utilización de sulfato férrico como coagulante en el tratamiento físico-químico en estas depuradoras.

- El segundo grupo de metales que se encuentran en más altas concentraciones está formado por Ti, Zn, Cu y Mn. El titanio presenta concentraciones en lodos primarios variables entre 1001 mg kg⁻¹ y 3492 mg kg⁻¹ para las depuradoras de Granada y Linares respectivamente, en lodos secundarios las concentraciones varían entre 577,6 mg kg⁻¹ para la depuradora de Granada y 4001 mg kg⁻¹ para la EDAR de Mazagón. En lodos deshidratados se obtuvieron valores para este metal entre 734,3 mg kg⁻¹ y 3901 mg kg⁻¹. La depuradora de Linares es la que presenta las mayores concentraciones de Zn con valores próximos a los 2000 mg kg⁻¹, mientras que en el resto de las depuradoras estudiadas las concentraciones de cinc no superan los 1000 mg kg⁻¹ en ninguno de los distintos lodos estudiados. El rango de concentración encontrado para el metal cobre en los distintos tipo de lodos fue de 93,39 mg kg⁻¹ - 935,1 mg kg⁻¹. Las concentraciones más altas de Mn se encontraron en la depuradora de Linares con valores superiores a 700 mg kg⁻¹, siendo la EDAR de Mazagón la que presenta concentraciones más bajas de este metal (< 52 mg kg⁻¹).
- Cr, Pb, Ni, Co, Mo y Cd, de mayor a menor concentración, constituyen el grupo de metales que presentan concentraciones menores, a excepción del Pb en la depuradora de Linares que presenta valores anómalamente altos debido, posiblemente, a la existencia de antiguas minas de este metal en las cercanías de esta depuradora. El metal cromo presenta concentraciones inferiores a 120 mg kg⁻¹ en todos los lodos y en todas las depuradoras estudiadas. El plomo presentan valores entre 271,2 mg kg⁻¹ y 724,6 mg kg⁻¹ en la EDAR de Linares, mientras que en las demás EDARs muestreadas los valores fueron inferiores a 100 mg kg⁻¹ en lodos

primarios, secundarios, deshidratados y compostados. Al igual que en el caso del plomo la mayor concentración de níquel se obtiene en la depuradora de Linares, entre 33,97-53,69 mg kg⁻¹ en lodo primario, entre 70,94-94,38 mg kg⁻¹ en lodo secundario y entre 53,69-58,44 mg kg⁻¹ en lodo deshidratado. En el resto de las EDARs estudiadas las concentraciones de níquel fueron inferiores a 19 mg kg⁻¹, 27 mg kg⁻¹ y 26 mg kg⁻¹ en lodo primario, secundario y deshidratado respectivamente. En lodo compostado las concentraciones de Ni fueron de 17,11 mg kg⁻¹ en el compostado de Granada y 23,08 mg kg⁻¹ en el de Sevilla. En todas las muestras analizadas las concentraciones de cobalto fueron inferiores a 16 mg kg⁻¹. La mayor concentración de este metal se encuentra en el lodo deshidratado de la depuradora de San Juan del Puerto en el mes de mayo (15,21 mg kg⁻¹) y la menor en el lodo secundario de la EDAR de Granada en el mes de mayo (0,30 mg kg⁻¹). El molibdeno presenta concentraciones muy bajas (< 10 mg kg⁻¹) en todas las muestras analizadas. El cadmio es el metal que presenta concentraciones más bajas en lodos de EDARs. Las mayores concentraciones se encuentran en la depuradora de San Juan del Puerto en el mes de mayo (4,101 mg kg⁻¹ en el lodo secundario y 4,402 mg kg⁻¹ en el deshidratado).

- No se detectó el metal Hg en ninguna de las muestras de lodo analizadas.

Las concentraciones de los metales Zn, Mn, Cr y Ni presentan valores superiores en la depuradora de Linares con respecto al resto de las EDARs estudiadas, posiblemente debido, a la presencia de industrias de galvanizado de piezas y empresas de automoción en general en las proximidades de esta depuradora.

Figura 3.32. Concentración de Aluminio (mg kg^{-1}) de los lodos de las diferentes EDARs

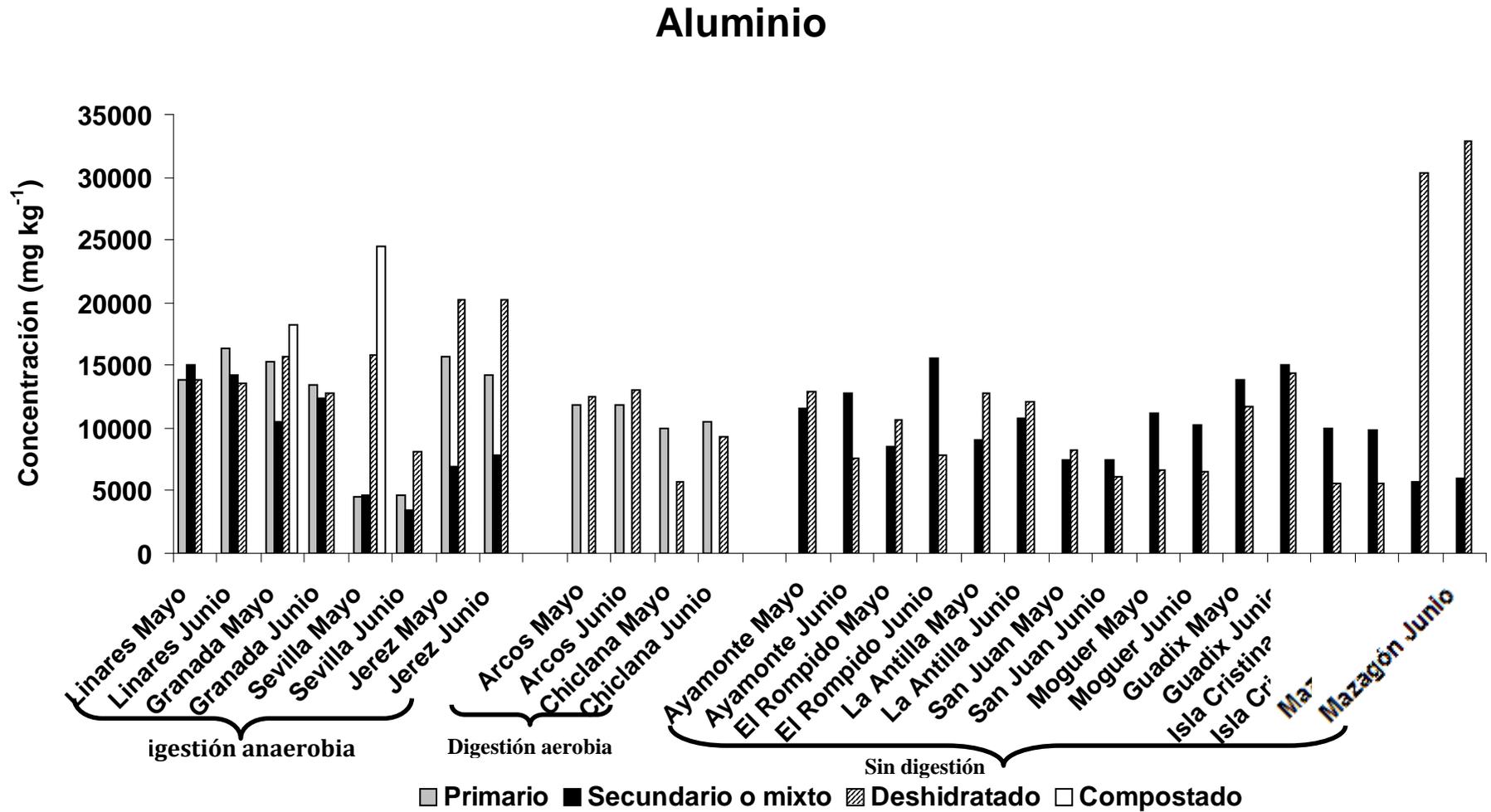


Figura 3.33. Concentración de Hierro (mg kg^{-1}) de los lodos de las diferentes EDARs

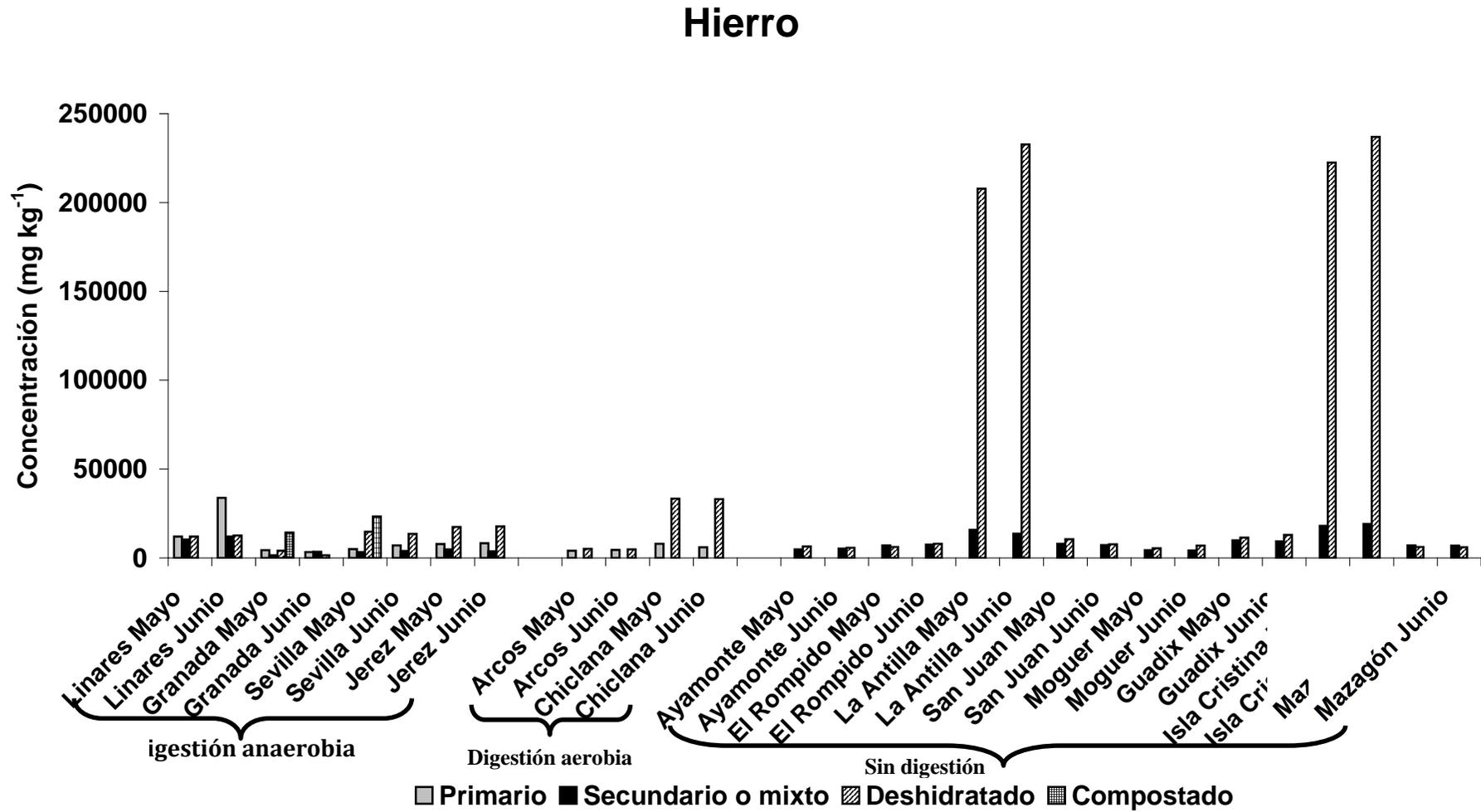


Figura 3.34. Concentración de Titanio (mg kg^{-1}) de los lodos de las diferentes EDARs

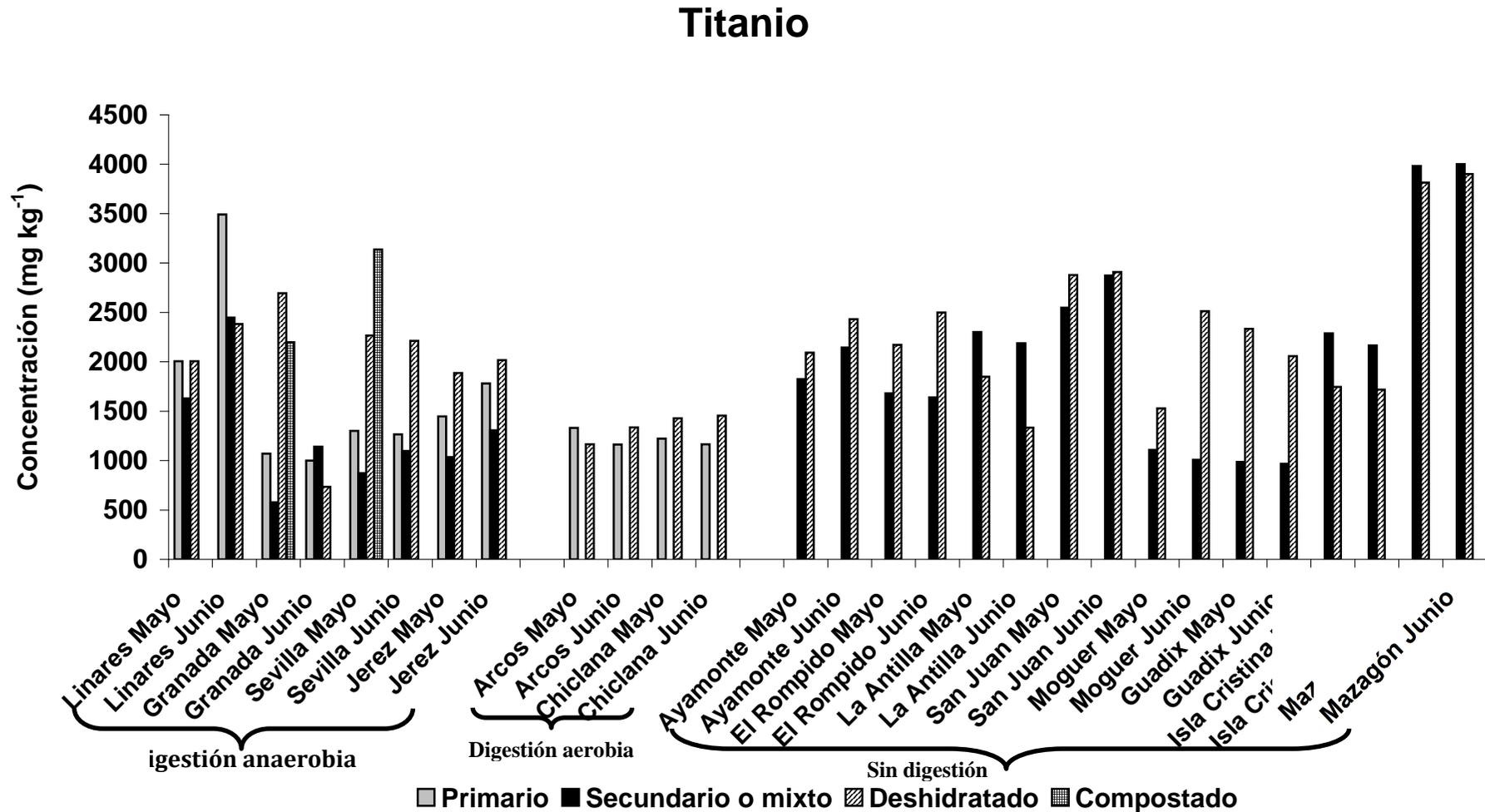


Figura 3.35. Concentración de Cinc (mg kg^{-1}) de los lodos de las diferentes EDARs

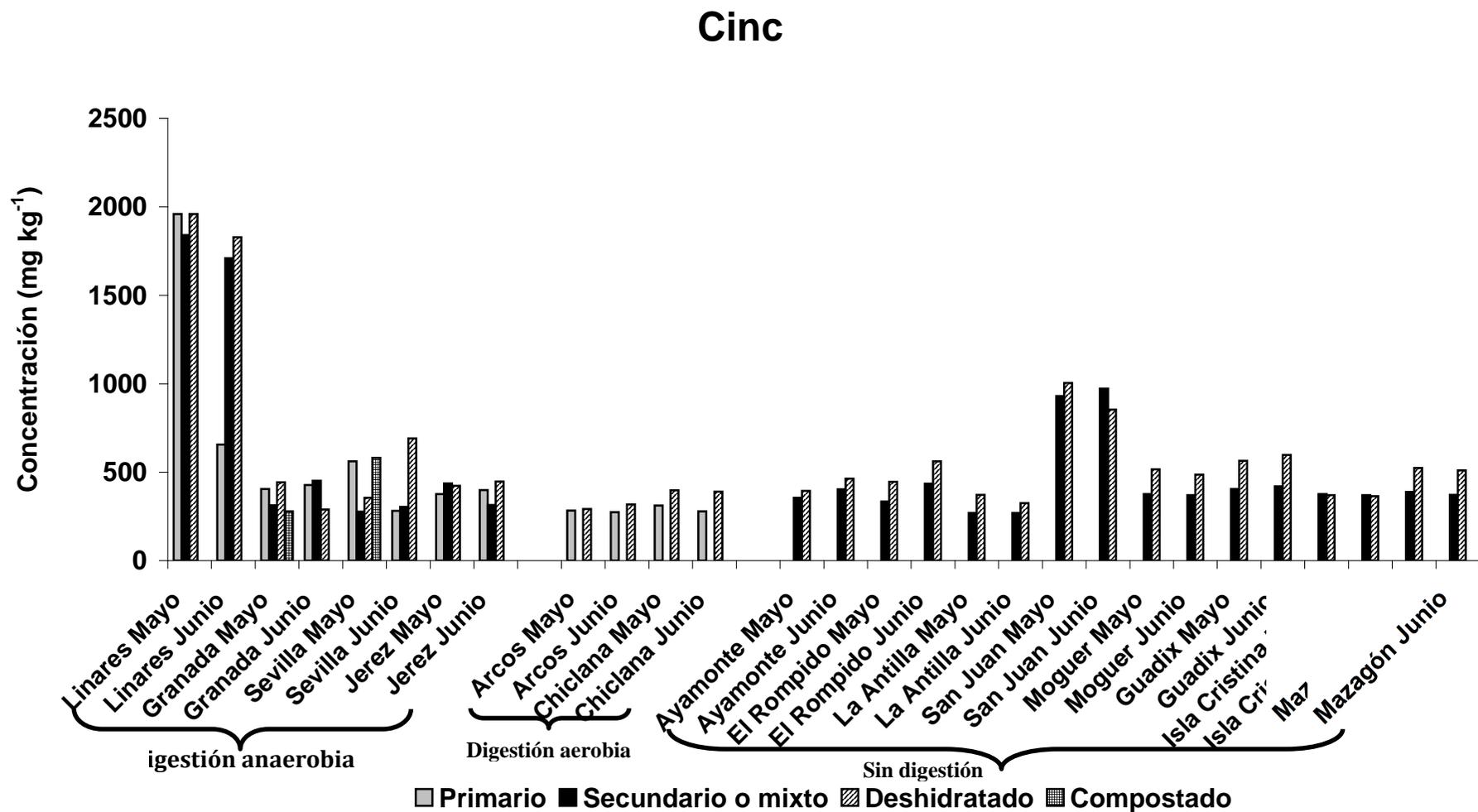


Figura 3.36. Concentración de Cobre (mg kg^{-1}) de los lodos de las diferentes EDARs

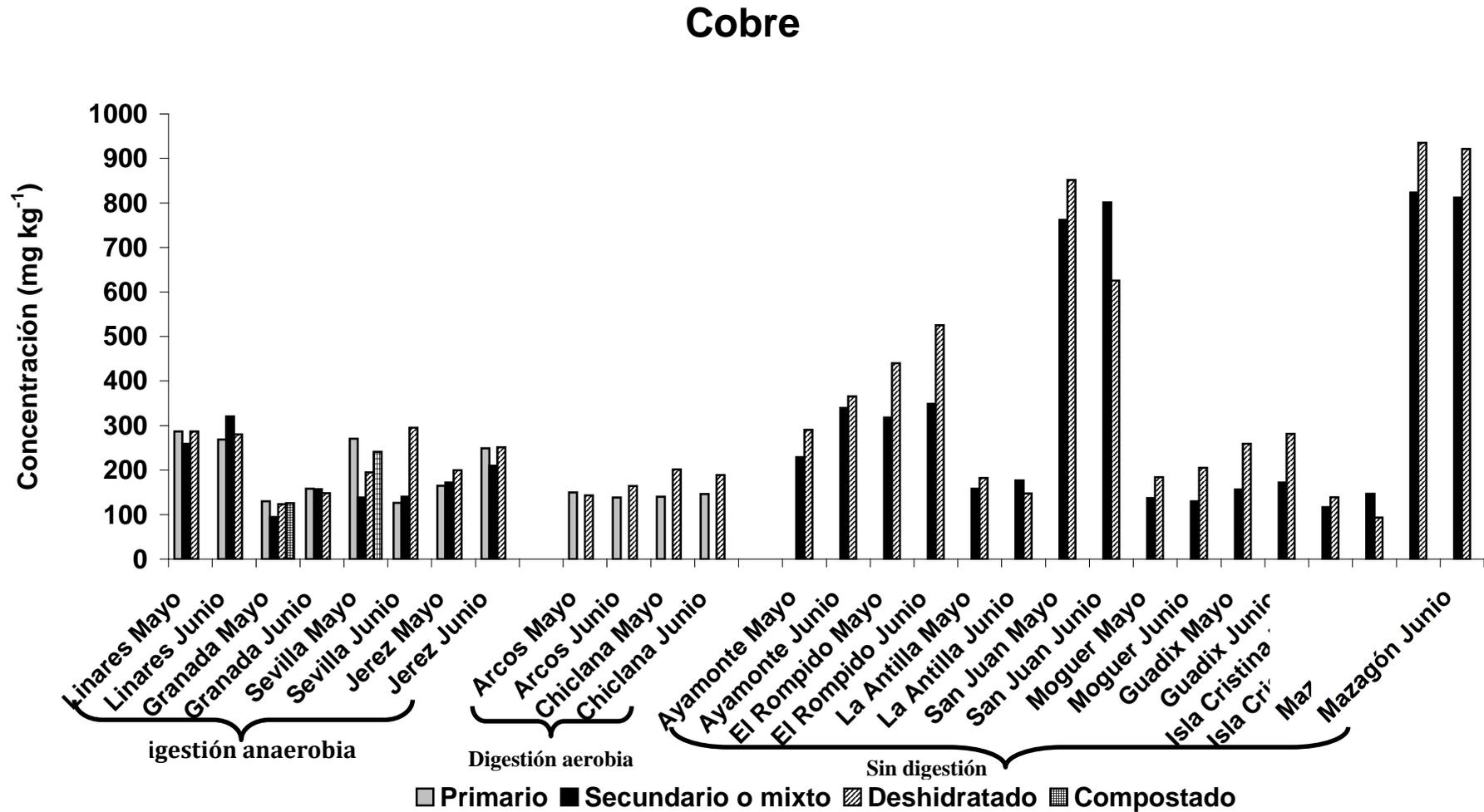


Figura 3.37. Concentración de Manganeso (mg kg^{-1}) de los lodos de las diferentes EDARs

Manganeso

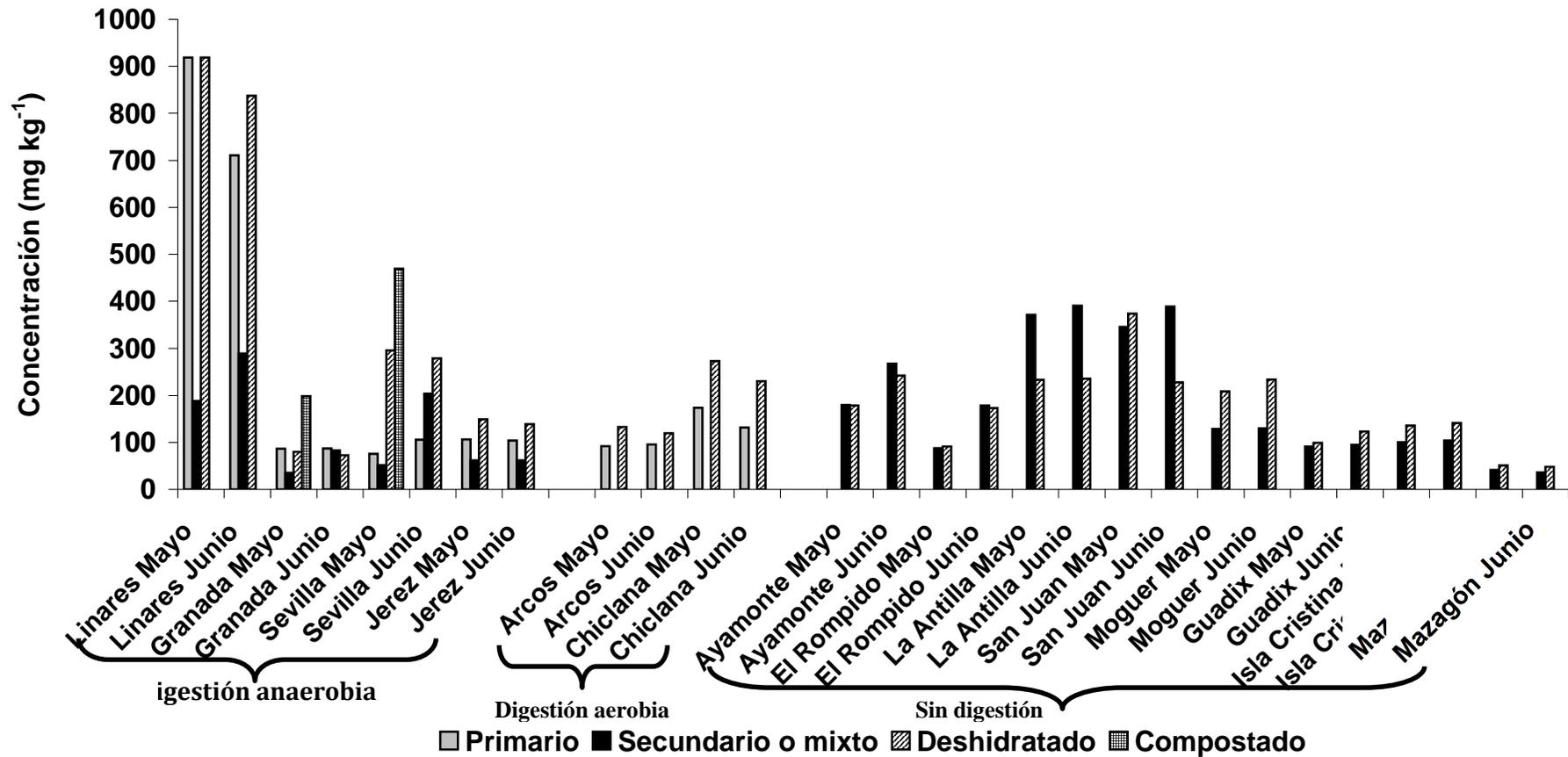


Figura 3.38. Concentración de Cromo (mg kg^{-1}) de los lodos de las diferentes EDARs

Cromo

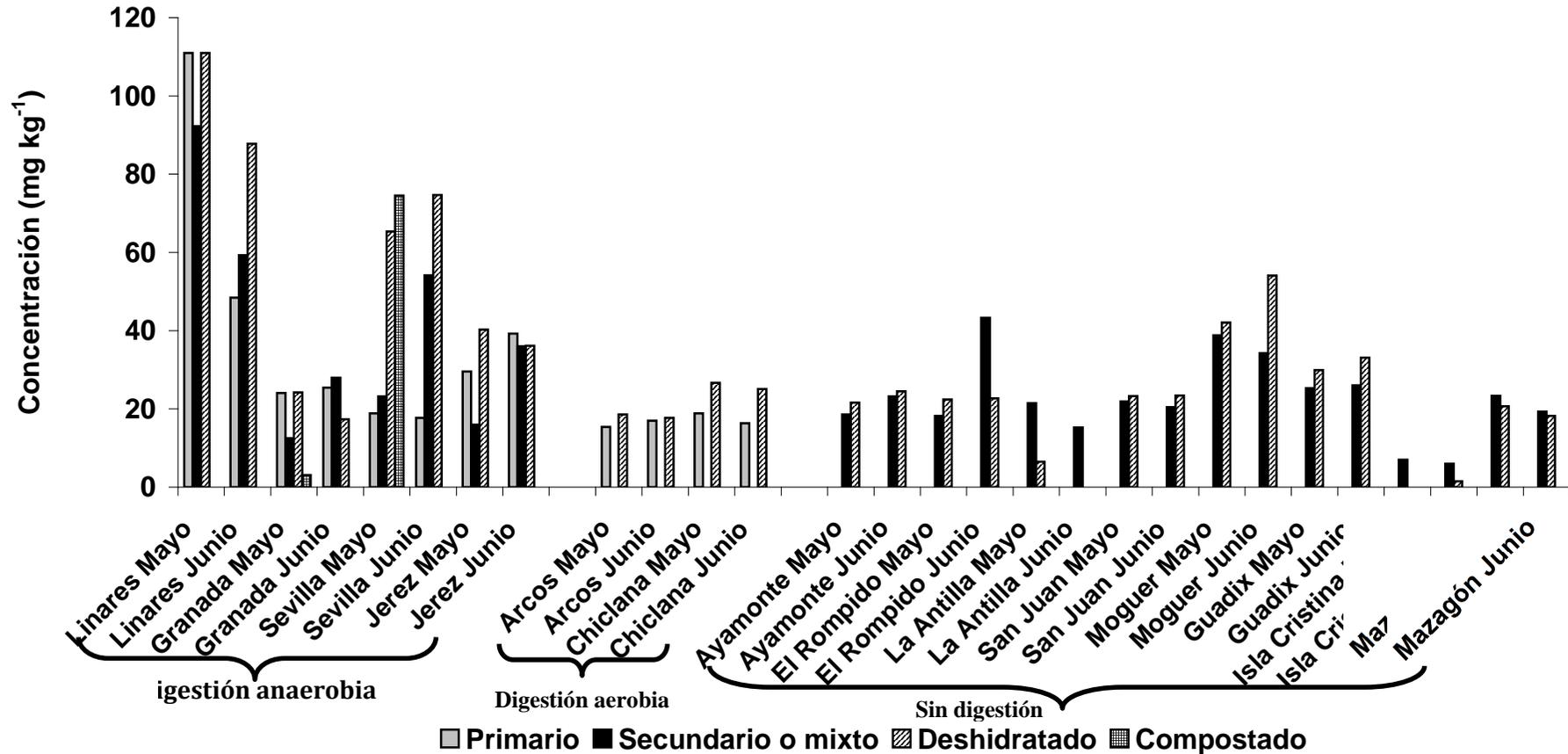


Figura 3.39. Concentración de Plomo (mg kg^{-1}) de los lodos de las diferentes EDARs

Plomo

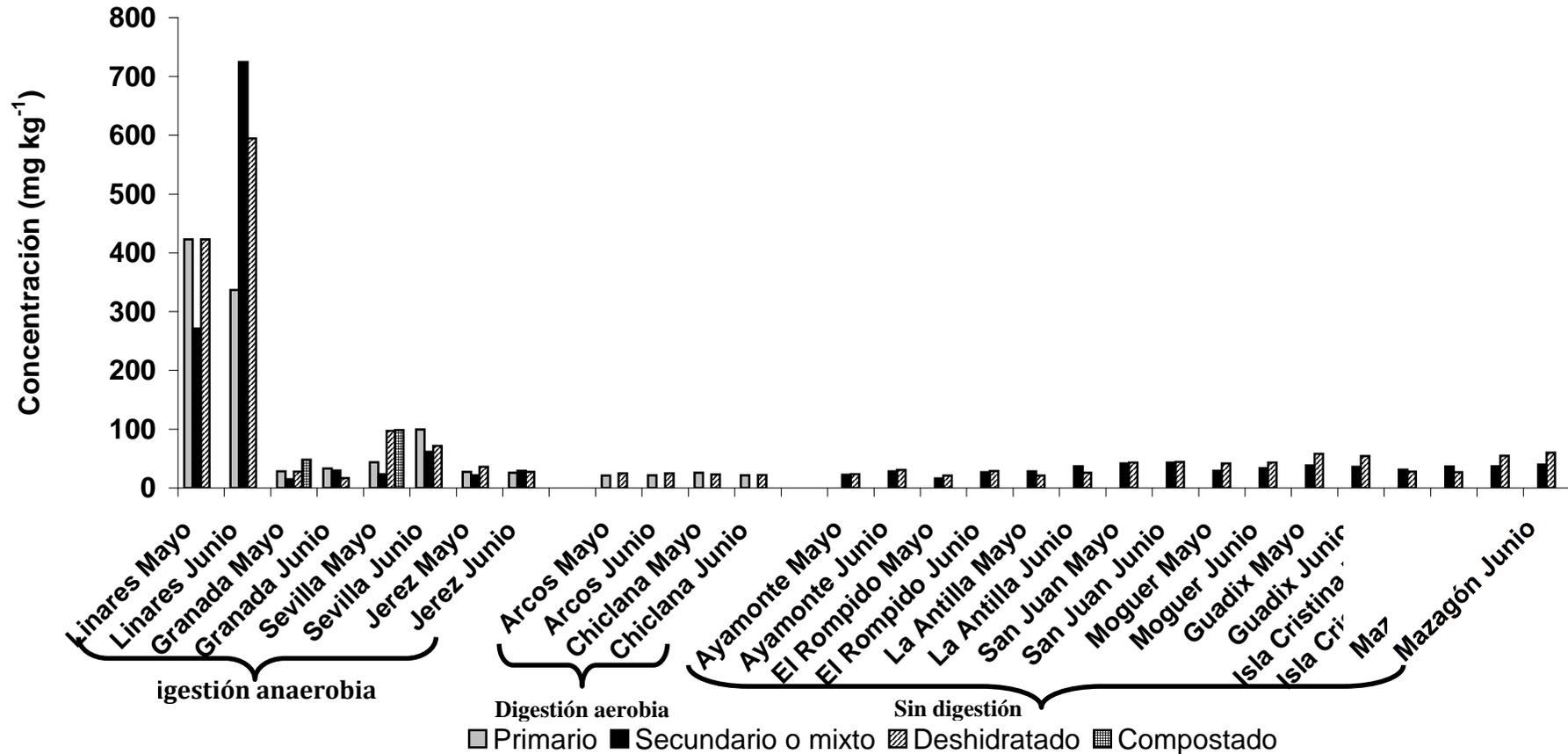


Figura 3.40. Concentración de Níquel (mg kg^{-1}) de los lodos de las diferentes EDARs

Níquel

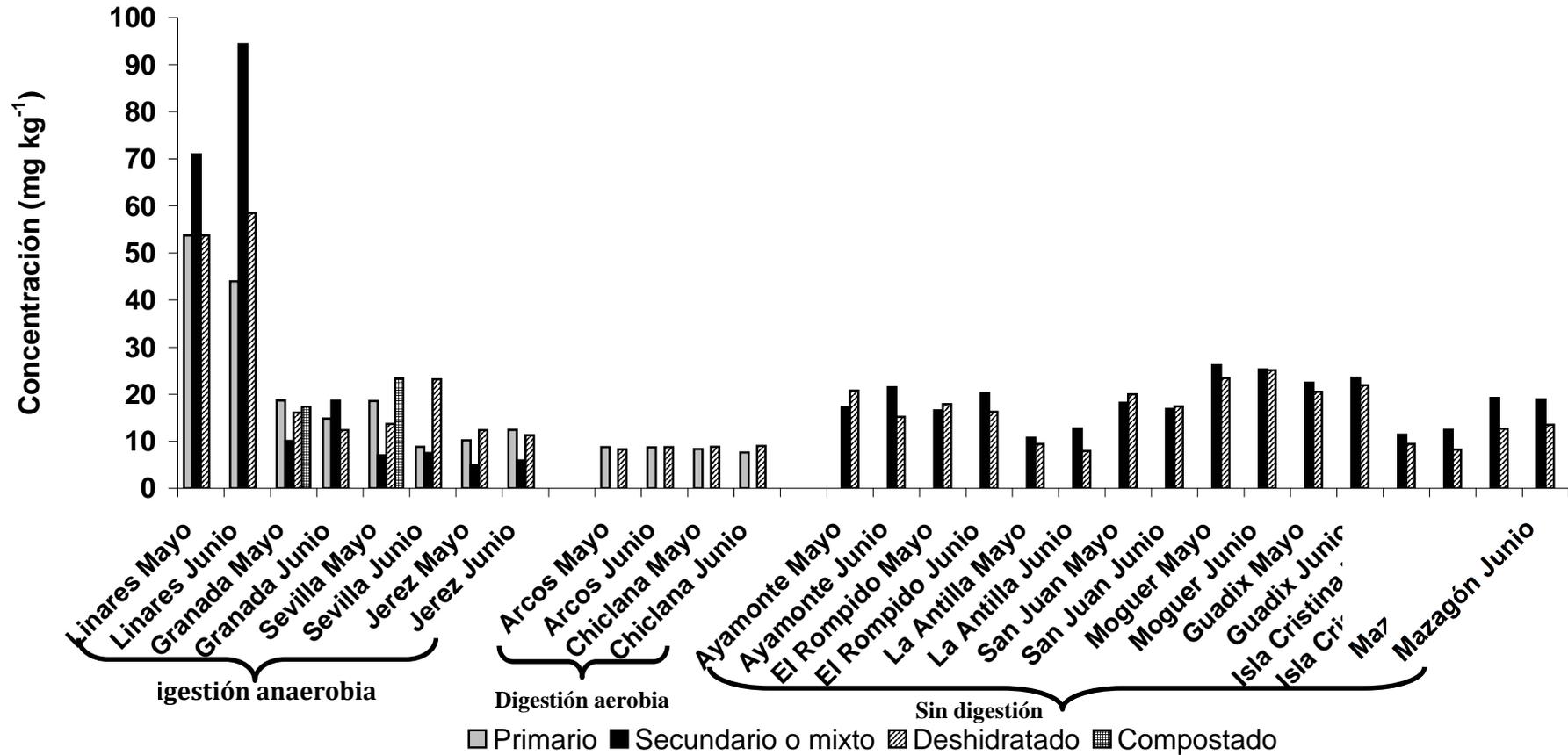


Figura 3.41. Concentración de Cobalto (mg kg^{-1}) de los lodos de las diferentes EDARs

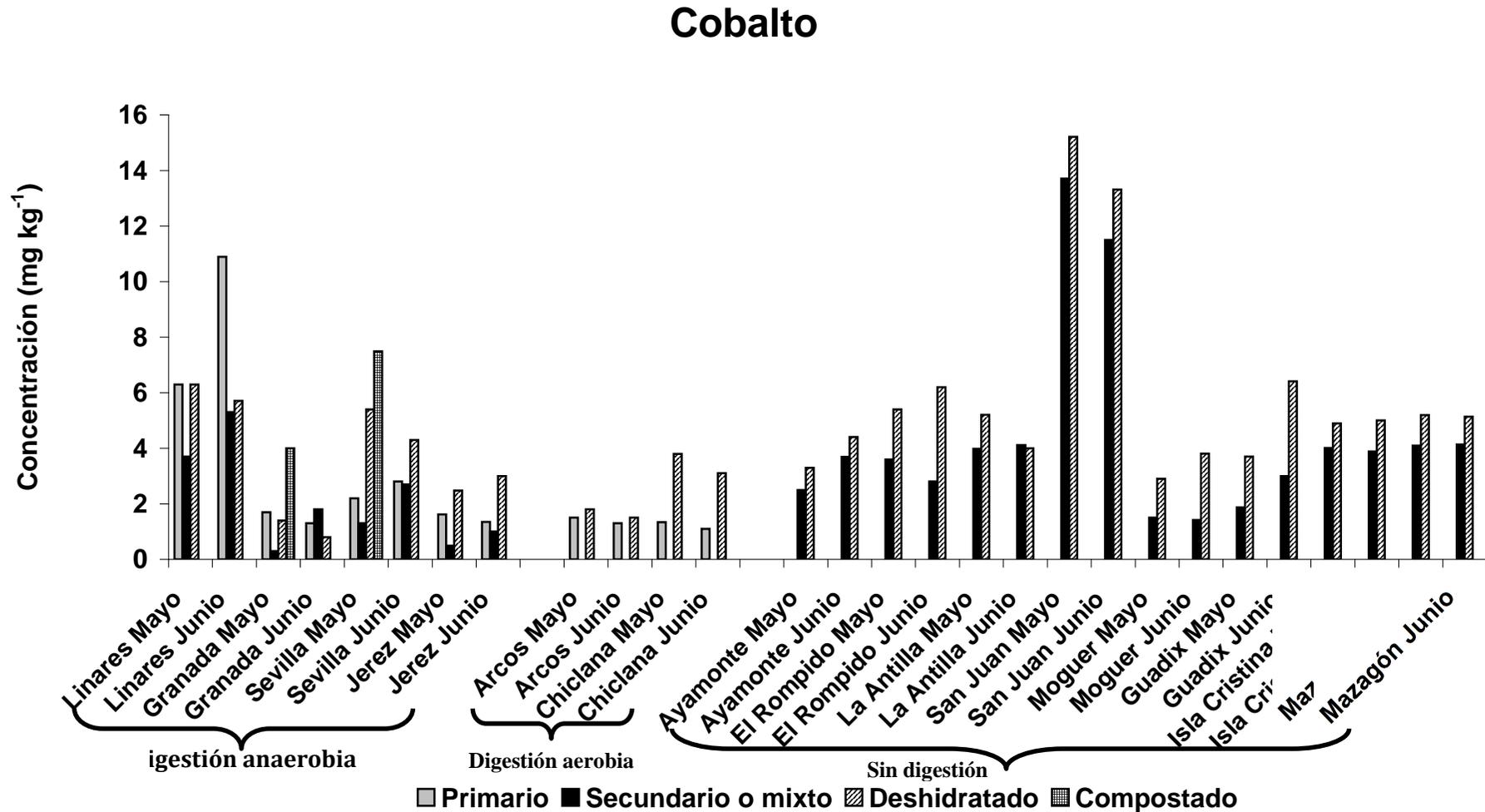


Figura 3.42. Concentración de Molibdeno (mg kg^{-1}) de los lodos de las diferentes EDARs

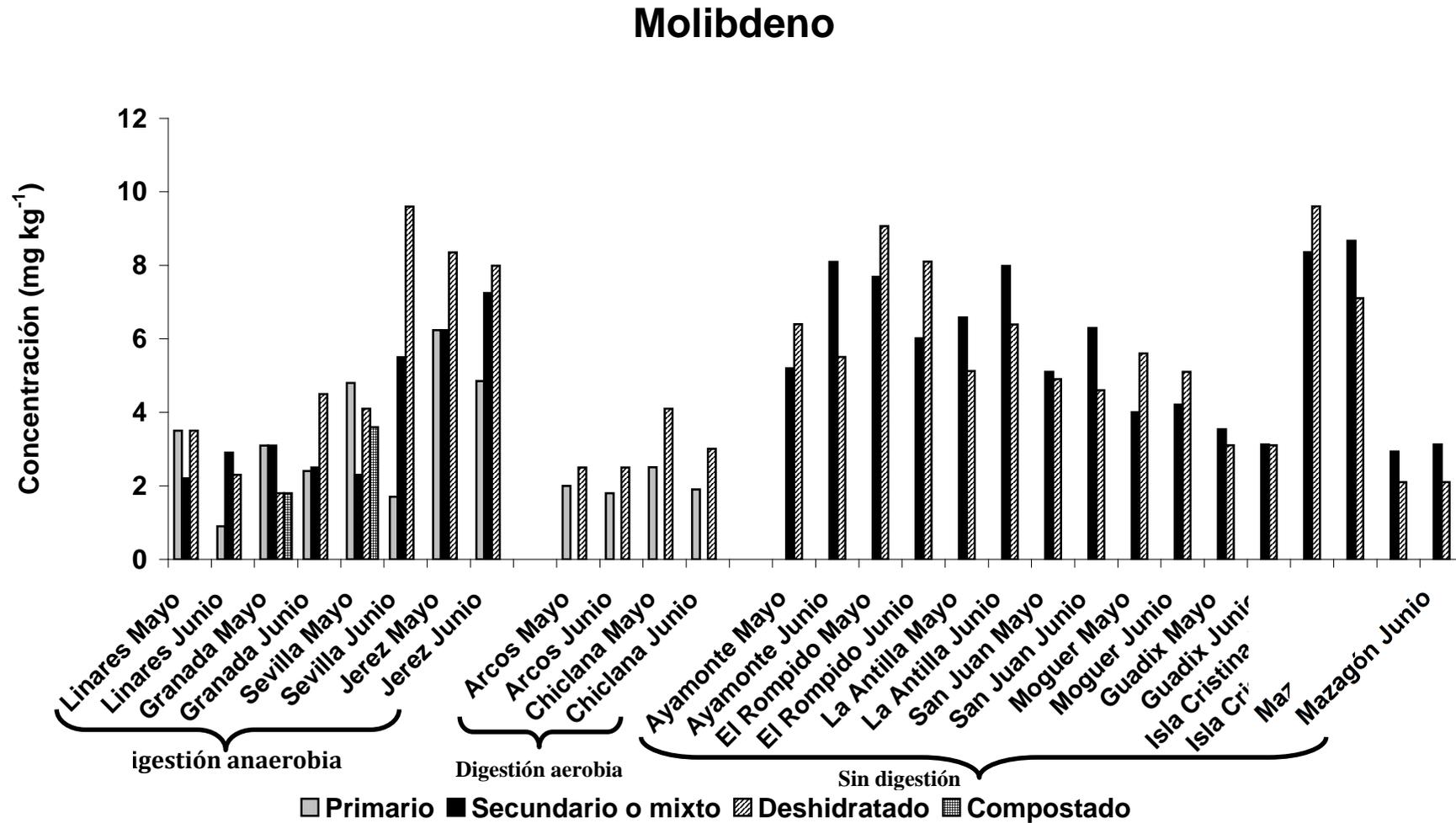


Figura 3.43. Concentración de Cadmio (mg kg^{-1}) de los lodos de las diferentes EDARs

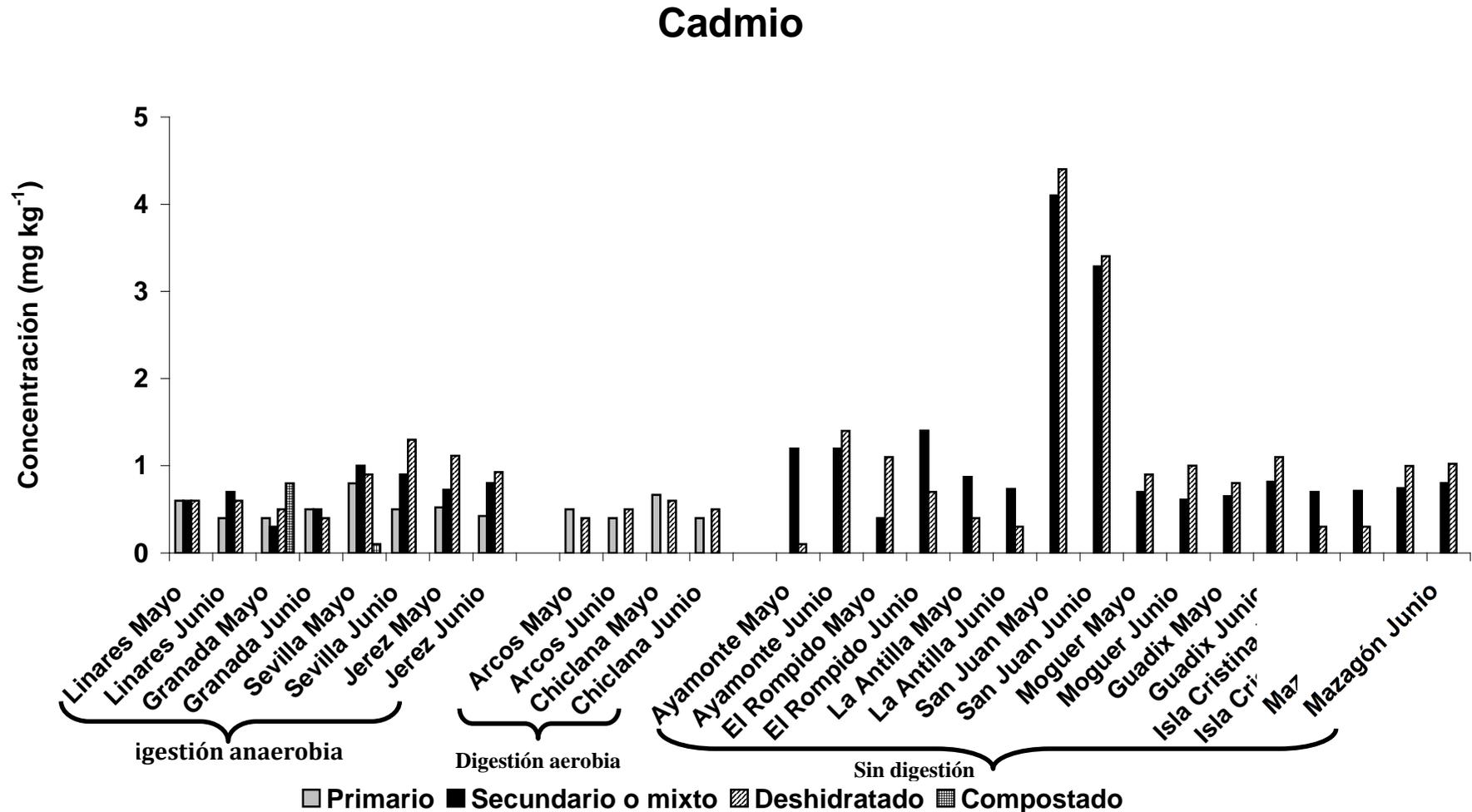


Tabla 3.10. Concentración (mg kg⁻¹) de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn en lodos de las distintas EDARs estudiadas

Depuradora (mes)	Tipo de lodo	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Ti
Linares (mayo)	Primario	0,600	6,299	111,0	286,9	n.d	918,8	3,499	53,69	422,9	1958	13898	12020	2006
	Secundario	0,600	3,702	92,26	259,2	n.d	188,1	2,201	70,94	271,2	1841	15008	10362	1630
	Deshidratado	0,600	6,299	110,9	286,9	n.d	918,8	3,499	53,69	422,9	1958	13898	12020	2006
Linares (junio)	Primario	0,400	10,889	48,45	268,7	n.d	710,3	0,899	33,97	336,6	656,3	16422	33865	3492
	Secundario	0,701	5,304	59,25	320,3	n.d	289,2	2,902	94,38	724,6	1809	14279	12079	2448
	Deshidratado	0,600	5,703	87,75	280,2	n.d	837,5	2,301	58,44	594,4	1828	13536	12652	2382
Granada (mayo)	Primario	0,400	1,699	24,09	129,9	n.d	86,65	3,098	18,69	28,38	405,8	15246	4396	1071
	Secundario	0,300	0,300	12,49	94,24	n.d	35,68	3,098	10,09	14,99	313,8	10461	1523	577,6
	Deshidratado	0,500	1,401	24,01	123,0	n.d	79,83	1,801	16,11	27,71	442,2	15671	4047	2695
Granada (junio)	Primario	0,500	1,301	25,42	158,1	n.d	87,15	2,401	14,81	33,02	427,3	13440	3317	1000
	Secundario	0,500	1,800	27,99	157,0	n.d	83,18	2,499	18,60	29,99	451,9	12370	3390	1142
	Deshidratado	0,400	0,799	17,38	147,8	n.d	72,53	4,496	12,39	16,88	289,7	12720	1454	734,3
Sevilla (mayo)	Primario	0,799	2,198	18,85	270,7	n.d	76,02	4,795	18,58	43,86	461,4	4524	4930	1302
	Secundario	1,001	1,301	23,22	138,1	n.d	51,55	2,302	7,007	23,62	277,3	4716	3238	871,9
	Deshidratado	0,900	5,398	65,37	194,9	n.d	295,9	4,098	13,69	107,0	355,9	15773	14663	2266

Depuradora (mes)	Tipo de lodo	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Ti
Sevilla (junio)	Primario	0,500	2,802	17,71	126,1	n.d	106,1	1,701	8,805	99,46	281,2	4723	7009	1265
	Secundario	0,900	2,700	54,11	140,0	n.d	204,0	5,501	7,502	61,81	304,1	3442	3835	1098
	Deshidratado	1,300	4,299	74,68	294,9	n.d	278,9	9,598	23,19	71,60	690,9	8109	13522	2222
Jerez (mayo)	Primario	0,534	1,624	29,54	164,9	n.d	106,2	6,238	10,22	27,55	376,5	15750	7812	1447
	Secundario	0,724	0,487	15,95	172,1	n.d	62,25	6,234	4,973	21,42	436,1	6950	4841	1035
	Deshidratado	1,114	2,478	40,24	199,4	n.d	149,2	8,348	12,40	36,02	423,3	20200	17459	1888
Jerez (junio)	Primario	0,424	1,348	39,25	248,6	n.d	104,2	4,847	12,45	26,02	399,8	14300	8250	1782
	Secundario	0,800	1,001	36,01	209,5	n.d	62,00	7,248	5,924	29,33	315,1	7800	3819	1307
	Deshidratado	0,928	3,002	36,15	251,4	n.d	139,1	7,989	11,29	27,32	447,6	20187	17701	2016
Arcos (mayo)	lixta	0,500	1,499	15,39	149,9	n.d	91,94	1,999	8,795	21,09	283,8	11905	4049	1332
	Deshidratado	0,400	1,800	18,60	143,8	n.d	133,5	2,501	8,322	24,84	292,1	12491	5068	1167
Arcos (junio)	Mixta	0,401	1,300	17,00	138,0	n.d	95,82	1,800	8,702	21,80	274,1	11829	4537	1164
	Deshidratado	0,500	1,500	17,70	164,0	n.d	120,0	2,499	8,798	24,80	317,9	12998	4866	1338
	lixta	0,668	1,336	18,86	140,2	n.d	173,6	2,504	8,347	26,04	312,2	9976	7950	1222
Chiclana (mayo)	Deshidratado	0,600	3,801	26,71	201,1	n.d	273,1	4,102	8,803	23,01	397,2	5742	33370	1429

Depuradora (mes)	Tipo de lodo	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Ti
Chiclana	lixto	0,400	1,101	16,31	146,1	n.d	132,1	1,901	7,605	21,71	279,2	10491	6068	1168
	(junio) deshidratado	0,501	3,107	25,06	188,4	n.d	230,6	3,007	9,022	21,95	389,9	9270	33029	1456
Ayamonte	secundario	1,199	2,498	18,59	228,9	n.d	179,9	5,197	17,29	22,79	355,8	11595	4747	1824
	(mayo) deshidratado	1,098	3,302	21,68	290,1	n.d	179,2	6,457	20,88	23,61	395,2	12933	6391	2091
Ayamonte	secundario	1,199	3,696	23,18	339,7	n.d	267,7	8,092	21,48	28,47	403,6	12837	5217	2145
	(junio) deshidratado	1,401	4,404	24,52	365,3	n.d	242,2	5,504	15,21	30,82	463,4	7549	5704	2432
El Rompido	secundario	0,400	3,599	18,20	317,9	n.d	87,68	7,686	16,60	16,40	333,9	8469	7091	1682
	(mayo) deshidratado	1,099	5,397	22,39	439,7	n.d	91,74	9,065	17,89	21,39	445,7	10685	6218	2171
El Rompido	secundario	1,403	2,806	43,29	248,7	n.d	178,6	6,012	20,24	26,95	434,9	15525	7533	1641
	(junio) deshidratado	0,700	6,201	22,70	525,1	n.d	173,0	8,102	16,30	28,81	561,1	7858	8011	2500
San Juan	secundario	4,101	13,703	21,91	762,1	n.d	346,1	5,101	18,20	41,91	930,2	7510	7948	2548
	(mayo) deshidratado	4,402	15,206	23,31	851,3	n.d	374,2	4,902	20,01	43,22	1004	8249	10555	2879
San Juan	secundario	3,286	11,498	20,44	801,1	n.d	389,2	6,298	16,87	43,46	972,3	7412	7198	2872
	(junio) deshidratado	3,402	13,308	23,41	625,3	n.d	228,1	4,603	17,41	44,43	853,5	6084	7675	2910

Moguer	ecundario	0,700	1,500	38,81	137,0	n.d	129,0	4,001	26,20	29,51	376,1	11228	4313	1109
	(mayo) deshidratado	0,900	2,899	42,09	184,0	n.d	209,0	5,599	23,40	41,69	516,9	6603	5454	1528
Depuradora (mes)	Tipo de lodo	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Ti
Moguer	ecundario	0,612	1,413	34,25	129,8	n.d	130,1	4,212	25,30	33,83	371,1	10284	4198	1007
	(junio) deshidratado	1,001	3,803	54,04	205,2	n.d	234,2	5,104	25,12	43,34	486,4	6466	6897	2513
Mazagón	ecundario	0,743	4,098	23,36	823,4	n.d	41,33	2,936	19,25	37,25	389,2	5687	7011	3983
	(mayo) deshidratado	0,999	5,195	20,68	935,1	n.d	51,05	2,098	12,69	54,74	524,5	30346	6191	3815
Mazagón	ecundario	0,800	4,132	19,32	811,8	n.d	36,28	3,122	18,91	40,00	371,4	5982	6892	4001
	(junio) deshidratado	1,012	5,138	18,23	921,1	n.d	48,21	2,102	13,50	60,32	511,1	32871	5999	3901
La Antilla	ecundario	0,873	3,984	21,46	158,2	n.d	372,1	6,580	10,75	28,39	269,7	9023	15789	2300
	(mayo) deshidratado	0,400	5,205	6,506	182,2	n.d	233,2	5,125	9,409	21,12	371,4	12726	207727	1848
La Antilla	ecundario	0,736	4,111	15,29	176,5	n.d	391,1	7,983	12,74	37,20	270,2	10768	13743	2187
	(junio) deshidratado	0,300	3,999	4,675	147,0	n.d	236,0	6,394	7,898	25,80	325,9	12108	232713	1335
Guadix	ecundario	0,652	1,871	25,29	156,4	n.d	91,35	3,541	22,47	38,44	405,2	13875	9875	987,3
	(mayo) deshidratado	0,801	3,703	29,92	259,2	n.d	99,48	3,102	20,52	58,25	565,4	11737	11427	2335

Guadix (junio)	secundario	0,818	2,999	25,99	171,9	n.d	95,13	3,125	23,57	36,24	420,4	14987	9269	967,5
	deshidratado	1,101	6,405	33,127	281,2	n.d	123,1	3,102	21,92	54,54	598,5	14348	12945	2057
Depuradora (mes)	Tipo de lodo	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Ti
I. Cristina (mayo)	secundario	0,699	4,010	6,986	116,4	n.d	100,5	8,357	11,39	31,40	376,4	9998	17985	2287
	deshidratado	0,301	4,910	0,987	139,3	n.d	136,0	10,60	9,402	28,11	371,1	5629	222444	1745
I. Cristina (junio)	secundario	0,714	3,880	5,999	146,4	n.d	104,4	8,672	12,45	36,33	370,1	9873	19087	2165
	deshidratado	0,300	5,005	1,502	93,39	n.d	141,1	7,107	8,208	26,93	364,4	5608	236916	1720
Depuradora (mes)	Tipo de lodo	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Ti
Granada	Compostado	0,799	3,996	3,127	125,9	n.d.	198,8	1,798	17,38	48,25	278,7	18189	14264	2198
Sevilla	Compostado	0,100	7,492	74,52	240,8	n.d.	469,5	3,596	23,38	98,84	581,4	24496	23349	3136

2.2.2. Consideraciones legales

Las concentraciones de metales encontradas en todas las muestras de lodos analizadas son inferiores a los valores límites fijados en el 4º Borrador de la Directiva Europea para lodos que se puedan utilizar como aporte a suelos. Los metales a los que se refiere la citada Directiva son: cadmio, cobre, níquel, plomo, cinc, mercurio y cromo.

La concentración máxima de cadmio permitida que contempla el borrador de la Comisión Europea es de 10 mg kg⁻¹ de lodo seco. En los lodos analizados, la concentración más alta de cadmio encontrada fue de 4,402 mg kg⁻¹ en el lodo deshidratado en el mes de mayo de la EDAR de San Juan del Puerto.

La concentración máxima de cobre permitida en la nueva Directiva es, al igual que en el caso del cromo, de 1000 mg kg⁻¹ de lodo seco. En los lodos analizados la mayor concentración de cobre se encontró para el lodo deshidratado de la depuradora de Mazagón en el mes de mayo, siendo ésta de 935,1 mg kg⁻¹. La mayor concentración de cromo hallada fue de 111,0 mg kg⁻¹ encontrada en lodo primario en la EDAR de Linares en el mes de mayo.

La concentración máxima de níquel que contempla el borrador de la Directiva para lodos que se van a aplicar a suelos es de 300 mg kg⁻¹. En los lodos analizados, la concentración más alta de este metal se encontró en la EDAR de Linares en el mes de junio y fue de 94,38 mg kg⁻¹.

La máxima concentración de plomo permitida en la nueva Directiva será de 750 mg kg⁻¹ de lodo seco. La EDAR de Linares presenta concentraciones de plomo más alta que el resto de EDARs estudiadas, pero no supera el límite propuesto para la nueva directiva, siendo el valor más alto encontrado de 724,6 mg kg⁻¹ para el lodo secundario del mes de junio. Para las demás EDARs estudiadas los valores de plomo no superan los 100 mg kg⁻¹.

La máxima concentración de cinc que se permitirá según la nueva Directiva será de 2500 mg kg⁻¹. Al igual que en el caso del plomo, la EDAR de Linares es la que presenta las concentraciones de Zn más altas (1958 mg kg⁻¹) para lodo primario en el mes de mayo, no superando el límite propuesto. En el resto de las EDARs estudiadas la concentración máxima de Zn fue de 1004 mg kg⁻¹ en lodo deshidratado de la EDAR de San Juan del Puerto.

La concentración máxima de mercurio permitida en la nueva Directiva será de 10 mg kg⁻¹ de lodo seco. En todas las muestras de lodos analizadas no se detectó el citado metal.

3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIANTE

Para llevar a cabo el análisis estadístico, se consideran las muestras de lodos deshidratados de cada depuradora como casos y todos los parámetros determinados en ellas como variables, para estudiar el conjunto mediante un método estadístico multivariante con objeto de encontrar una posible estructura interna de nuestra base de datos no accesible a primera vista¹³⁴. Se llevará a cabo un análisis factorial y un análisis cluster^{135,136} que establecerán las posibles relaciones entre casos (muestras de lodos).

Con el análisis factorial se pretende definir una serie de variables, denominadas por algunos autores variables latentes, que en número más pequeño que las variables originales, podrían explicar la varianza de todos los datos determinados para los lodos analizados. Además, simultáneamente se reduce la dimensionalidad del problema. Así, mediante la extracción de los autovalores de la matriz de correlación podemos conocer el número de factores significativos, el porcentaje de varianza explicado para cada uno de ellos y la participación de las variables originales en las definidas ahora. Se realizó un análisis factorial para cada tipo de depuradora, el primero para las EDARs con digestión anaerobia, el segundo para las de digestión aerobia y el último para las EDARs en las que no se lleva a cabo digestión del lodo. El análisis clúster permite clasificar el conjunto de variables analizadas en base a una medida de similitud entre cada una de éstas.

En la *Tabla 3.11* se muestran las abreviaturas que se han utilizado al realizar el análisis estadístico multivariante.

Tabla 3.11. Abreviaturas utilizadas en el análisis estadístico

C10	LAS C-10
C11	LAS C-11
C12	LAS C-12
C13	LAS C-13
LAS	LAS totales
Cd	Cadmio
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Mn	Manganeso
Mo	Molibdeno
Ni	Níquel
Pb	Plomo
Zn	Cinc
Al	Aluminio
Fe	Hierro
Ti	Titanio
SV	Sólidos Volátiles
SF	Sólidos Fijos
HUM	Humedad

3.1. EDARs con digestión anaerobia

En la *Tabla 3.12* se muestran los autovalores obtenidos y los factores más significativos para los lodos deshidratados de EDARs con digestión anaerobias y en la *Figura 3.44* el mapa de posición de variables definido por la representación gráfica de los factores.

Se han obtenido tres autovalores significativos que explican el 85 % de la varianza de los datos tratados. El primer factor revela un comportamiento análogo de los LAS homólogos y los totales y los metales Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn. El segundo relaciona los metales Al, Fe y la humedad mientras que el tercero de los factores relaciona los metales cadmio y molibdeno con el mismo comportamiento de los sólidos volátiles y contrario a los sólidos fijos. El comportamiento contrario de sólidos volátiles y sólidos fijos, es decir,

entre materia orgánica y mineral, se puede explicar porque un valor se obtiene del otro restándole cien.

En la *Figura 3.45* se muestran los resultados obtenidos en el análisis clúster, donde se pueden observar que los cuatro homólogos de LAS y los LAS totales junto con los metales Co, Cr, Mn, Ni, Zn, Pb y Cu forman un grupo definido.

Tabla 3.12. Análisis de componentes principales para EDARs de digestión anaerobia

<i>EDARs anaerobias</i>				
Valor	Autovalores	Varianza (%)	Autovalores acumulados	Acumulado (%)
1	9,515225	47,57613	9,51523	47,57613
2	4,224301	21,12150	13,73953	68,69763
3	3,247805	16,23903	16,98733	84,93666
4	1,468759	7,34379	18,45609	92,28045
5	0,956603	4,78302	19,41269	97,06347
6	0,483906	2,41953	19,89660	99,48300

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6
C10	0,630810*	-0,474591	-0,272216	-0,648582	-0,153483	0,257074
C11	0,700467*	-0,406809	0,118866	-0,432416	-0,228193	-0,284208
C12	0,936913*	0,167210	-0,119261	-0,122840	0,012821	-0,250055
C13	0,881506*	0,337721	-0,100276	0,252949	0,047027	-0,173592
LAS	0,965290*	0,096490	-0,107977	-0,080396	-0,032120	-0,196522
Cd	0,018206	0,587605	-0,765042*	-0,204829	0,016955	0,150743
Co	0,926174*	0,253345	0,020385	-0,252553	-0,096400	0,037204
Cr	0,970421*	0,105638	-0,037211	-0,083222	-0,115268	0,072320
Cu	0,813194*	0,312771	-0,406923	0,245786	-0,076281	-0,044744
Mn	0,942224*	-0,000207	0,268956	0,145753	-0,059213	0,103819
Mo	-0,228818	0,513885	-0,782994*	0,166385	-0,193689	-0,029186
Ni	0,896326*	-0,156401	0,242728	0,275603	0,066646	0,177200
Pb	0,862230*	-0,059347	0,348833	0,233825	0,059780	0,244132
Zn	0,903432*	-0,071597	0,246773	0,305938	0,052721	0,085805
Al	-0,406976	0,718847*	0,476326	0,075468	0,243249	-0,157229
Fe	0,308635	0,904594*	-0,261824	-0,077403	0,080907	0,026670
Ti	0,393112	0,137512	-0,069078	-0,423306	0,799480*	0,038977
SV	0,101144	-0,573211	-0,753938*	0,259074	0,159502	-0,001740
SF	-0,101144	0,573211	0,753938*	-0,259074	-0,159502	0,001740
HUM	-0,228342	0,924947*	0,083612	-0,065078	-0,203218	0,193576
Expl. Var	9,515225	4,224301	3,247805	1,468759	0,956603	0,483906
Prp. Totl	0,475761	0,211215	0,162390	0,073438	0,047830	0,024195

Figura 3.44. Mapa de distribución de los parámetros analizados en EDARs anaerobias

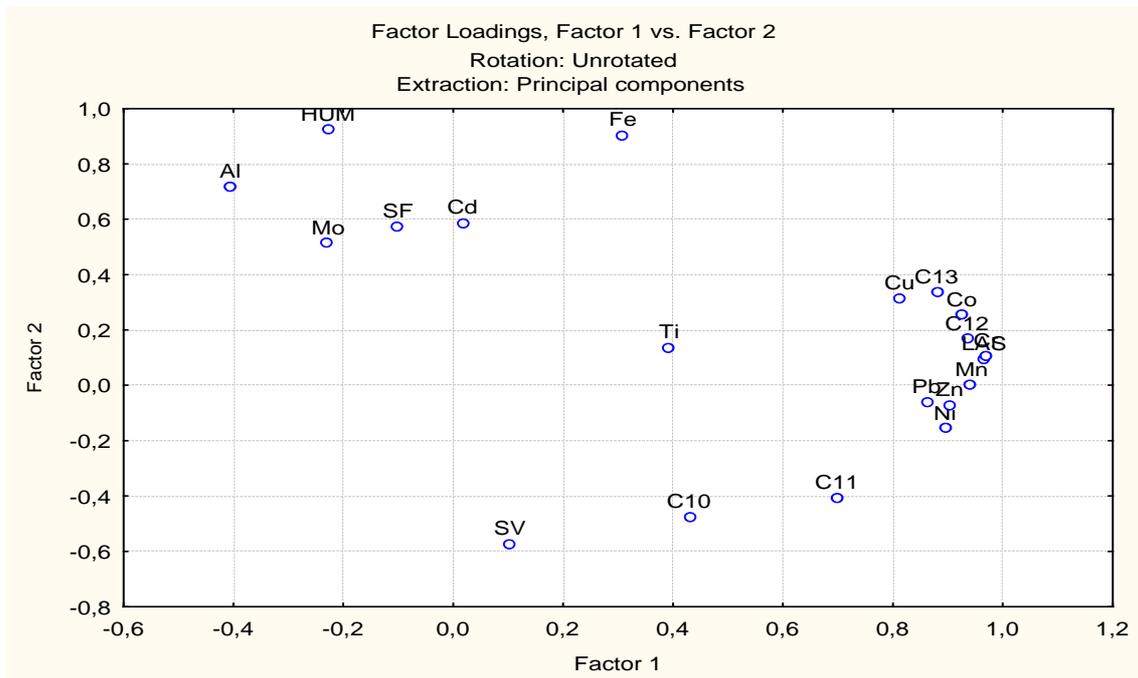
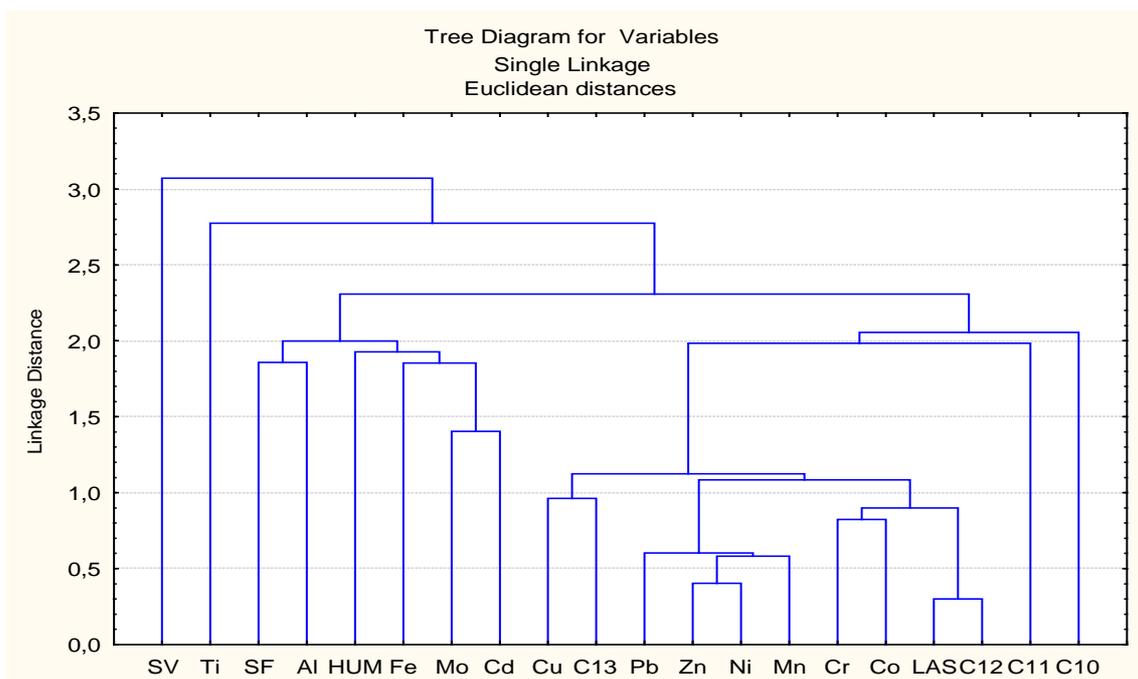


Figura 3.45. Análisis clúster para lodos deshidratados de EDARs con digestión anaerobia



3.2. EDARs con digestión aerobia

De la misma forma que para las EDARs con digestión anaerobia, se realizó un análisis factorial y un análisis clúster. Como se muestra en la *Tabla 3.13* de los resultados del análisis factorial se obtienen dos autovalores significativos que explican más del 85 % de la varianza de los datos tratados, revelando el primero de los factores un comportamiento análogo de los metales Cd, Cu, Co, Cr, Mn, Ni, Mo, Zn, Fe y Ti y de la humedad, presentando el Pb y el Al un comportamiento contrario al grupo anterior, y el segundo de los factores explica el comportamiento análogo de los cuatro homólogos de LAS y del total de los mismos. Un tercer factor que explica el 14 % de la varianza nos da la relación entre sólidos fijos y volátiles. El mapa de posición del factor 1 frente al 2 se presenta en la *Figura 3.46*.

Los resultados obtenidos en el análisis clúster son concordantes con los obtenidos del análisis factorial como se muestra en la *Figura 3.47*. Los cuatro homólogos de LAS y los LAS totales forman un grupo bien definido, mientras que los metales Cd, Co, Mn, Cr, Fe, Cu, Zn, Ni, Ti, Mo y humedad forman otro grupo.

Tabla 3.13. Análisis de componentes principales para EDARs de digestión aerobia

EDARs anaerobias				
Valor	Autovalores	Varianza (%)	Autovalores acumulados	Acumulado (%)
1	11,19608	55,98041	11,19608	55,9804
2	5,89956	29,49779	17,09564	85,4782
3	2,90436	14,52180	20,00000	100,0000

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
C10	-0,38848	-0,920815*	0,034445
C11	0,21086	-0,960601*	0,181058
C12	0,20640	-0,964733*	0,163362
C13	0,14857	-0,980729*	0,126880
LAS	0,12361	-0,981723*	0,144702
Cd	0,82345*	0,388569	-0,413453
Co	0,97603*	-0,204513	-0,074490
Cr	0,98622*	-0,161405	0,036434
Cu	0,96701*	0,245086	-0,069456
Mn	0,98575*	-0,160656	-0,049782
Mo	0,89079*	-0,123688	-0,437250
Ni	0,70180*	0,651327	0,333040
Pb	-0,88389*	0,021654	-0,467199
Zn	0,98682*	0,131456	0,094355
Al	-0,95176*	0,170773	0,254943
Fe	0,98337*	-0,069635	0,167722
Ti	0,85763*	0,484718	0,171811
SV	-0,07432	-0,165115	-0,983470*
SF	0,07641	0,161468	0,983915*
HUM	0,88171*	-0,433899	-0,185249
Expl. Var	11,19608	5,899557	2,904360
Prp. Totl	0,55980	0,294978	0,145218

Figura 3.46. Mapa de distribución de los parámetros analizados en EDARs aerobias

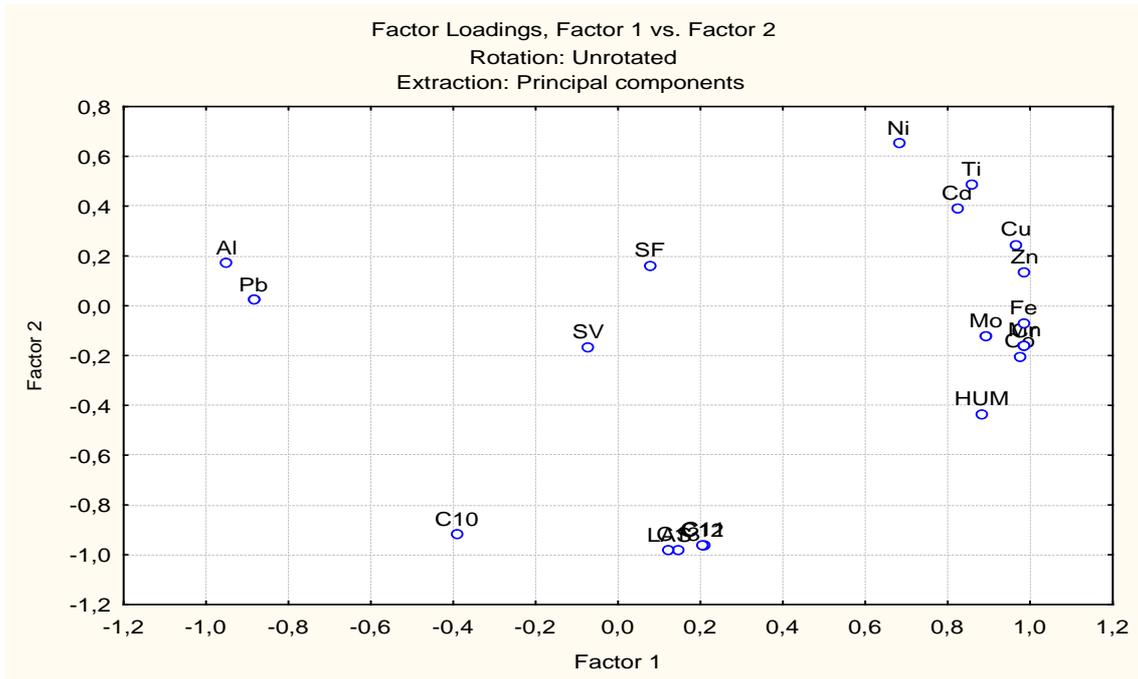
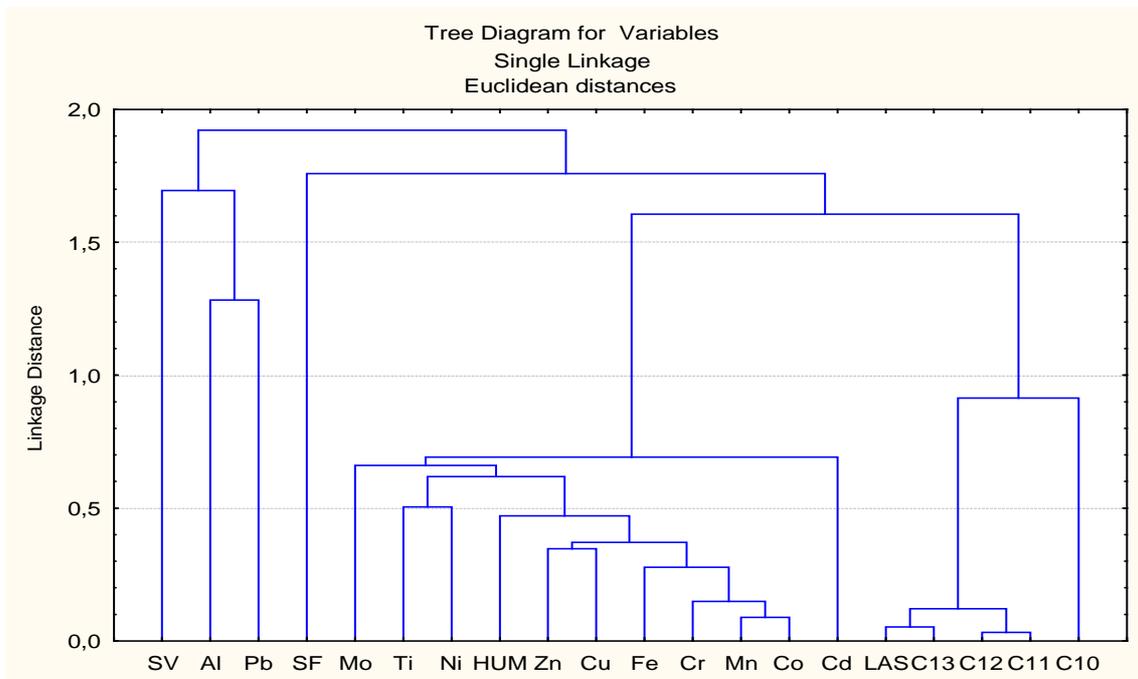


Figura 3.47. Análisis clúster para lodos deshidratados de EDARs con digestión aerobia



3.3. EDARs sin digestión del lodo

Tomándose como casos, al igual que en los análisis anteriores, los lodos deshidratados de las diferentes EDARs y como variables los diferentes parámetros estudiados en ellas, se llevó a cabo un análisis factorial y un análisis clúster. El primer autovalor obtenido del análisis factorial explica en torno a un 42 % de la varianza y revela un comportamiento análogo para los LAS totales y sus homólogos y para los sólidos fijos, mostrando el metal manganeso y los sólidos volátiles un comportamiento contrario, y el segundo explica en torno al 25 % de la varianza y muestra el comportamiento análogo de cadmio, cobalto y cinc mientras el hierro presenta un comportamiento contrario al grupo anterior (*Tabla 3.14*). En la *Figura 3.48* se pueden observar estos grupos en el mapa de posición de variables.

En los resultados obtenidos en el análisis clúster (*Figura 3.49*) se puede observar un grupo bien definido compuesto por los LAS homólogos y totales, observándose también una asociación entre los metales cobalto, cinc y cadmio.

Tabla 3.14. Análisis de componentes principales para EDARs sin digestión del lodo

EDARs anaerobias				
Valor	Autovalores	Varianza (%)	Autovalores acumulados	Acumulado (%)
1	8,515054	42,57527	8,51505	42,57527
2	5,062126	25,31063	13,57718	67,88590
3	2,796792	13,98396	16,37397	81,86986
4	1,732548	8,66274	18,10652	90,53260
5	0,717874	3,58937	18,82439	94,12197
6	0,569407	2,84703	19,39380	96,96900

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6
C10	-0,869878*	-0,096357	-0,300389	0,288885	-0,110094	-0,001080
C11	-0,892425*	-0,169008	-0,343430	0,153987	-0,000453	-0,124129
C12	-0,935371*	-0,107666	-0,294353	0,113037	-0,043390	-0,081278
C13	-0,928116*	-0,125622	-0,311045	0,092985	-0,021487	-0,104281
LAS	-0,919354*	-0,135462	-0,321373	0,126766	-0,025615	-0,091714
Cd	0,231894	0,869271*	-0,372831	-0,068507	-0,140656	0,040895
Co	0,283827	0,737271*	-0,582421	-0,120251	0,009679	0,098479
Cr	-0,080369	0,599370	0,637490	0,411111	-0,011403	-0,202248
Cu	-0,462707	0,673787	-0,181347	-0,514374	0,077354	0,085628
Mn	0,800681*	0,338724	-0,060116	-0,090993	-0,353194	-0,156128
Mo	0,622297	-0,420975	0,022472	-0,083699	0,477256	0,152789
Ni	0,032513	0,624211	0,579542	0,417815	-0,061994	-0,129123
Pb	-0,255250	0,551352	0,016739	0,194163	0,671580	-0,243755
Zn	0,081373	0,922753*	-0,313207	0,062059	-0,094614	0,035762
Al	-0,627624	0,101444	0,365314	-0,626709	0,075701	0,161675
Fe	0,296734	-0,758075*	-0,515305	-0,006638	-0,010390	-0,099427
Ti	-0,643991	0,600731	-0,081920	-0,391401	0,114646	-0,040483
SV	0,787479*	0,057249	-0,533012	0,044424	0,112956	-0,188894
SF	-0,787479*	-0,057249	0,533012	-0,044424	-0,112956	0,188894
HUM	0,021138	-0,281716	0,274413	-0,718141*	-0,096674	-0,544478
Expl. Var	7,728087	5,064826	2,899925	1,894487	0,911294	0,631479
Prp. Totl	0,386404	0,253241	0,144996	0,094724	0,045565	0,031574

Figura 3.48. Mapa de distribución de los parámetros analizados en EDARs sin digestión del lodo

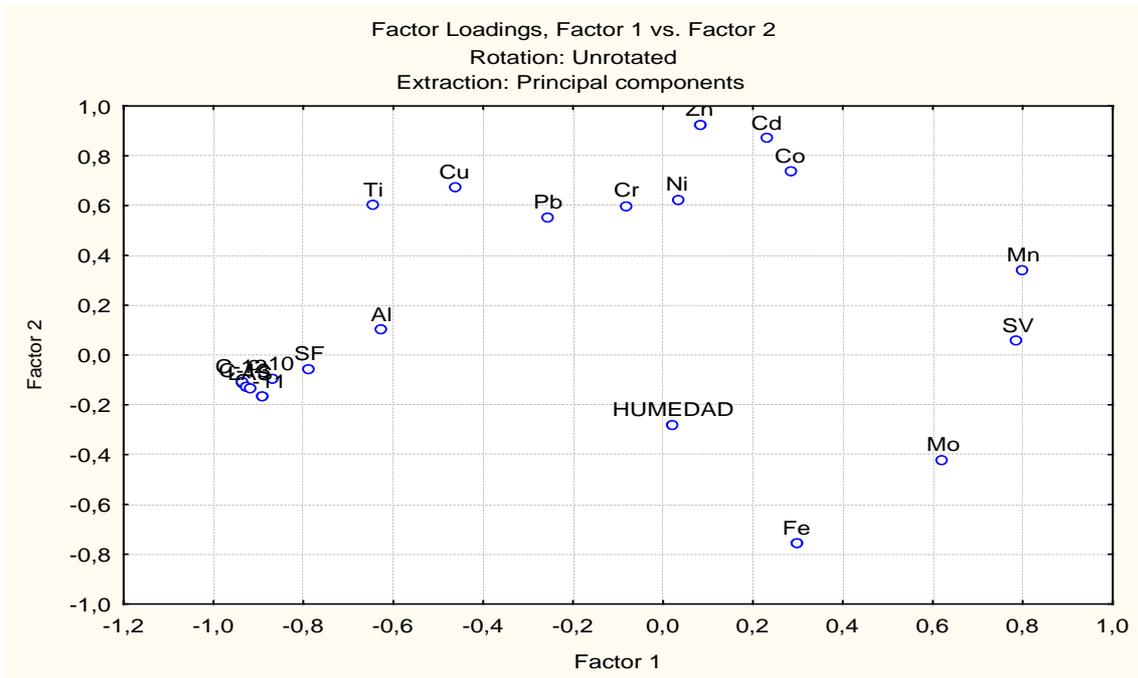
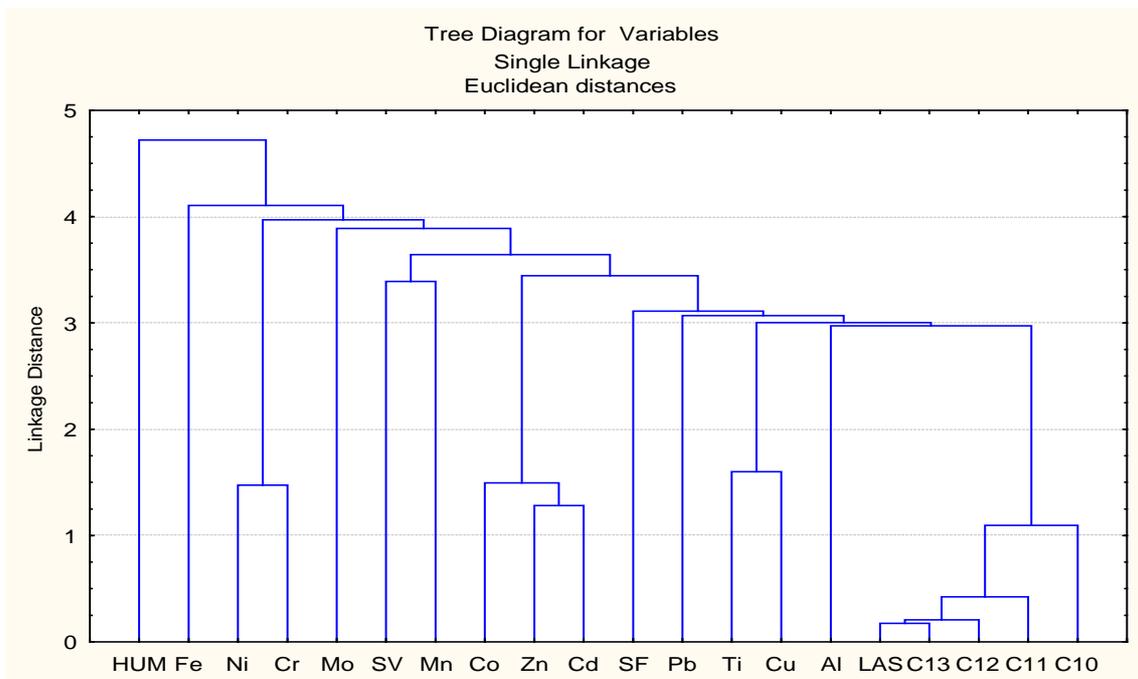


Figura 3.49. Análisis clúster para lodos deshidratados de EDARs sin digestión del lodo



3.4. Agrupaciones de EDARs

Para llevar a cabo el análisis estadístico vamos a considerar, en este caso, las distintas depuradoras muestreadas como variables y, los parámetros que en el análisis individual del lodo deshidratado de cada tipo de EDAR mostraron relaciones con los sulfonatos de alquilbenceno lineales, como casos. Se llevará a cabo un análisis factorial y un análisis cluster, con el fin de establecer agrupaciones entre las diferentes EDARs, tomándose como casos los homólogos C-10, C-11, C-12 y C13, los LAS totales y los metales Co, Cr, Cu, Mn, Zn y Ni.

De los resultados del análisis factorial que se muestran en la *Tabla 3.15* se obtienen dos autovalores que explican en torno al 98 % de la varianza. El primero de ellos explica el mismo comportamiento de todas las EADRs anaerobias y aerobias y de las EDARs sin digestión del lodo de La Antilla, Guadix e Isla Cristina, explicando el segundo de los factores un comportamiento similar del resto de las depuradoras sin digestión del lodo (Ayamonte, El Rompido, San Juan del Puerto, Moguer y Mazagón) en los dos meses muestreados. En la *Figura 3.50* se muestra el mapa de distribución del factor 1 frente al 2, en el que se pueden observar dos grupos bien diferenciados.

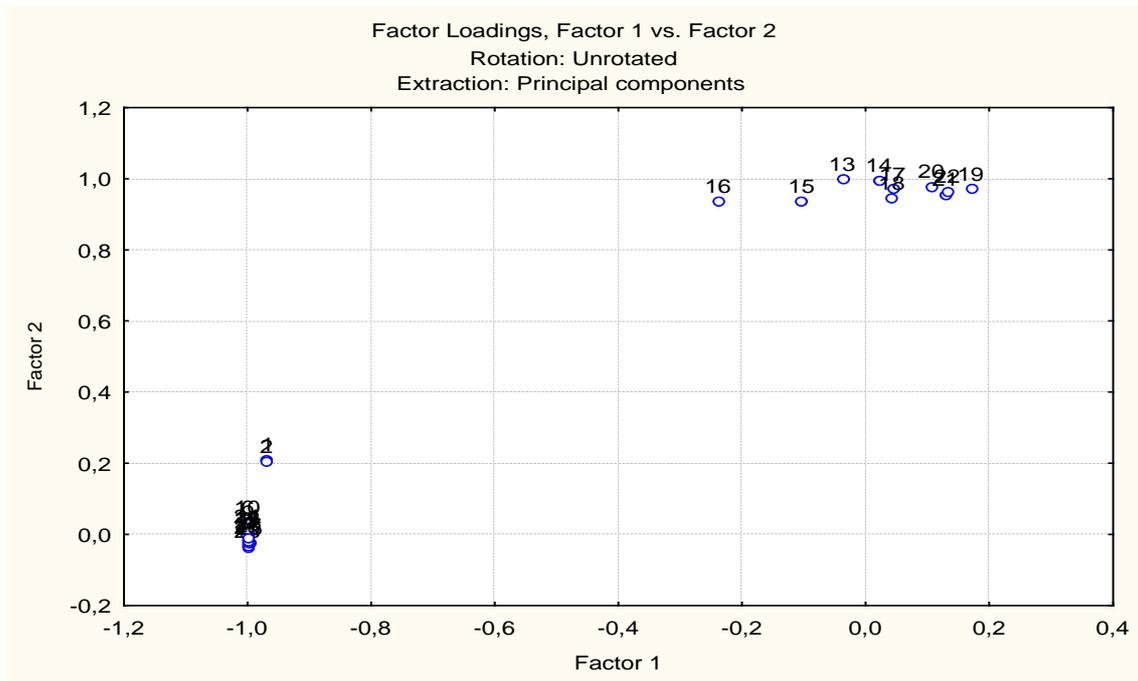
En análisis estadístico tipo clúster se presenta en la *Figura 3.51* en el que, al igual que en el análisis factorial, se aprecian dos grupos claramente diferenciados, uno formado por las EDARs de digestión anaerobia del lodo, las EDARs con digestión aerobia y las EDARs de La Antilla, Guadix e Isla Cristina para los dos meses muestreados, y un segundo grupo formado por el resto de las EDARs sin digestión del lodo en los meses de mayo y junio.

Tabla 3.15. Análisis de componentes principales para las EDARs estudiadas

EDARs						
Valor	Autovalores	Varianza (%)	Autovalores acumulados	Acumulado (%)		
1	17,98474	64,23122	17,98474	64,23122		
2	9,39061	33,53790	27,37536	97,76913		
3	0,51460	1,83786	27,88996	99,60698		
4	0,08009	0,28603	27,97004	99,89301		
5	0,01308	0,04673	27,98313	99,93974		
6	0,00739	0,02640	27,99052	99,96614		

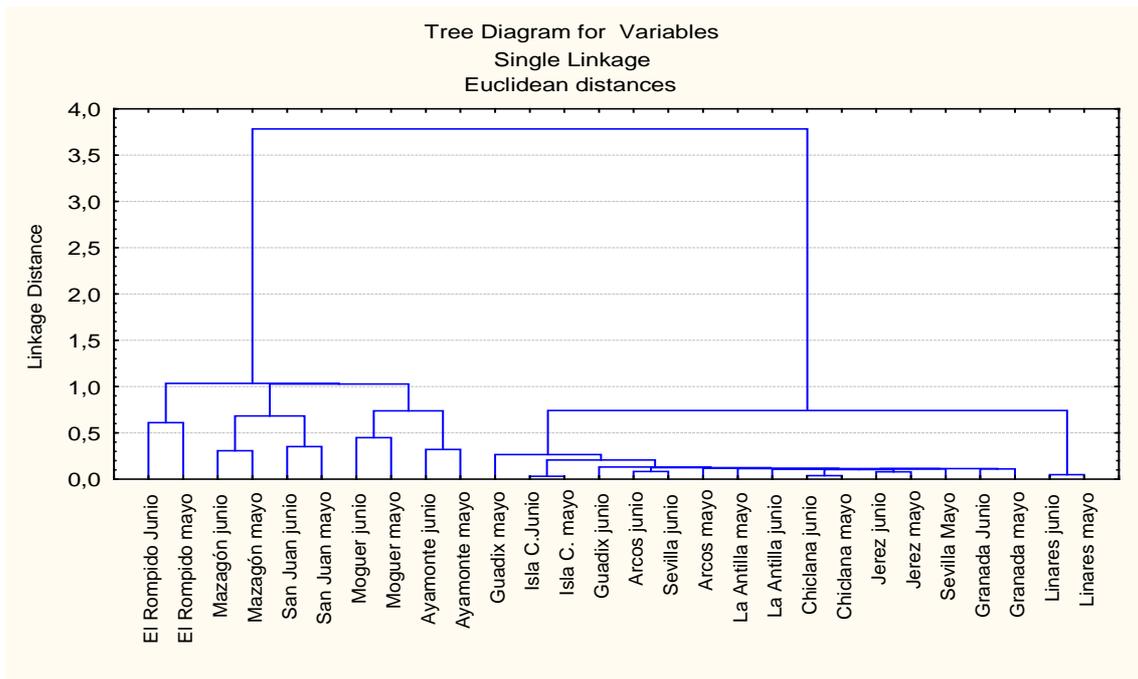
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6
Linares Mayo	-0,96723	0,209619	0,133879	-0,048043	0,011491	-0,003582
Linares Junio	-0,96897	0,204537	0,127426	-0,049017	0,019100	0,000922
Granada Mayo	-0,99922*	-0,007994	0,001733	-0,016387	-0,021965	0,002782
Granada Junio	-0,99899*	-0,027214	-0,011317	0,001550	-0,027356	-0,002353
Sevilla Mayo	-0,99909*	-0,017281	0,010129	0,024964	-0,010232	0,009501
Sevilla Junio	-0,99928*	0,033256	0,009843	-0,006334	0,009559	0,006841
Jerez Mayo	-0,99981*	-0,000005	-0,000753	-0,000976	0,011906	-0,014494
Jerez Junio	-0,99920*	0,000152	-0,008031	0,000027	0,030164	-0,022395
Arcos Mayo	-0,99828*	-0,037444	-0,005257	0,003999	-0,005477	0,036538
Arcos Junio	-0,99935*	0,031233	-0,001088	-0,001689	0,014676	-0,001144
Chiclana Mayo	-0,99965*	0,005194	0,013240	0,020842	0,002266	0,002405
Chiclana Junio	-0,99984*	0,001183	0,009185	0,014548	-0,001781	0,001837
Ayamonte Mayo	-0,03673	0,996449*	-0,054210	0,034039	-0,009586	-0,036084
Ayamonte Junio	0,02235	0,993032*	-0,051620	0,097277	0,002743	-0,032901
El Rompido Mayo	-0,10287	0,934857*	-0,335873	-0,034373	-0,018464	0,012462
El Rompido Junio	-0,23792	0,936149*	-0,258107	0,013181	0,007085	0,002219
San Juan Mayo	0,04450	0,969622*	0,226284	0,077576	-0,010896	0,018630
San Juan Junio	0,04309	0,943386*	0,302045	0,127789	0,004397	0,021530
Moguer Mayo	0,17104	0,970364*	-0,166934	0,024511	0,013093	0,017401
Moguer Junio	0,10733	0,977824*	-0,154758	-0,082449	0,006210	0,021594
Mazagón Mayo	0,12975	0,954076*	0,220315	-0,156015	0,000303	-0,003539
Mazagón Junio	0,13311	0,964252*	0,210135	-0,082399	-0,005219	-0,016848
La Antilla Mayo	-0,99915*	-0,034733	-0,011653	-0,004700	-0,008344	0,014779
La Antilla Junio	-0,99964*	0,006245	-0,009358	-0,010627	0,002732	-0,001585
Guadix Mayo	-0,99550*	-0,024939	-0,002102	0,003032	-0,084210	-0,016858
Guadix Junio	-0,99945*	-0,023170	0,005878	0,000811	0,000508	0,008379
Isla Cristina Mayo	-0,99744*	-0,018730	-0,059094	0,019065	0,028705	-0,008307
Isla Cristina Junio	-0,99713*	-0,013443	-0,063398	0,020388	0,031570	-0,010281
Expl. Var	17,98474	9,390613	0,514600	0,080088	0,013084	0,007392
Prp. Totl	0,64231	0,335379	0,018379	0,002860	0,000467	0,000264

Figura 3.50. Mapa de distribución de EDARs



1-Linares mayo	7-Jerez mayo	13-Ayamonte mayo	19-Moguer mayo	25-Guadix mayo
2-Linares junio	8-Jerez junio	14-Ayamonte junio	20-Moguer junio	26-Guadix junio
3-Granada mayo	9-Arcos mayo	15-El Rompido mayo	21-Mazagón mayo	27-I. Cristina mayo
4-Granada junio	10-Arcos junio	16-El Rompido junio	22-Mazagón junio	28-I. Cristina junio
5-Sevilla mayo	11-Chiclana mayo	17-San Juan mayo	23-La Antilla mayo	
6-Sevilla junio	12-Chiclana junio	18-San Juan junio	24-La Antilla junio	

Figura 3.51. Análisis clúster para EDARs



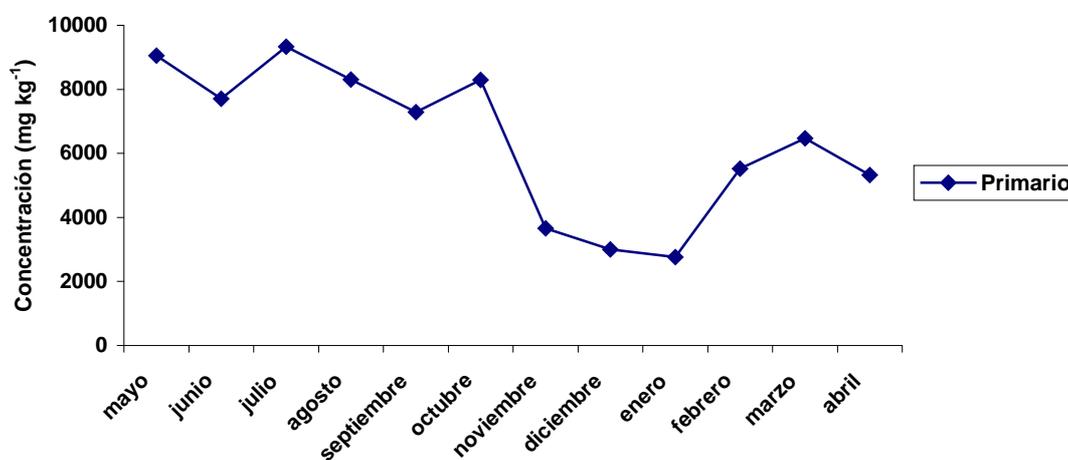
4. EVOLUCIÓN TEMPORAL DE SULFONATOS DE ALQUILBENCENO LINEALES EN LA EDAR DE JEREZ DE LA FRONTERA

Para llevar a cabo el estudio de la evolución temporal de los sulfonatos de alquilbenceno lineales en el proceso de depuración, se seleccionó una depuradora en la que la estabilización del lodo se llevara a cabo mediante digestión anaerobia ya que es el proceso de estabilización de los mismos más extendido. Se eligió la estación depuradora de Jerez de la Frontera (Cádiz) de la que se tomaron muestras de lodo primario, secundario y digerido a lo largo de un año. Se analiza la evolución temporal de LAS totales en los distintos tipos de lodos (primarios, secundarios y digeridos), así como de los LAS homólogos, realizándose también un estudio de los parámetros de caracterización humedad, sólidos fijos y sólidos volátiles y metales en las muestras de lodos, con el objetivo de analizar la evolución de los mismos a lo largo del proceso de depuración y durante los meses muestreados.

4.1. Concentración de sulfonatos de alquilbenceno lineales en lodos de la EDAR de Jerez de la Frontera

En lodos primarios, que como ya se ha comentado son los más influenciados por las condiciones externas al proceso de depuración, es donde se puede observar con mayor claridad la evolución de los LAS (*Figura 3.52*). Se puede apreciar que la concentración de LAS totales es más elevada en los meses de verano, debido probablemente a la escasez de lluvia, lo que produce una mayor concentración de estos compuestos en los lodos.

Figura 3.52. Evolución temporal de LAS totales en lodos primarios

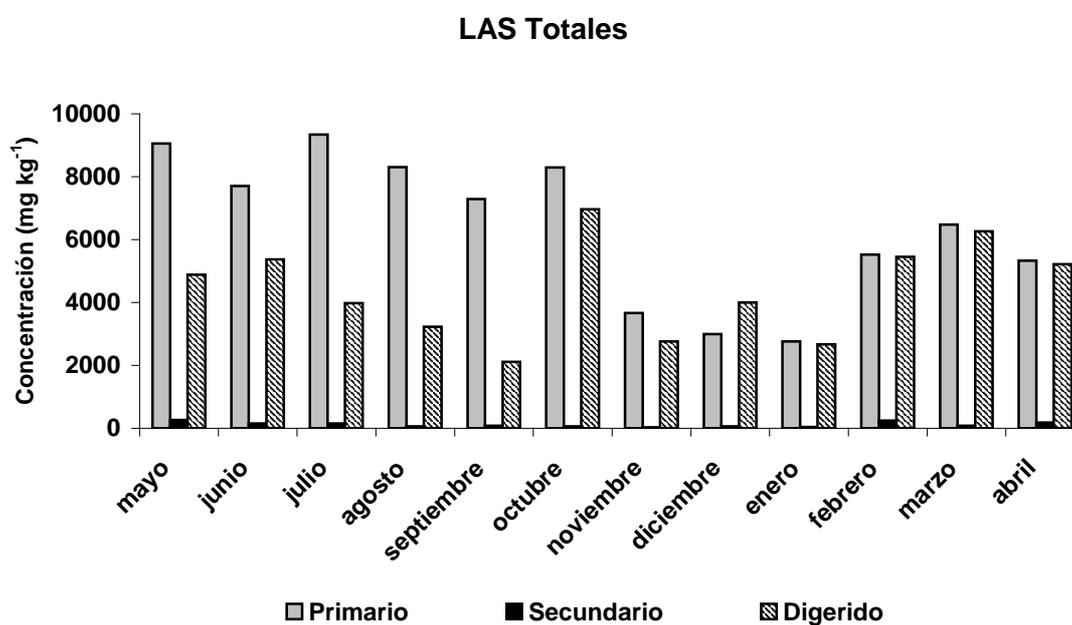


En la *Figura 3.53* se puede observar la evolución temporal de los LAS totales a lo largo de un año en los distintos lodos generados en el proceso de depuración (primarios, secundarios y digeridos) y en la *Tabla 3.16* se muestran las concentraciones de LAS totales y homólogos en los distintos lodos generados en el proceso de depuración a lo largo de los meses estudiados. Las concentraciones de LAS totales en lodos secundarios no superan, en ninguno de los meses estudiados, los 300 mg kg^{-1} debido a que este lodo está formado, principalmente, por biomasa microbiana generada durante el proceso de depuración. En lodos primarios, como ya se ha comentado anteriormente la presencia de LAS totales dependerá de las cantidades de los mismos que lleguen al proceso de depuración.

Se pueden distinguir dos zonas en la gráfica: de mayo a octubre y de noviembre a abril. En la primera zona las concentraciones de LAS en lodos primarios son altas disminuyendo considerablemente en lodos digeridos (excepto en el mes de octubre), mientras que en la segunda zona (de noviembre a abril) las concentraciones de LAS totales en lodos digeridos presentan valores similares a los encontrados para lodos primarios en estos meses. Los sulfonatos de alquilbenceno lineales son degradables en condiciones aerobias, pero no así en condiciones anaerobias, por lo que cabe esperar concentraciones de LAS totales en lodos digeridos similares o incluso superiores (debido a la mineralización que sufre el lodo) a las encontradas en lodos primarios, tal y como ocurre en los meses de octubre a abril.

El comportamiento encontrado para LAS totales en los meses de mayo a septiembre, en los que la concentración de LAS en lodos digeridos es inferior a la encontrada en lodos primarios, puede deberse a que a causa de las altas concentraciones de LAS en lodos primarios en estos meses, se produzca una degradación de los mismos bajo las condiciones aerobias previas al proceso de digestión anaerobio, produciéndose una disminución en la concentración de LAS totales en lodos digeridos respecto a los primarios hasta alcanzar valores similares a los encontrados en lodos digeridos en los meses de octubre a abril, de forma que la concentración de LAS totales en lodos digeridos a lo largo del año tiende a ser constante (exceptuando el mes de octubre en el que las concentraciones son ligeramente superiores).

Figura 3.53. Evolución temporal de LAS totales en lodos primarios, secundarios y digeridos



En las Figuras 3.54-3.57 se presentan las concentraciones de los homólogos de LAS de 10, 11, 12 y 13 átomos de carbono respectivamente para lodos primarios, secundarios y digeridos a lo largo de los meses en los que se llevó a cabo el muestreo. El comportamiento que presentan dichos homólogos es, como cabe esperar, similar al que presentó la suma de los mismos (LAS totales), tendiendo la concentración de cada uno de los homólogos en lodos digeridos a ser constante a lo largo del año. Las menores concentraciones se presentan en todos los meses y para todos los tipos de lodos para el LAS C-10, seguido del LAS C-11, LAS C-13 y LAS C-12, debido fundamentalmente a la relación entre estos homólogos en las mezclas comerciales de LAS y a la mayor facilidad de degradación de las cadenas cortas frente a las largas.

Figura 3.54. Evolución temporal de LAS-C10 en lodos primarios, secundarios y digeridos

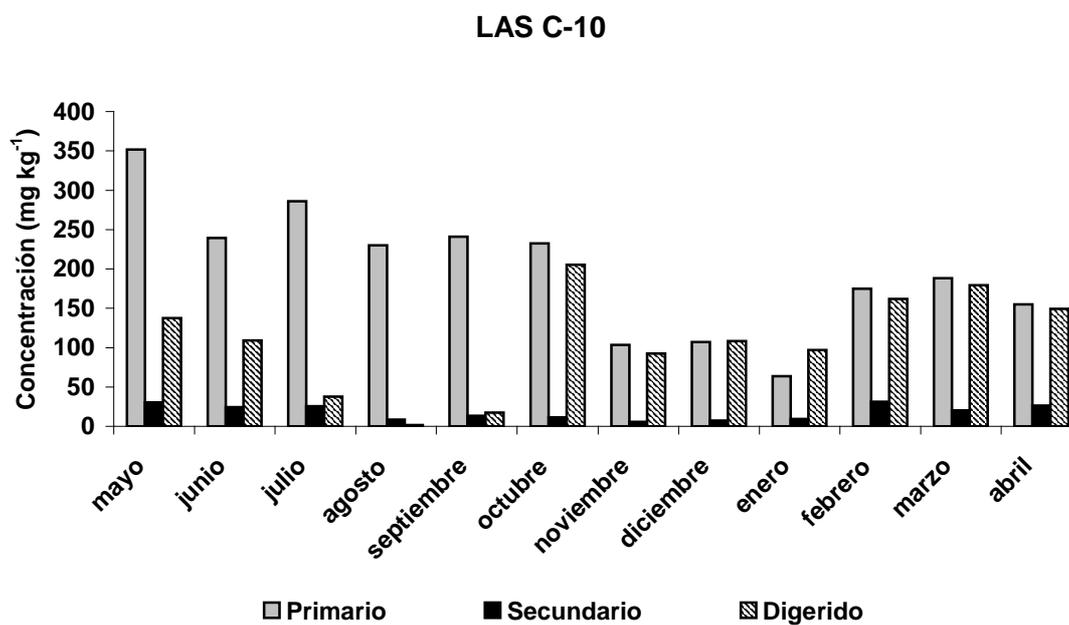


Figura 3.55. Evolución temporal de LAS-C11 en lodos primarios, secundarios y digeridos

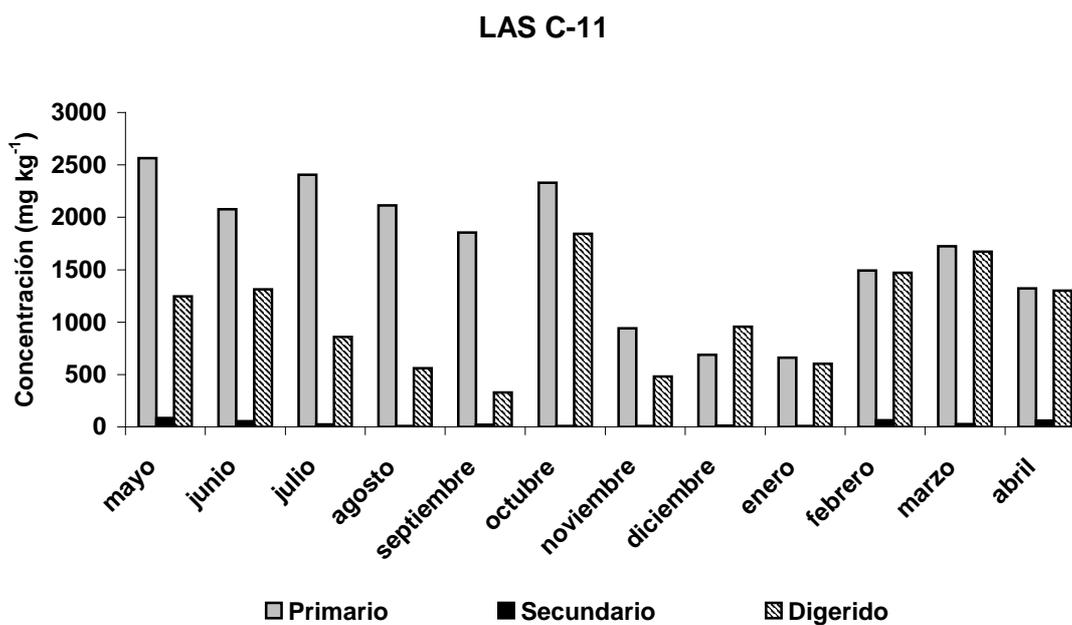


Figura 3.56. Evolución temporal de LAS-C12 en lodos primarios, secundarios y digeridos

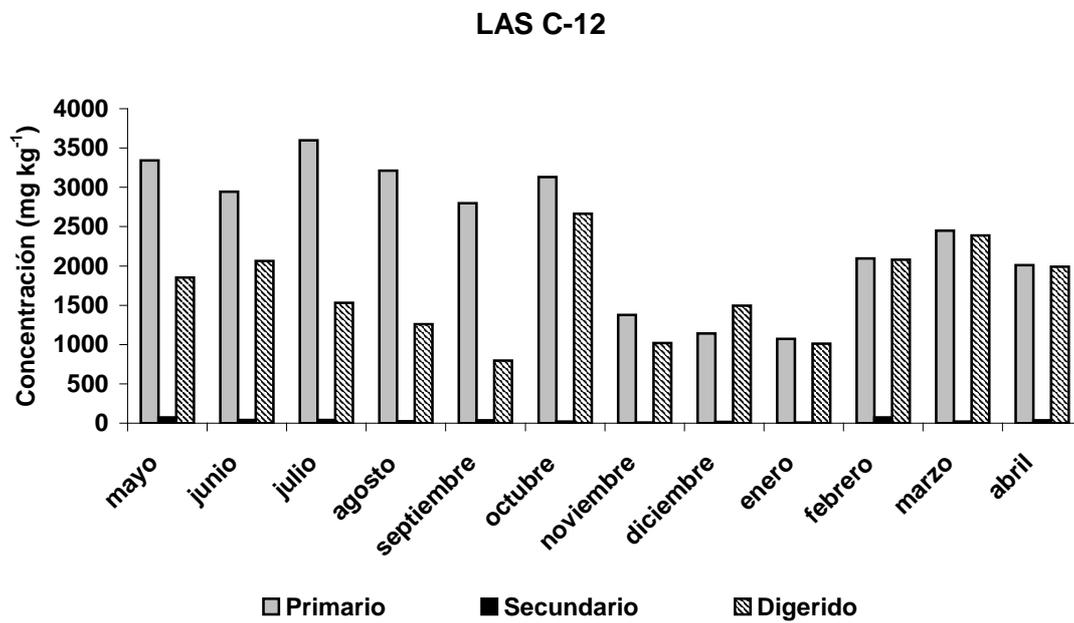


Figura 3.57. Evolución temporal de LAS-C13 en lodos primarios, secundarios y digeridos

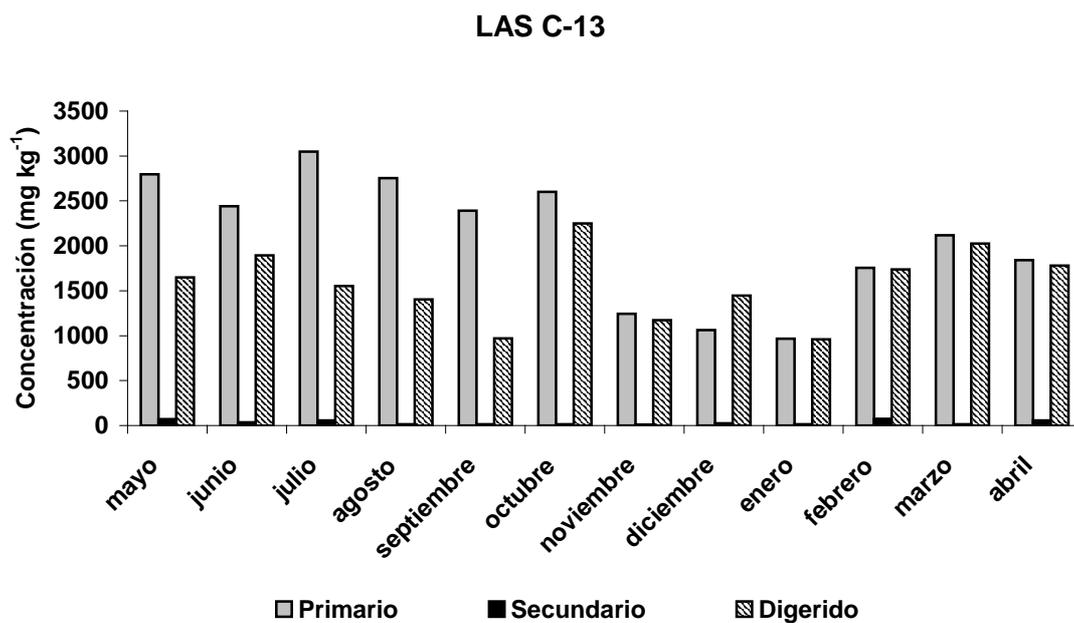


Tabla 3.16. Concentración de LAS homólogos y totales en lodos de la EDAR de Jerez de la Frontera a lo largo de los meses estudiados

	LAS C-10 mg Kg ⁻¹			LAS C-11 mg Kg ⁻¹			LAS C-12 mg Kg ⁻¹			LAS C-13 mg Kg ⁻¹			LAS Totales mg Kg ⁻¹		
	Primario	Secundario	Digerido	Primario	Secundario	Digerido	Primario	Secundario	Digerido	Primario	Secundario	Digerido	Primario	Secundario	Digerido
Mayo	352 ± 5	30,8 ± 0,9	138 ± 2	2564±16	85,8 ± 0,6	1246±10	3341±16	72,7 ± 1,8	1851±11	2798±11	72,9 ± 1,7	1648±12	9054±21	260 ± 3	4882±12
Junio	239 ± 2	24,7 ± 1,3	109 ± 1	2078±19	55,9 ± 1,0	1311±12	2945±13	41,0 ± 0,9	2062±15	2440±10	34,4 ± 0,7	1893±12	7703±18	155 ± 1	5375±15
Julio	286 ± 3	26,7 ± 1,6	38,1±0,6	2405±21	24,2 ± 0,4	857±9	3599±20	40,8 ± 0,7	1529±13	3047±14	57,7 ± 1,8	1553±15	9337±15	147 ± 2	3977±11
Agosto	230 ± 3	8,50 ±0,52	1,58±0,33	2113±12	7,99 ±0,59	560±10	3212±14	25,9 ± 0,4	1259±11	2753±9	16,0 ± 0,3	1403±9	8308±22	57,5 ± 0,6	3224±18
Septiembre	241 ± 4	13,8 ± 0,4	18,8 ± 0,4	1854±15	21,2 ± 0,3	329±6	2798±12	36,3 ± 0,3	795±8	2392±8	14,4 ± 0,4	971±7	7285±24	85,8 ± 0,4	2113±12
Octubre	232 ± 2	11,8 ± 0,6	205 ± 1	2330±16	9,22 ±0,41	1843±14	3130±9	21,1 ± 0,2	2665±9	2601±6	15,7 ± 0,6	2247±16	8293±19	57,1 ± 1,0	6961±22
Noviembre	104 ± 2	5,61 ±0,41	93,5 ±0,6	940±10	9,38 ±0,33	481±5	1376±7	8,80 ±0,44	1019±7	1244±6	9,69 ±0,67	1171±10	3663±11	33,3 ± 0,2	2764±16
Diciembre	107 ± 1	7,33 ±0,62	108 ± 1	688±10	10,8 ± 0,7	956±5	1141±12	15,1 ±0,4	1493±9	1063±7	25,5 ± 1,2	1446±9	2999±10	59,1 ± 0,9	4004±9
Enero	64,2±0,8	9,49 ±0,73	97,9 ± 1,2	660±9	7,89 ±0,55	603±7	1071±15	8,99 ±0,43	1013±9	968±5	15,8 ± 0,4	960±8	2762±9	41,9 ± 0,9	2673±9
Febrero	175 ± 1	31,7 ± 0,4	162 ± 2	1493±11	64,4 ± 1,1	1471±9	2096±16	74,0 ± 1,7	2078±13	1755±13	73,1 ± 0,4	1737±9	5519±17	242 ± 3	5448±10
Marzo	188 ± 2	20,8 ± 1,0	179 ± 2	1722±9	29,6 ± 0,7	1673±11	2447±16	19,5 ± 0,6	2388±15	2117±16	16,3 ± 0,4	2024±17	6476±16	84,2 ± 1,1	6265±16
Abril	155 ± 1	26,8 ± 0,8	149 ± 3	1323±8	61,8 ± 1,8	1300±10	2009±11	36,3 ± 0,4	1991±13	1841±14	58,3 ± 1,2	1782±11	5327±15	182± 2	5222±15

4.2. Parámetros no específicos

A continuación se presentan los resultados de los parámetros de caracterización (humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos y metales) obtenidos en la determinación de éstos en lodos primarios, secundarios y digeridos de la estación depuradora de aguas residuales de Jerez de la Frontera. En las Tablas 3.17-3.19 se muestran las concentraciones de humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos en los lodos estudiados y durante los doce meses muestreados.

4.2.1. *Humedad*

Los mayores valores de humedad se encontraron en los lodos secundarios, seguido de los primarios y por último de los digeridos. Estas diferencias se pueden explicar fácilmente atendiendo a los procesos que están involucrados en el tratamiento de cada tipo de lodo.

En los lodos secundarios y primarios las variaciones en los valores de humedad se deben al sistema de espesado, en el primer caso por flotación y en el segundo caso sedimentación por gravedad, aunque como ya comentamos anteriormente, pueden influir algunas características del lodo.

Evidentemente los lodos digeridos presentan menores porcentajes de humedad pues se han tratado físicamente (mediante centrifugas) para eliminar el agua que llevan asociada.

El mayor porcentaje de humedad en lodos primarios se dio en el mes de octubre (94,45 %), en lodos secundarios correspondió al mes de febrero (95,74 %), y en lodos digeridos al mes de mayo (87,97 %).

4.2.2. *Sólidos volátiles y sólidos fijos*

Los porcentajes de sólidos fijos, relacionados con la materia mineral del lodo, son mayores, como cabría esperar, para el lodo digerido seguido del lodo primario y del lodo secundario. Esto, como ya hemos explicado, es debido a que el lodo secundario está

formado fundamentalmente por materia orgánica mientras que el lodo primario tiene un porcentaje mineral algo superior. Por otro lado, el proceso de digestión de la mezcla de ambos lodos para obtener lo que se ha denominado lodo digerido, supone una eliminación de materia orgánica y por tanto un incremento del porcentaje de sólidos fijos con respecto a los anteriores. Los porcentajes de sólidos volátiles, relacionados con la materia orgánica del lodo, se explican, evidentemente, invirtiendo el orden de los comentarios realizados con respecto a los sólidos fijos.

Las concentraciones más altas de sólidos volátiles en lodos primarios corresponden al mes de agosto (69,92 %), en lodos secundarios al mes de septiembre (81,71 %) y en lodos digeridos al mes de octubre (57,31 %). Las concentraciones más altas de sólidos fijos en lodos primarios y secundarios corresponden al mes de diciembre (64.26 % y 39.90 %, respectivamente) y en lodos digeridos al mes de marzo.

Tabla 3.17. Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos para lodos primarios

Mes	Humedad (%)	Sólidos Volátiles (%)	Sólidos Fijos (%)
Mayo	94,31	64,25	35,75
Junio	92,61	63,96	36,04
Julio	93,89	66,05	33,95
Agosto	93,31	60,92	39,08
Septiembre	94,27	48,69	51,31
Octubre	94,45	62,95	37,05
Noviembre	89,12	40,77	59,23
Diciembre	91,12	35,74	64,26
Enero	91,76	45,39	54,61
Febrero	89,82	61,32	38,68
Marzo	91,47	49,43	50,57
Abril	90,77	51,21	48,79

Tabla 3.18. Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos para lodos secundarios

Mes	Humedad (%)	Sólidos Volátiles (%)	Sólidos Fijos (%)
Mayo	95,73	79,28	20,72
Junio	95,36	78,85	21,15
Julio	94,97	78,71	21,29
Agosto	95,24	75,28	24,72
Septiembre	94,29	81,71	18,29
Octubre	95,63	77,06	22,94
Noviembre	94,62	67,34	32,66
Diciembre	94,15	60,10	39,90
Enero	95,18	68,15	31,85
Febrero	95,74	77,23	22,77
Marzo	95,69	74,88	25,12
Abril	94,25	68,58	31,42

Tabla 3.19. Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos para lodos digeridos

Mes	Humedad (%)	Sólidos Volátiles (%)	Sólidos Fijos (%)
Mayo	87,97	54,63	45,37
Junio	86,35	56,72	43,28
Julio	83,88	56,32	43,68
Agosto	85,50	55,78	44,22
Septiembre	84,98	56,04	43,96
Octubre	87,63	57,31	42,69
Noviembre	87,07	52,39	47,61
Diciembre	86,33	47,54	52,46
Enero	86,09	44,02	55,98
Febrero	83,23	41,34	58,66
Marzo	85,65	38,68	61,32
Abril	84,93	48,48	51,52

4.2.3. Metales

4.2.3.1. Concentración de metales en lodos de la EDAR de Jerez de la Frontera

En la *Tabla 3.20* se muestran las concentraciones de los metales estudiados (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn) en lodos primarios, secundarios y digeridos en los doce meses muestreados.

En las *Figuras 3.58-3.69* se muestran la distribución de estos metales en los distintos tipos de lodos y en los meses estudiados.

Atendiendo a los resultados:

- Los metales Al y Fe son los mayoritarios. Las concentraciones de Al varían entre los 20753 mg kg⁻¹ (diciembre) y los 9517 mg kg⁻¹ (agosto) en los lodos primarios, los 10152 mg kg⁻¹ (abril) y los 5403 mg kg⁻¹ (octubre) en los secundarios y los 26350 mg kg⁻¹ (marzo) y los 14116 mg kg⁻¹ (octubre) en los lodos digeridos. El metal Fe presenta unas concentraciones que varían entre los 23503 mg kg⁻¹ (enero) y los 7753 mg kg⁻¹ (agosto) en los lodos primarios, los 19219 mg kg⁻¹ (febrero) y los 3126 mg kg⁻¹ (octubre) en los secundarios y los 25950 mg kg⁻¹ (febrero) y los 17252 mg kg⁻¹ (mayo) en los lodos digeridos.
- El segundo grupo de metales en importancia por sus altas concentraciones está constituido por Ti, Zn, Cu y Mn. El metal Ti presenta unas concentraciones variables entre los 2668 mg kg⁻¹ (lodo digerido, enero) y los 1027 mg kg⁻¹ (lodo secundario, octubre) para todas las muestras. Para el Zn los valores encontrados oscilaron entre los 582,3 mg kg⁻¹ de los lodos digeridos muestreados en septiembre y los 218,1 mg kg⁻¹ de los lodos primarios muestreados en diciembre. En el caso del metal Cu el rango de concentración encontrado es 339,0 mg kg⁻¹ (lodo digerido, julio) – 99,31 mg kg⁻¹ (lodo primario, enero). Los contenidos en Mn varían entre los 221,0 mg kg⁻¹ y los 54,32 mg kg⁻¹.

- Pb, Cr, Mo, Ni, Cd y Co, de mayor a menor concentración, constituyen el grupo de metales que presentan contenidos más pequeños en todos los lodos y durante todo el periodo de tiempo muestreado. La mayor concentración de Pb se encontró en el lodo primario del mes de febrero, no detectándose este metal en lodo secundario del mes de marzo. Las concentraciones de cromo variaron entre 51,76 mg kg⁻¹ para el lodo digerido del mes de abril y 10,63 mg kg⁻¹ para el lodo secundario de octubre. Las concentraciones de molibdeno encontradas son inferiores a 27 mg kg⁻¹ en todos los lodos durante todos los meses de muestreo. La mayor concentración de Ni se encontró en el lodo digerido del mes de febrero (20,19 mg kg⁻¹) y la menor en el lodo secundario de octubre (4,452 mg kg⁻¹). Los metales cadmio y cobalto fueron los que se encontraron en menor concentración, la de cadmio no superó los 8 mg kg⁻¹ en ningún lodo y la de cobalto los 4,5 mg kg⁻¹.
- No se detectó el metal Hg en ninguna de las muestras analizadas.
- En cuanto a la evolución temporal de los metales pesados, se observa que los metales Ni, Pb, Cr, Mn y Fe presentan concentraciones menores en los meses de verano (entre mayo y octubre), mientras que el Cu y el Zn presenta las concentraciones más bajas en los meses de invierno (entre noviembre y febrero). Los metales Cd, Co, Al, Mo y Ti no presentan grandes variaciones en su concentración a lo largo de todo el año.

4.2.3.2. Consideraciones legales

Los valores obtenidos están, en todos los casos, por debajo de los valores límites de concentración de metales propuestos en el 4º Borrador de Directiva Europea sobre lodos de depuradora que se vayan a aplicar a suelos. Los metales a los que se refiere la citada Directiva son: cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel, plomo y cinc.

La concentración máxima de cadmio permitida en la nueva Directiva será de 10 mg kg⁻¹ de lodo seco. En los lodos analizados, la concentración más alta de este metal se encontró en el lodo digerido del mes de enero, siendo ésta de 7,989 mg kg⁻¹ de lodo seco.

La concentración máxima de cromo permitida en la nueva Directiva será de 1000 mg kg⁻¹ de lodo seco. En los lodos analizados las concentraciones encontradas de este metal no superaron en ningún caso los 55 mg kg⁻¹.

El 4º borrador de la Directiva Europea propone una concentración máxima de cobre de 1000 mg kg⁻¹ de lodo seco. En los lodos analizados, la concentración más alta de este metal se encontró en los lodos digeridos muestreados en el mes de julio, siendo ésta de 339,0 mg kg⁻¹.

La concentración máxima de mercurio permitida en la nueva Directiva será de 10 mg kg⁻¹. En los lodos analizados, como se ha comentado con anterioridad, no se encontró el citado metal.

La máxima concentración de níquel que se permitirá en lodos que se vayan a aplicar a suelos será, según el último borrados divulgado, de 300 mg kg⁻¹ de lodo seco. En los lodos analizados, la concentración más alta de este metal se encontró en el lodo digerido del mes de febrero, siendo ésta de 20,19 mg kg⁻¹ de lodo seco.

La concentración máxima de plomo permitida en la nueva Directiva será de 750 mg kg⁻¹ de lodo seco. En los lodos analizados, la concentración más alta de este metal se encontró en los lodos primarios muestreados en febrero, siendo ésta de 60,32 mg kg⁻¹ de lodo seco.

La concentración máxima de cinc permitida en la nueva Directiva será de 2500 mg kg⁻¹ de lodo seco. En los lodos analizados, la concentración de este metal no superó en ningún caso los 600 mg kg⁻¹ de lodo seco.

Figura 3.58. Concentración de Aluminio (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera

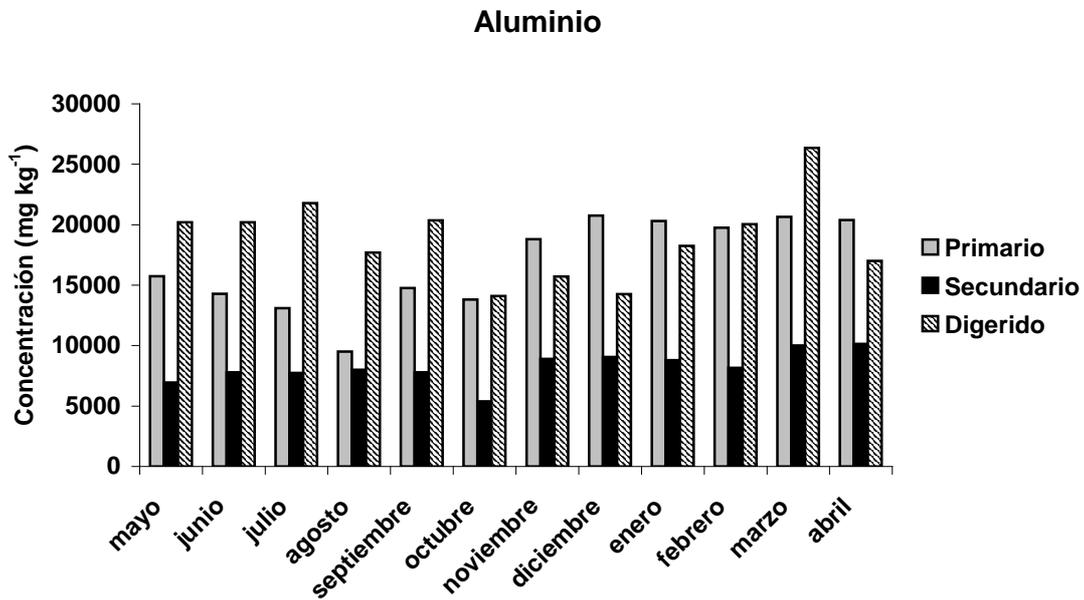


Figura 3.59. Concentración de Hierro (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera

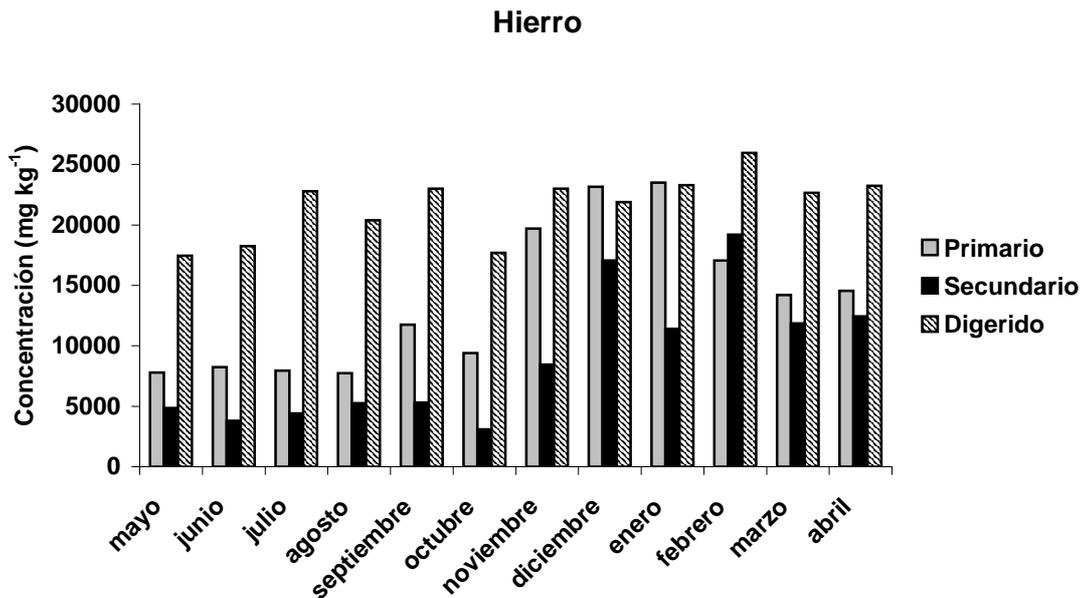


Figura 3.60. Concentración de Titanio (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera

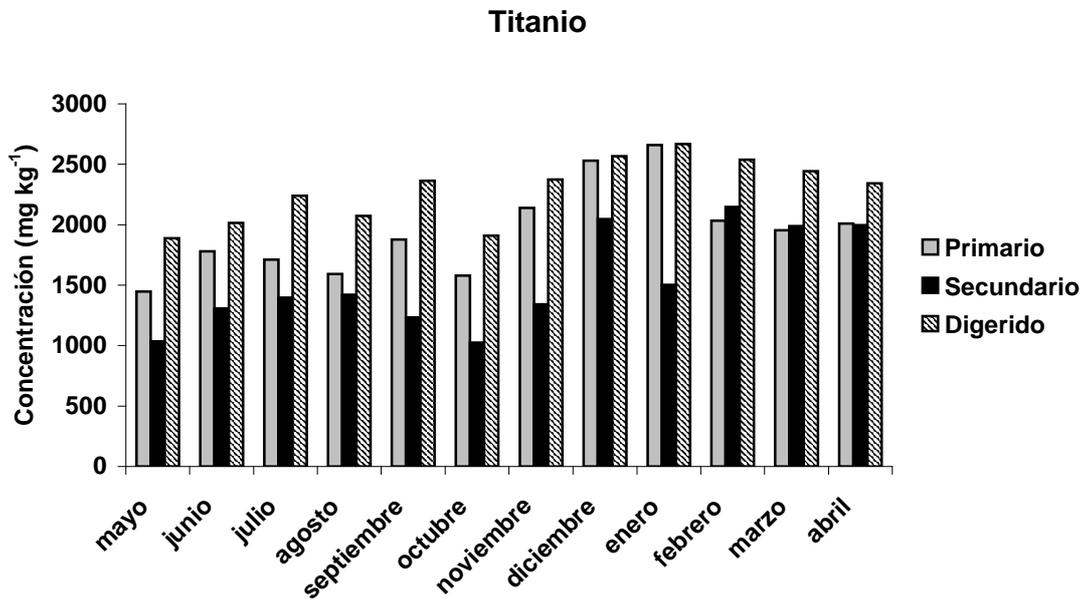


Figura 3.61. Concentración de Cinc (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera

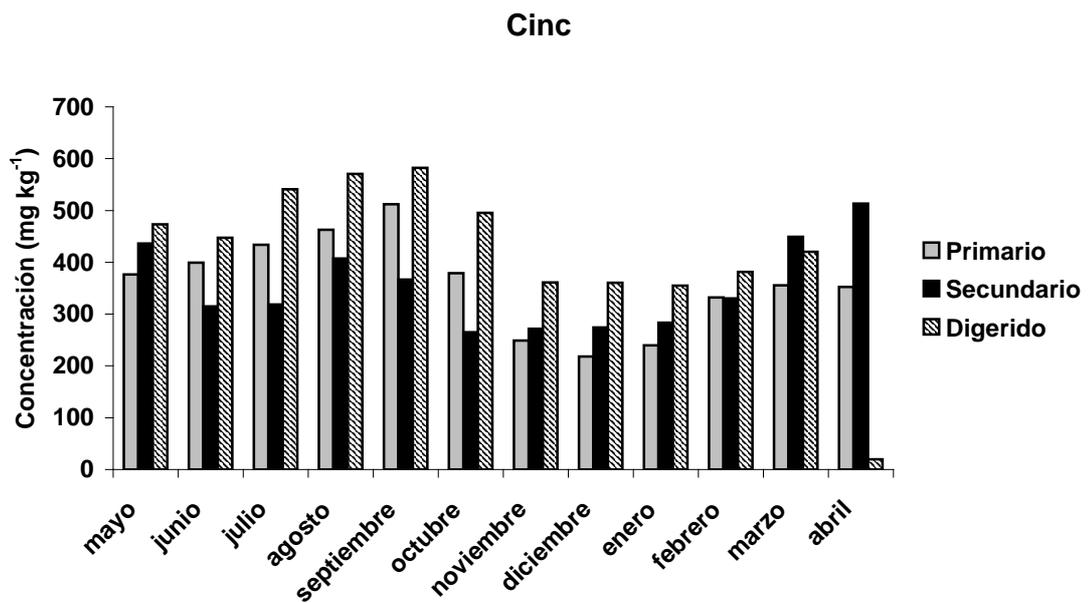


Figura 3.62. Concentración de Cobre (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera

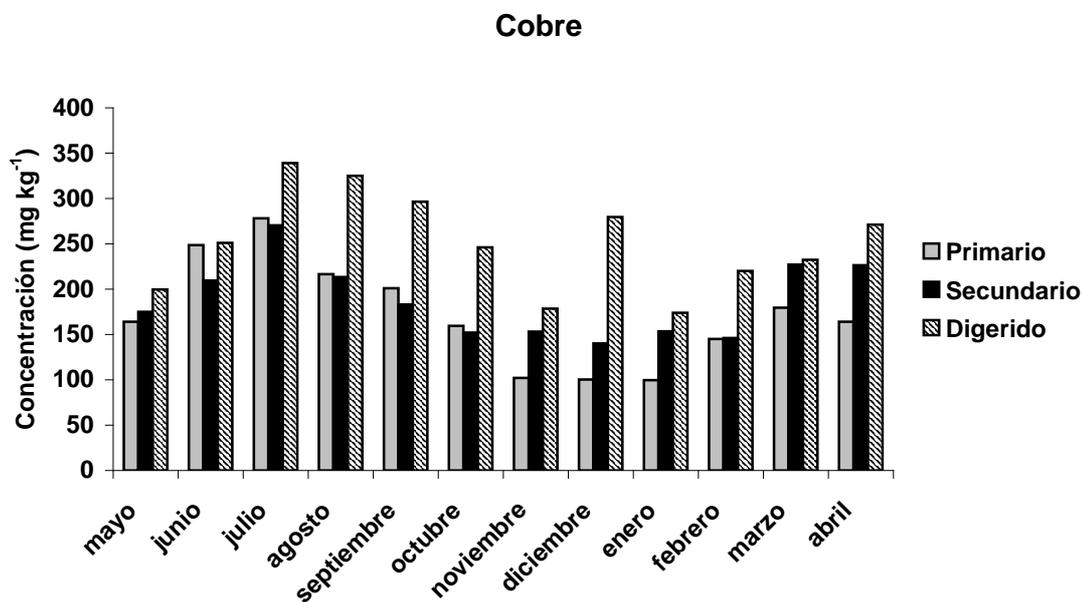


Figura 3.63. Concentración de Manganeso (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera

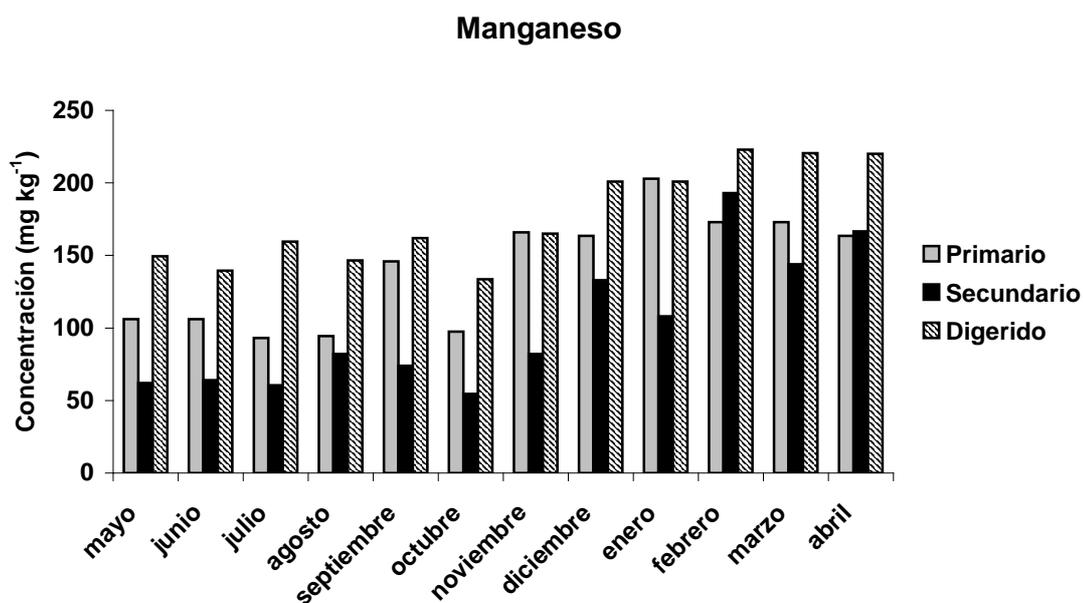


Figura 3.64. Concentración de Plomo (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera

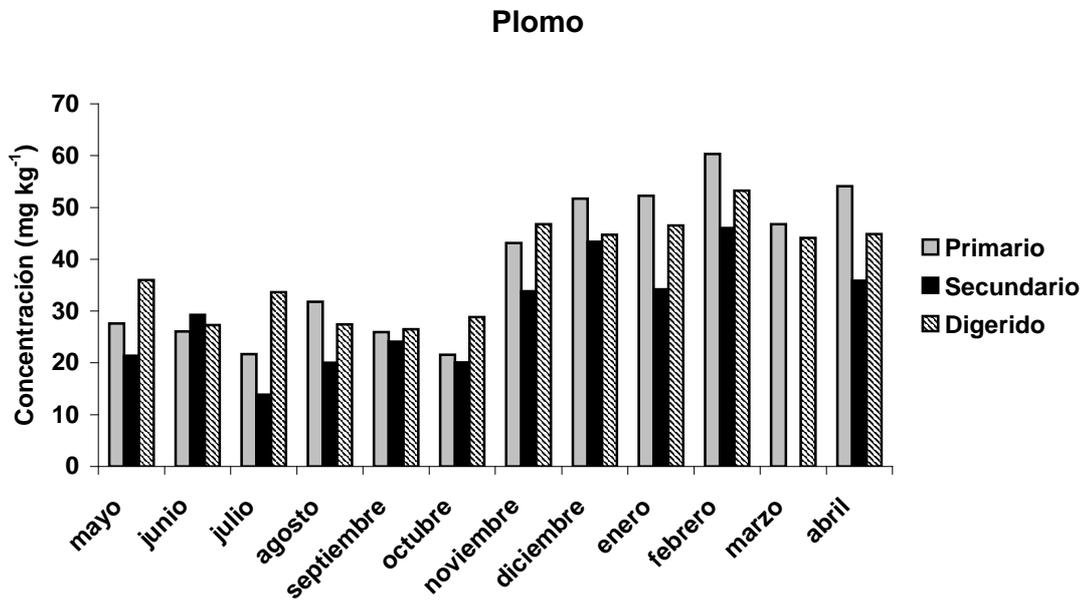


Figura 3.65. Concentración de Cromo (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera

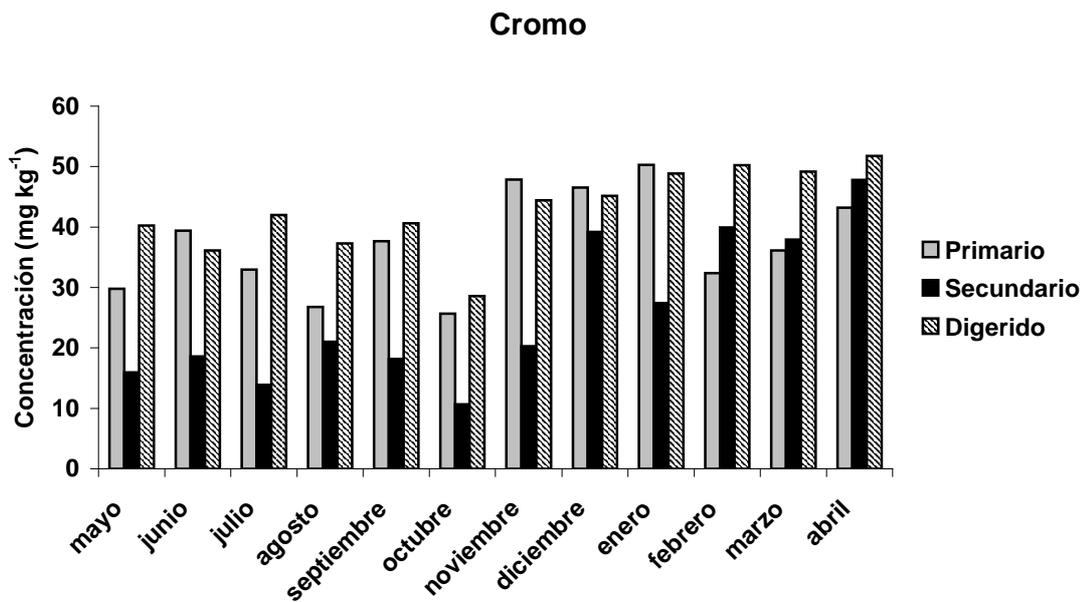


Figura 3.66. Concentración de Molibdeno (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera

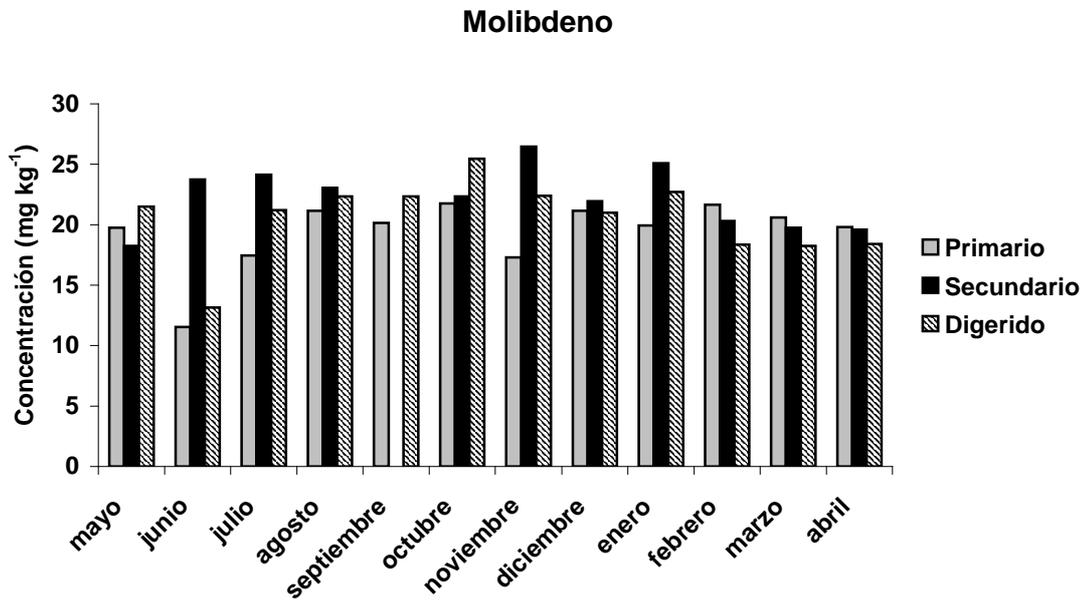


Figura 3.67. Concentración de Níquel (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera

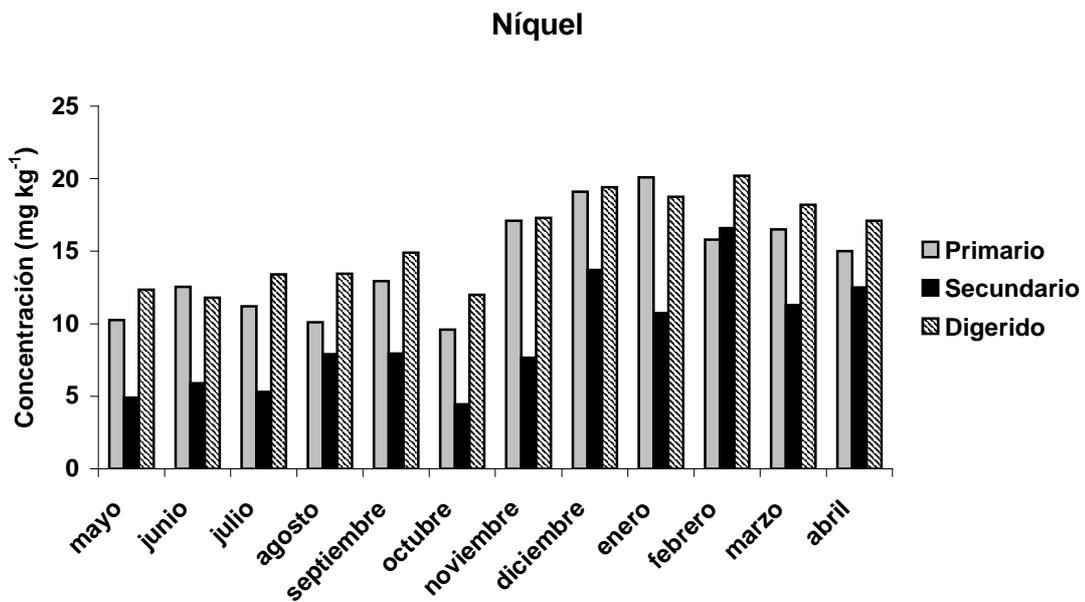


Figura 3.68. Concentración de Cadmio (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera

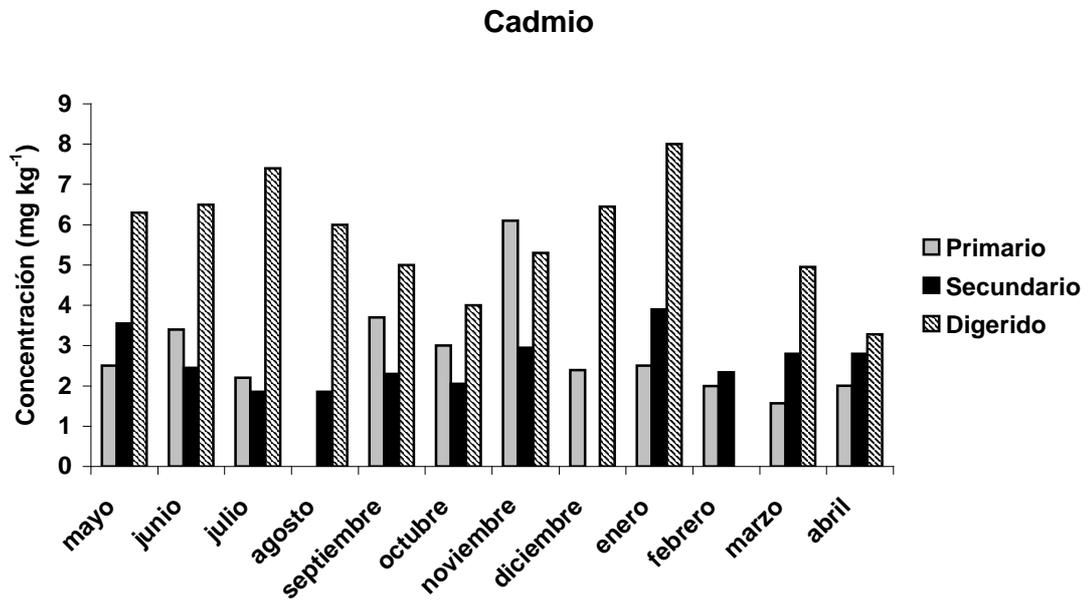


Figura 3.69. Concentración de Cobalto (mg kg^{-1}) de lodos primarios, secundarios y digeridos de la EDAR de Jerez de la Frontera

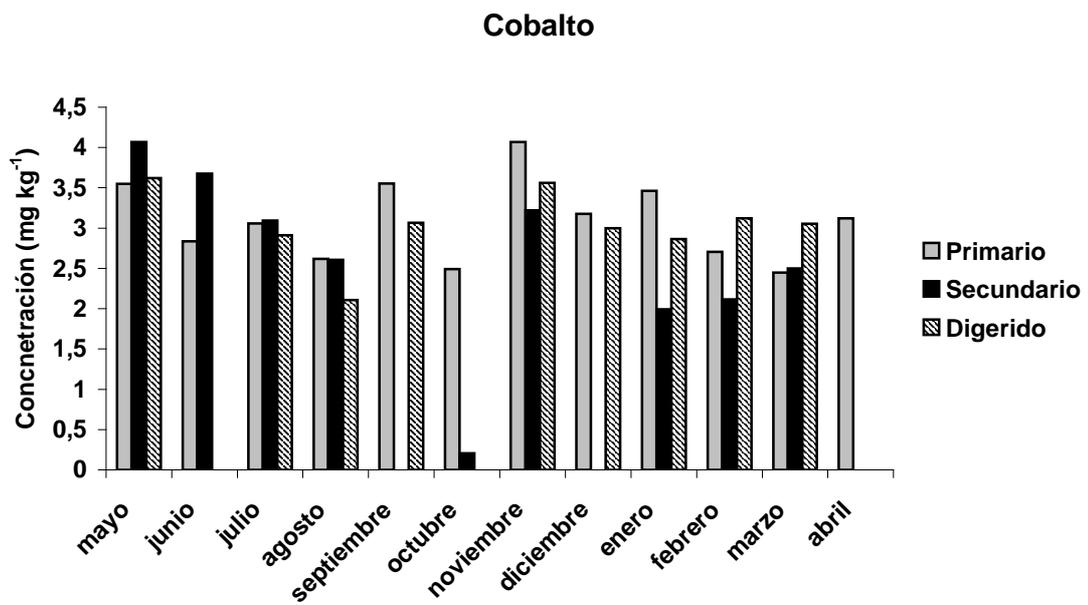


Tabla 3.20. Concentración (mg kg⁻¹) de Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn, Al, Fe y Ti en lodos de la EDAR de Jerez de la Frontera durante los 12 meses muestreados

	Tipo de lodo	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Ti
Mayo	primario	2,513	3,551	29,82	164,1	n.d.	106,2	19,75	10,25	27,65	376,4	15750	7809	1447
	secundario	3,556	4,067	15,96	175,0	n.d.	62,35	18,24	4,946	21,47	436,0	6952	4856	1036
	ligerido	6,312	3,621	40,24	199,9	n.d.	149,9	21,46	12,33	36,01	473,4	20201	17452	1888
Junio	primario	3,407	2,834	39,47	248,5	n.d.	106,3	11,55	12,67	26,08	399,5	14303	8254	1782
	secundario	2,438	3,677	18,61	209,5	n.d.	64,10	23,75	5,917	29,34	315,0	7801	3810	1307
	ligerido	6,498	< LOQ	36,15	251,2	n.d.	139,5	13,15	11,82	27,30	447,5	20206	18253	2016
Julio	primario	2,226	3,060	32,95	278,1	n.d.	93,35	17,44	11,22	21,71	434,1	13100	1953	1711
	secundario	1,853	3,092	13,94	270,5	n.d.	60,51	24,14	5,318	13,86	318,3	7755	4398	1397
	ligerido	7,412	2,912	42,00	339,0	n.d.	159,5	21,29	13,41	33,66	541,8	21802	22798	2239
Agosto	primario	< LOQ	2,618	26,83	216,5	n.d.	94,54	21,16	10,11	31,86	463,3	9517	7753	1594
	secundario	1,854	2,607	21,00	213,5	n.d.	82,24	23,07	7,913	20,05	407,9	8000	5248	1423
	ligerido	6,178	2,106	37,40	325,2	n.d.	146,6	22,35	13,43	27,47	570,3	17722	20405	2074

	Tipo de lodo	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Ti
Septiembre	Primario	3,711	3,555	37,65	201,1	n.d.	146,1	20,14	12,96	25,95	512,1	14756	11752	1877
	Secundario	2,301	< LOQ	18,14	183,1	n.d.	74,00	< LOQ	7,951	24,11	366,7	7810	5300	1232
	Ligerido	5,001	3,067	40,61	296,5	n.d.	162,4	22,35	14,91	26,61	582,3	20356	23001	2364
Octubre	Primario	3,000	2,494	25,66	159,5	n.d.	97,51	21,74	9,601	21,56	379,8	13811	9421	1581
	Secundario	2,055	0,207	10,63	152,7	n.d.	54,32	22,34	4,452	20,11	264,8	5403	3126	1027
	Ligerido	4,009	< LOQ	28,62	246,0	n.d.	133,5	25,44	12,00	28,87	495,7	14116	17709	1909
Noviembre	Primario	6,129	4,068	47,82	103,6	n.d.	166,7	17,31	17,12	43,17	249,1	18809	19703	2139
	Secundario	2,951	3,219	20,35	153,3	n.d.	82,20	26,44	7,632	33,81	271,9	8903	8452	1341
	Ligerido	5,300	3,562	44,41	178,5	n.d.	165,0	22,40	17,33	46,87	362,0	15703	23071	2373
Diciembre	Primario	2,391	3,177	46,55	100,5	n.d.	163,4	21,10	19,12	51,71	218,1	20753	23150	2531
	Secundario	< LOQ	< LOQ	39,29	140,1	n.d.	133,3	21,94	13,78	43,48	274,6	9046	17053	2047
	Ligerido	6,452	2,999	45,15	279,6	n.d.	201,1	21,01	19,47	44,76	360,6	14252	21900	2566
Enero	Primario	2,501	3,462	50,31	99,31	n.d.	203,1	19,94	20,01	52,25	240,0	20311	23503	2661
	Secundario	3,907	1,993	27,40	153,4	n.d.	108,1	25,12	10,75	34,22	283,4	8807	11401	1503
	Ligerido	7,989	2,863	48,85	174,7	n.d.	201,1	22,70	18,74	46,56	355,1	18250	23309	2668

	Tipo de lodo	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Ti
Febrero	primario	1,999	2,706	32,40	145,0	n.d.	173,1	21,64	15,81	60,32	332,2	19753	17050	2034
	secundario	2,337	2,116	39,95	146,2	n.d.	193,3	20,31	16,60	46,10	330,1	8156	19219	2146
	ligerido	< LOQ	3,123	50,24	220,1	n.d.	220,0	18,35	20,19	53,25	381,6	20047	25950	2539
Marzo	primario	1,571	2,447	36,18	179,5	n.d.	173,1	20,60	16,50	46,71	355,5	20654	14200	1954
	secundario	2,810	2,501	37,90	227,0	n.d.	144,6	19,76	11,34	< LOQ	449,4	10003	11848	1989
	ligerido	4,951	3,054	49,15	232,5	n.d.	220,5	18,25	18,20	44,14	420,9	26350	22652	2444
Abril	primario	2,001	3,121	43,21	164,3	n.d.	163,5	19,82	15,00	54,12	352,5	20409	14552	2010
	secundario	2,801	< LOQ	47,82	226,5	n.d.	166,5	19,61	12,51	35,86	513,1	10152	12451	1997
	ligerido	3,278	< LOQ	51,76	271,1	n.d.	221,0	18,40	17,11	44,85	19,50	17006	23253	2342

4.3. Análisis estadístico

En este caso hemos considerado las muestras de lodos como casos y todos los parámetros determinados en ellas como variables con el fin de encontrar una posible estructura interna de nuestra base de datos mediante un método estadístico multivariante.

Primero se comenzará con un análisis de correlación que establezca las asociaciones entre variables, a continuación se tratarán todos los datos mediante un análisis factorial, y por último, se establecerán las relaciones entre casos (muestras de lodos) mediante la aplicación de un análisis clúster.

4.3.1. Análisis de correlación

Se definieron cuatro matrices de correlación, una para todas las muestras analizadas que relaciona los parámetros analizados en ellas, y las otras tres corresponden cada una a un tipo de lodo (primario, secundario o digerido) y relacionan los parámetros analizados en éste.

Las *Tablas 3.21-3.24* recogen las matrices de correlación para cada uno de los casos comentados anteriormente, presentándose en rojo las correlaciones más significativas.

A la vista de los coeficientes obtenidos en las matrices de correlación se pueden realizar las siguientes consideraciones:

- Para todas las matrices se encontraron, como era de esperar, coeficientes de correlación en torno a 0,90 entre los homólogos de LAS y entre éstos y los LAS totales.
- Se encontraron en todos los lodos correlaciones positivas entre los metales cromo, manganeso, níquel, hierro y titanio.
- Los coeficientes negativos entre sólidos volátiles y sólidos fijos, es decir, entre materia orgánica y mineral, se explican ya que un valor se calcula a partir del otro restándole 100.

En cuanto a los lodos primarios:

- Se observan correlaciones negativas entre los cuatro homólogos de LAS y LAS totales y los metales Cr, Mn, Ni, Pb, Al, Fe, Ti y los sólidos fijos y positivas con Cu, Zn, sólidos volátiles y humedad.
- Los metales Cr, Mn, Ni, Pb, Al, Fe y Ti se correlacionan negativamente con los sólidos volátiles y con la humedad y positivamente con los sólidos fijos. Los metales cobre y cinc se correlacionan con estos parámetros de forma inversa a los anteriores.
- Los metales Pb, Al, Zn y Cu están relacionados entre sí con coeficientes de correlación en torno a 0,7 y con los metales Cr, Mn, Ni, Fe y Ti. Los metales Pb y Al presentan entre sí y con el grupo descrito correlaciones positivas y con Zn y Cu negativas. Zn y Cu presentan el efecto contrario.
- Los metales Cd y Co se relacionan entre ellos con correlaciones positivas.

En cuanto a los lodos secundarios:

- El metal aluminio muestra una correlación positiva con el grupo de metales Cr, Mn, Ni, Fe y Ti.
- Existe una correlación negativa entre los metales plomo y cobre.

En cuanto a lodos digeridos:

- Los metales Cr, Mn, Ni, Pb, Fe y Ti se correlacionan positivamente entre ellos y con los sólidos fijos.
- El Zn presenta correlaciones negativas con Cr, Mn y Pb.

En cuanto al conjunto de todos los lodos:

- LAS homólogos y totales se correlacionan positivamente con el aluminio y con los sólidos fijos, y negativamente con los sólidos volátiles.
- Los metales Cd, Cr, Cu Mn, Ni, Pb, Al, Fe y Ti se correlacionan negativamente con la humedad y con los sólidos volátiles.
- El Pb y el Al se correlacionan positivamente entre ellos y con el grupo de metales Cr, Mn, Ni, Fe, y Ti.
- El metal cobre se correlaciona positivamente con Cd y Zn y negativamente con plomo. El Cd se correlaciona además positivamente con Al, Fe y Ti.

La complejidad de las matrices de correlación obtenidas para las relaciones entre los parámetros analizados hace difícil un análisis detallado de las mismas. Así, las interpretaciones de estas relaciones se realizarán sobre los mapas de distribución de variables obtenidos mediante el análisis factorial.

4.3.2. Análisis factorial

Una vez analizado el problema de forma individual para cada tipo de lodo y colectivamente mediante la definición de las matrices de correlación correspondientes, se aplicó un análisis factorial al conjunto de todos los datos obtenidos.

Con ello se pretende definir una serie de variables, denominadas por algunos autores variables latentes, que en número más pequeño que las variables originales, podrían explicar la varianza de todos los datos determinados para los lodos analizados. Además, simultáneamente se reduce la dimensionalidad del problema.

Así, mediante la extracción de los autovalores de la matriz de correlación podemos conocer el número de factores significativos, el porcentaje de varianza explicado para cada uno de ellos y la participación de las variables originales en las definidas ahora.

Se realizó un análisis factorial para cada tipo de lodo (primario, secundario o digerido) y otro para el conjunto total de muestras analizadas, de igual manera que en el caso del análisis de correlación.

En las *Tablas 3.25-3.28* se muestran los autovalores obtenidos y los factores más significativos y en las *Figuras 3.70-3.73*, los mapas de posición de variables definidos por la representación gráfica de los factores. En todos los análisis factoriales se han obtenido tres autovalores significativos que explican entre el 74 y el 88 % de la varianza de los datos tratados. En todos ellos queda de manifiesto la presencia de un primer factor que explica entre un 72 y un 34 % de la varianza y un segundo factor que explica en torno a un 11-29 % de la varianza. Los demás factores explican varianzas menores al 11%.

En resumen, se ha reducido el conjunto de datos obtenidos a dos grandes factores:

Lodos primarios:

- El primero de los factores relaciona los LAS homólogos y los LAS totales entre ellos y entre sólidos volátiles, humedad, cobre y cinc con comportamientos comunes y a su vez contrarios a cromo, manganeso, níquel, plomo, aluminio, hierro, titanio y sólidos fijos.
- El segundo factor revela un comportamiento común entre los metales cadmio y cobalto y contrario al comportamiento del molibdeno.

En lodos secundarios:

- El primer factor revela un comportamiento antagónico entre Cr, Mn, Ni, Al, Fe y Ti y los sólidos volátiles.
- El segundo de los factores revela un comportamiento común de los LAS homólogos entre ellos y con los LAS totales.

En lodos digeridos:

- El primer factor relaciona los metales Cr, Mn, Ni, Pb, Fe, Ti y los sólidos fijos entre ellos y con un comportamiento contrario al de los sólidos volátiles.

- El segundo factor revela el comportamiento común de los LAS homólogos y los totales.

Conjunto de todos los lodos:

- El primero de los factores revela un comportamiento común a los metales Cr, Mn, Ni, Al, Fe y Ti y a los sólidos fijos, que es contrario al de sólidos volátiles y humedad.
- El segundo factor revela el comportamiento común entre los LAS homólogos y entre éstos y los LAS totales.

En los mapas de distribución de las variables se observan las agrupaciones mencionadas anteriormente. Se observa que en todos los casos se aprecia un grupo que engloba a los LAS homólogos y los LAS totales y otro que engloba a los metales níquel, hierro y titanio.

4.3.3. Análisis clúster

El análisis clúster permite clasificar el conjunto de variables analizadas en base a una medida de similitud entre cada una de éstas. Así, aplicado este análisis en forma de árbol se obtuvieron los diagramas de las *Figuras 3.74-3.77*.

Al igual que en análisis factorial, a la vista de los resultados se puede deducir:

- Los homólogos C-10, C-11, C12 y C13, así como los LAS totales forman para todos los tipos de lodos y para el conjunto de todos ellos un grupo muy bien definido.
- Otro grupo bien definido es el formado por los metales titanio, níquel, manganeso, hierro y cromo.

Tabla 3.21. Matriz de correlación para los parámetros analizados en los lodos primarios

	C10	C-11	C12	C13	LAS	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Ti	SV	SF	HUM
10	1,00	0,96*	0,94*	0,93*	0,95*	-0,22	-0,21	-0,78*	0,72*	-0,82*	-0,15	-0,88*	-0,76*	0,75*	-0,67*	-0,91*	-0,91*	0,8*	-0,8*	0,76*
C11	0,96*	1,00	0,99*	0,98*	0,99*	-0,26	-0,38	-0,87*	0,77*	-0,87*	-0,15	-0,94*	-0,80*	0,79*	-0,75*	-0,97*	-0,96*	0,9*	-0,9*	0,77*
C12	0,94*	0,99*	1,00	1,00*	1,00*	-0,31	-0,39	-0,85*	0,84*	-0,88*	-0,16	-0,94*	-0,81*	0,85*	-0,81*	-0,98*	-0,94*	0,9*	-0,9*	0,78*
C13	0,93*	0,98*	1,00*	1,00	1,00*	-0,33	-0,39	-0,84*	0,85*	-0,88*	-0,15	-0,94*	-0,80*	0,86*	-0,80*	-0,98*	-0,93*	0,8*	-0,8*	0,78*
LAS	0,95*	0,99*	1,00*	1,00*	1,00	-0,30	-0,38	-0,86*	0,82*	-0,88*	-0,15	-0,95*	-0,81*	0,84*	-0,79*	-0,98*	-0,94*	0,9*	-0,9*	0,78*
Cd	-0,22	-0,26	-0,31	-0,33	-0,30	1,00	0,69*	0,47	-0,31	0,19	-0,42	0,22	-0,11	-0,29	0,22	0,27	0,19	-0,4	0,4	-0,27
Co	-0,21	-0,38	-0,39	-0,39	-0,38	0,69*	1,00	0,59*	-0,39	0,29	-0,19	0,31	0,05	-0,30	0,23	0,37	0,32	-0,5	0,5	-0,20
Cr	-0,78*	-0,87*	-0,85*	-0,84*	-0,86*	0,47	0,59	1,00	-0,54	0,74*	-0,25	0,86*	0,56	-0,68*	0,69*	0,81*	0,87*	-0,8*	0,8*	-0,62*
Cu	0,72*	0,77*	0,84*	0,85*	0,82*	-0,31	-0,39	-0,54	1,00	-0,72*	-0,45	-0,70*	-0,67*	0,83*	-0,71*	-0,84*	-0,67*	0,7*	-0,7*	0,58*
Mn	-0,82*	-0,87*	-0,88*	-0,88*	-0,88*	0,19	0,29	0,74*	-0,72*	1,00	0,26	0,93*	0,86*	-0,65*	0,89*	0,89*	0,85*	-0,7*	0,7*	-0,73*
Mo	-0,15	-0,15	-0,16	-0,15	-0,15	-0,42	-0,19	-0,25	-0,45	0,26	1,00	0,10	0,34	-0,09	0,19	0,26	0,11	-0,2	0,2	0,01
Ni	-0,88*	-0,94*	-0,94*	-0,94*	-0,95*	0,22	0,31	0,86*	-0,70*	0,93*	0,10	1,00	0,82*	-0,80*	0,86*	0,96*	0,96*	-0,8*	0,8*	-0,76*
Pb	-0,76*	-0,80*	-0,81*	-0,80*	-0,81*	-0,11	0,05	0,56	-0,67*	0,86*	0,34	0,82*	1,00	-0,69*	0,84*	0,80*	0,73*	-0,6*	0,6*	-0,85*
Zn	0,75*	0,79*	0,85*	0,86*	0,84*	-0,29	-0,30	-0,68*	0,83*	-0,65*	-0,09	-0,80*	-0,69*	1,00	-0,76*	-0,85*	-0,76*	0,6*	-0,6*	0,70*
Al	-0,67*	-0,75*	-0,81*	-0,80*	-0,79*	0,22	0,23	0,69*	-0,71*	0,89*	0,19	0,86*	0,84*	-0,76*	1,00	0,81*	0,74*	-0,7*	0,7*	-0,73*
Fe	-0,91*	-0,97*	-0,98*	-0,98*	-0,98*	0,27	0,37	0,81*	-0,84*	0,89*	0,26	0,96*	0,80*	-0,85*	0,81*	1,00	0,96*	-0,8*	0,8*	-0,73*
Ti	-0,91*	-0,96*	-0,94*	-0,93*	-0,94*	0,19	0,32	0,87*	-0,67*	0,85*	0,11	0,96*	0,73*	-0,76*	0,74*	0,96*	1,00	-0,8*	0,8*	-0,63*
SV	0,79*	0,87*	0,86*	0,84*	0,86*	-0,35	-0,48	-0,81*	0,71*	-0,75*	-0,21	-0,82*	-0,57	0,63*	-0,66*	-0,85*	-0,81*	1,0	-1,0*	0,56
SF	-0,79*	-0,87*	-0,86*	-0,84*	-0,86*	0,35	0,48	0,81*	-0,71*	0,75*	0,21	0,82*	0,57	-0,63*	0,66*	0,85*	0,81*	-1,0*	1,0	-0,56
HUM	0,76*	0,77*	0,78*	0,78*	0,78*	-0,27	-0,20	-0,62*	0,58*	-0,73*	0,01	-0,76*	-0,85*	0,70*	-0,73*	-0,73*	-0,63*	0,6	-0,6	1,00

Tabla 3.22. Matriz de correlación para los parámetros analizados en los lodos secundarios

	C10	C-11	C12	C13	LAS	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Ti	SV	SF	HUM
10	1,00	0,90*	0,86*	0,89*	0,94*	0,26	0,32	0,18	0,40	0,27	-0,08	0,08	-0,06	0,49	-0,02	0,08	0,18	0,5	-0,5	0,40
C11	0,90*	1,00	0,86*	0,85*	0,95*	0,34	0,32	0,22	0,14	0,25	-0,13	0,09	0,13	0,54	0,00	0,10	0,10	0,4	-0,4	0,31
C12	0,86*	0,86*	1,00	0,87*	0,95*	0,15	0,29	0,00	0,09	0,15	-0,26	0,05	0,13	0,34	-0,29	0,04	0,00	0,6	-0,6	0,39
C13	0,89*	0,85*	0,87*	1,00	0,95*	0,11	0,25	0,22	0,20	0,30	0,03	0,17	0,23	0,37	-0,05	0,21	0,21	0,3	-0,3	0,22
LAS	0,94*	0,95*	0,95*	0,95*	1,00	0,22	0,31	0,17	0,18	0,25	-0,12	0,11	0,14	0,45	-0,10	0,12	0,12	0,4	-0,4	0,34
Cd	0,26	0,34	0,15	0,11	0,22	1,00	0,44	-0,12	0,04	-0,07	0,02	-0,19	-0,18	0,29	0,05	-0,21	-0,30	0,3	-0,3	0,40
Co	0,32	0,32	0,29	0,25	0,31	0,44	1,00	-0,37	0,26	-0,32	0,43	-0,37	-0,28	0,01	-0,09	-0,31	-0,30	0,3	-0,3	0,56
Cr	0,18	0,22	0,00	0,22	0,17	-0,12	-0,37	1,00	-0,06	0,95*	0,04	0,91*	0,39	0,41	0,80*	0,88*	0,94*	-0,5	0,5	-0,26
Cu	0,40	0,14	0,09	0,20	0,18	0,04	0,26	-0,06	1,00	-0,15	0,00	-0,29	-0,62*	0,53	0,22	-0,38	0,00	0,4	-0,4	-0,01
Mn	0,27	0,25	0,15	0,30	0,25	-0,07	-0,32	0,95*	-0,15	1,00	0,03	0,96*	0,42	0,32	0,67*	0,92*	0,94*	-0,4	0,4	-0,08
Mo	-0,08	-0,13	-0,26	0,03	-0,12	0,02	0,43	0,04	0,00	0,03	1,00	-0,01	0,11	-0,30	0,08	0,11	0,11	-0,4	0,4	0,29
Ni	0,08	0,09	0,05	0,17	0,11	-0,19	-0,37	0,91*	-0,29	0,96*	-0,01	1,00	0,54	0,13	0,65*	0,97*	0,93*	-0,5	0,5	-0,19
Pb	-0,06	0,13	0,13	0,23	0,14	-0,18	-0,28	0,39	-0,62*	0,42	0,11	0,54	1,00	-0,33	0,13	0,57	0,34	-0,5	0,5	-0,38
Zn	0,49	0,54	0,34	0,37	0,45	0,29	0,01	0,41	0,53	0,32	-0,30	0,13	-0,33	1,00	0,41	0,02	0,24	0,2	-0,2	0,02
Al	-0,02	0,00	-0,29	-0,05	-0,10	0,05	-0,09	0,80*	0,22	0,67*	0,08	0,65*	0,13	0,41	1,00	0,61*	0,75*	-0,6	0,6	-0,43
Fe	0,08	0,10	0,04	0,21	0,12	-0,21	-0,31	0,88*	-0,38	0,92*	0,11	0,97*	0,57	0,02	0,61*	1,00	0,91*	-0,6	0,6	-0,16
Ti	0,18	0,10	0,00	0,21	0,12	-0,30	-0,30	0,94*	0,00	0,94*	0,11	0,93*	0,34	0,24	0,75*	0,91*	1,00	-0,5	0,5	-0,20
SV	0,51	0,37	0,59	0,26	0,43	0,29	0,33	-0,55	0,37	-0,40	-0,43	-0,50	-0,50	0,20	-0,56	-0,59	-0,50	1,0	-1,0*	0,53
SF	-0,51	-0,37	-0,59	-0,26	-0,43	-0,29	-0,33	0,55	-0,37	0,40	0,43	0,50	0,50	-0,20	0,56	0,59	0,50	-1,0*	1,0	-0,53
HUM	0,40	0,31	0,39	0,22	0,34	0,40	0,56	-0,26	-0,01	-0,08	0,29	-0,19	-0,38	0,02	-0,43	-0,16	-0,20	0,5	-0,5	1,00

Tabla 3.23. Matriz de correlación para los parámetros analizados en los lodos digeridos

	C10	C11	C12	C13	LAS	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Ti	SV	SF	HUM
10	1,00	0,88*	0,82*	0,72*	0,83*	-0,48	-0,30	0,11	-0,54	0,34	-0,15	0,20	0,43	-0,45	-0,03	-0,14	-0,05	-0,4	0,4	0,28
C11	0,88*	1,00	0,99*	0,95*	0,99*	-0,46	-0,46	-0,10	-0,16	0,17	-0,30	-0,08	0,12	-0,23	0,16	-0,29	-0,30	-0,3	0,3	0,11
C12	0,82*	0,99*	1,00	0,98*	1,00*	-0,44	-0,52	-0,18	-0,07	0,08	-0,30	-0,17	0,03	-0,18	0,15	-0,34	-0,39	-0,2	0,2	0,11
C13	0,72*	0,95*	0,98*	1,00	0,98*	-0,39	-0,57	-0,28	0,06	-0,04	-0,31	-0,29	-0,09	-0,12	0,13	-0,41	-0,49	0,0	0,0	0,12
LAS	0,83*	0,99*	1,00*	0,98*	1,00	-0,44	-0,51	-0,17	-0,08	0,09	-0,30	-0,16	0,04	-0,20	0,14	-0,34	-0,37	-0,2	0,2	0,12
Cd	-0,48	-0,46	-0,44	-0,39	-0,44	1,00	0,14	-0,24	0,11	-0,41	0,15	-0,34	-0,37	0,30	0,02	-0,38	-0,11	0,3	-0,3	0,40
Co	-0,30	-0,46	-0,52	-0,57	-0,51	0,14	1,00	0,38	-0,22	0,23	0,28	0,42	0,38	0,32	0,30	0,41	0,43	-0,3	0,3	-0,11
Cr	0,11	-0,10	-0,18	-0,28	-0,17	-0,24	0,38	1,00	-0,26	0,92*	-0,30	0,84*	0,83*	-0,64*	0,30	0,80*	0,80*	-0,8*	0,8*	-0,50
Cu	-0,54	-0,16	-0,07	0,06	-0,08	0,11	-0,22	-0,26	1,00	-0,23	-0,01	-0,34	-0,56	0,30	0,06	-0,02	-0,20	0,4	-0,4	-0,46
Mn	0,34	0,17	0,08	-0,04	0,09	-0,41	0,23	0,92*	-0,23	1,00	-0,26	0,90*	0,84*	-0,65*	0,23	0,77*	0,81*	-0,9*	0,9*	-0,50
Mo	-0,15	-0,30	-0,30	-0,31	-0,30	0,15	0,28	-0,30	-0,01	-0,26	1,00	-0,06	-0,11	0,29	-0,46	-0,07	-0,05	0,2	-0,2	0,30
Ni	0,20	-0,08	-0,17	-0,29	-0,16	-0,34	0,42	0,84*	-0,34	0,90*	-0,06	1,00	0,89*	-0,50	0,00	0,82*	0,93*	-0,9*	0,9*	-0,39
Pb	0,43	0,12	0,03	-0,09	0,04	-0,37	0,38	0,83*	-0,56	0,84*	-0,11	0,89*	1,00	-0,64*	-0,01	0,67*	0,73*	-0,8*	0,8*	-0,24
Zn	-0,45	-0,23	-0,18	-0,12	-0,20	0,30	0,32	-0,64*	0,30	-0,65*	0,29	-0,50	-0,64*	1,00	0,24	-0,34	-0,37	0,5	-0,5	0,08
Al	-0,03	0,16	0,15	0,13	0,14	0,02	0,30	0,30	0,06	0,23	-0,46	0,00	-0,01	0,24	1,00	0,19	0,07	-0,3	0,3	-0,39
Fe	-0,14	-0,29	-0,34	-0,41	-0,34	-0,38	0,41	0,80*	-0,02	0,77*	-0,07	0,82*	0,67*	-0,34	0,19	1,00	0,87*	-0,6*	0,6*	-0,76*
Ti	-0,05	-0,30	-0,39	-0,49	-0,37	-0,11	0,43	0,80*	-0,20	0,81*	-0,05	0,93*	0,73*	-0,37	0,07	0,87*	1,00	-0,8*	0,8*	-0,48
SV	-0,45	-0,27	-0,17	-0,04	-0,18	0,34	-0,32	-0,81*	0,42	-0,92*	0,24	-0,87*	-0,83*	0,46	-0,33	-0,64*	-0,76*	1,0	-1,0*	0,33
SF	0,45	0,27	0,17	0,04	0,18	-0,34	0,32	0,81*	-0,42	0,92*	-0,24	0,87*	0,83*	-0,46	0,33	0,64*	0,76*	-1,0*	1,0	-0,33
HUM	0,28	0,11	0,11	0,12	0,12	0,40	-0,11	-0,50	-0,46	-0,50	0,30	-0,39	-0,24	0,08	-0,39	-0,76*	-0,48	0,3	-0,3	1,00

Tabla 3.24. Matriz de correlación para los parámetros analizados en los lodos de la EDAR de Jerez de la Frontera

	C10	C11	C12	C13	LAS	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Ti	SV	SF	HUM
10	1,00	0,97*	0,94*	0,92*	0,95*	-0,11	0,20	0,19	0,01	0,14	-0,13	0,21	0,13	0,07	0,38*	0,00	0,09	-0,4*	0,4*	-0,11
C11	0,97*	1,00	0,99*	0,98*	0,99*	-0,03	0,16	0,23	0,13	0,18	-0,13	0,24	0,13	0,16	0,48*	0,09	0,14	-0,4*	0,4*	-0,24
C12	0,94*	0,99*	1,00	0,99*	1,00*	0,03	0,17	0,27	0,19	0,21	-0,12	0,28	0,14	0,19	0,53*	0,15	0,20	-0,5*	0,5*	-0,31
C13	0,92*	0,98*	0,99*	1,00	0,99*	0,09	0,18	0,31	0,23	0,25	-0,11	0,32	0,16	0,22	0,57*	0,21	0,25	-0,5*	0,5*	-0,38
LAS	0,95*	0,99*	1,00*	0,99*	1,00	0,03	0,17	0,27	0,18	0,22	-0,12	0,28	0,15	0,19	0,53*	0,15	0,20	-0,5*	0,5*	-0,31
Cd	-0,11	-0,03	0,03	0,09	0,03	1,00	0,15	0,33	0,33*	0,29	0,03	0,24	0,01	0,29	0,42*	0,44*	0,36*	-0,3*	0,3*	-0,57*
Co	0,20	0,16	0,17	0,18	0,17	0,15	1,00	0,09	-0,14	0,04	0,25	0,14	0,11	0,10	0,26	0,04	0,10	-0,2	0,2	-0,01
Cr	0,19	0,23	0,27	0,31	0,27	0,33	0,09	1,00	0,05	0,92*	-0,06	0,92*	0,62*	-0,05	0,72*	0,86*	0,93*	-0,8*	0,8*	-0,64*
Cu	0,01	0,13	0,19	0,23	0,18	0,33*	-0,14	0,05	1,00	0,03	-0,03	-0,09	-0,38*	0,54*	0,12	0,09	0,09	0,1	-0,1	-0,45*
Mn	0,14	0,18	0,21	0,25	0,22	0,29	0,04	0,92*	0,03	1,00	0,02	0,94*	0,70*	-0,10	0,72*	0,91*	0,93*	-0,8*	0,8*	-0,69*
Mo	-0,13	-0,13	-0,12	-0,11	-0,12	0,03	0,25	-0,06	-0,03	0,02	1,00	-0,01	0,09	-0,02	-0,05	0,10	0,07	-0,1	0,1	0,00
Ni	0,21	0,24	0,28	0,32	0,28	0,24	0,14	0,92*	-0,09	0,94*	-0,01	1,00	0,77*	-0,15	0,73*	0,90*	0,95*	-0,8*	0,8*	-0,65*
Pb	0,13	0,13	0,14	0,16	0,15	0,01	0,11	0,62*	-0,38	0,70*	0,09	0,77*	1,00	-0,39*	0,55*	0,66*	0,63*	-0,7*	0,7*	-0,45*
Zn	0,07	0,16	0,19	0,22	0,19	0,29	0,10	-0,05	0,54	-0,10	-0,02	-0,15	-0,39*	1,00	0,11	-0,04	-0,04	0,1	-0,1	-0,15
Al	0,38*	0,48*	0,53*	0,57*	0,53*	0,42*	0,26	0,72*	0,12	0,72*	-0,05	0,73*	0,55*	0,11	1,00	0,75*	0,73*	-0,8*	0,8*	-0,77*
Fe	0,00	0,09	0,15	0,21	0,15	0,44*	0,04	0,86*	0,09	0,91*	0,10	0,90*	0,66*	-0,04	0,75*	1,00	0,94*	-0,8*	0,8*	-0,82*
Ti	0,09	0,14	0,20	0,25	0,20	0,36*	0,10	0,93*	0,09	0,93*	0,07	0,95*	0,63*	-0,04	0,73*	0,94*	1,00	-0,8*	0,8*	-0,72*
SV	-0,36*	-0,42*	-0,47*	-0,51*	-0,47*	-0,33*	-0,23	-0,80*	0,06	-0,77*	-0,09	-0,84*	-0,66*	0,10	-0,84*	-0,80*	-0,81*	1,0	-1,0*	0,71*
SF	0,36*	0,42*	0,47*	0,51*	0,47*	0,33*	0,23	0,80*	-0,06	0,77*	0,09	0,84*	0,66*	-0,10	0,84*	0,80*	0,81*	-1,0*	1,0	-0,71*
HUM	-0,11	-0,24	-0,31	-0,38	-0,31	-0,57*	-0,01	-0,64*	-0,45*	-0,69*	0,00	-0,65*	-0,45*	-0,15	-0,77*	-0,82*	-0,72*	0,7*	-0,7*	1,00

Tabla 3.25. Análisis de componentes principales para los lodos primarios

LODOS PRIMARIOS				
Valor	Autovalores	Varianza (%)	Autovalores acumulados	Acumulado (%)
1	14,35195	71,75975	14,35195	71,75975
2	2,15762	10,78812	16,50957	82,54787
3	1,11806	5,59029	17,62763	88,13816
4	0,77217	3,86085	18,39980	91,99901
5	0,50134	2,50669	18,90114	94,50571
6	0,37446	1,87229	19,27560	96,37800

LODOS PRIMARIOS						
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6
C10	0,92449*	-0,082104	-0,094759	0,146472	0,202719	-0,169573
C11	0,98185*	-0,005865	-0,023866	0,131732	0,062933	-0,050869
C12	0,99363*	-0,002074	-0,002615	0,002537	0,081742	-0,007078
C13	0,98950*	0,003992	-0,012830	-0,022017	0,105414	0,008229
LAS	0,99183*	-0,004154	-0,015065	0,036992	0,088319	-0,020692
Cd	-0,31678	-0,820850*	-0,107780	0,319444	-0,024540	0,182975
Co	-0,40745	-0,720796*	-0,346116	0,119772	0,223289	-0,135862
Cr	-0,86350*	-0,386339	0,156760	-0,210853	0,077028	-0,119824
Cu	0,82642*	-0,108615	0,371808	-0,330908	0,170653	0,049908
Mn	-0,90924*	0,155393	0,041908	0,014985	0,305116	-0,025660
Mo	-0,16833	0,715432*	-0,651409	0,080660	0,074024	0,056501
Ni	-0,96435*	0,044813	0,140451	-0,105931	0,081822	-0,097413
Pb	-0,82074*	0,438492	0,211466	0,158875	0,185370	0,040500
Zn	0,84569*	-0,015708	-0,066335	-0,288501	0,324978	0,216440
Al	-0,84628*	0,147289	0,123865	0,242013	0,284808	-0,158612
Fe	-0,98215*	0,066007	-0,062346	-0,013052	-0,064938	-0,068032
Ti	-0,93705*	0,026625	0,073229	-0,247684	-0,063157	-0,160569
SV	0,87554*	0,131872	0,280759	0,255462	-0,054794	-0,149143
SF	-0,87554*	-0,131872	-0,280759	-0,255462	0,054794	0,149143
HUM	0,78886*	-0,065986	-0,369736	-0,290032	-0,067853	-0,334515
Expl. Var	14,35195	2,157623	1,118059	0,772171	0,501338	0,374458
Prp. Totl	0,71760	0,107881	0,055903	0,038609	0,025067	0,018723

Tabla 3.26. Análisis de componentes principales para los lodos secundarios

LODOS SECUNDARIOS				
Valor	Autovalores	Varianza (%)	Autovalores acumulados	Acumulado (%)
1	6,913641	34,56821	6,91364	34,56821
2	5,869376	29,34688	12,78302	63,91509
3	2,160660	10,80330	14,94368	74,71839
4	1,871797	9,35898	16,81547	84,07737
5	1,122012	5,61006	17,93749	89,68743
6	0,995743	4,97872	18,93323	94,66615

LODOS SECUNDARIOS						
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6
C10	0,313320	0,916155*	-0,011472	-0,029438	-0,114058	-0,073525
C11	0,248309	0,894532*	0,121872	-0,004601	-0,090094	0,234855
C12	0,389192	0,834983*	0,290757	0,202242	-0,044693	-0,042620
C13	0,149730	0,879391*	0,231285	-0,008352	-0,324490	0,002961
LAS	0,277625	0,922930*	0,192773	0,048219	-0,157979	0,060833
Cd	0,347637	0,226956	-0,105267	-0,393175	0,471660	0,609855
Co	0,513504	0,198962	0,067465	-0,702325	-0,055265	0,041468
Cr	-0,836684*	0,486752	-0,201766	-0,022610	0,077751	-0,005116
Cu	0,338682	0,219001	-0,755586*	-0,131581	-0,388066	-0,207747
Mn	-0,767118*	0,568070	-0,055304	-0,016389	0,237420	-0,118407
Mo	-0,152590	-0,120553	0,247743	-0,856958	-0,272610	-0,172029
Ni	-0,852013*	0,416536	0,054037	0,058134	0,235720	-0,132115
Pb	-0,566162	0,149570	0,658960	0,160792	-0,165303	0,277888
Zn	0,043829	0,593337	-0,663644	0,065559	0,023167	0,225412
Al	-0,715243*	0,223548	-0,528683	-0,236229	-0,025271	0,192892
Fe	-0,862650*	0,391951	0,176709	-0,039167	0,173641	-0,125110
Ti	-0,824411*	0,447841	-0,161256	-0,061254	0,040679	-0,287049
SV	0,849728*	0,283058	-0,096510	0,246842	0,231151	-0,184706
SF	-0,849728*	-0,283058	0,096510	-0,246842	-0,231151	0,184706
HUM	0,513769	0,286318	0,214149	-0,459142	0,482766	-0,346750
Expl. Var	6,913641	5,869376	2,160660	1,871797	1,122012	0,995743
Prp. Totl	0,345682	0,293469	0,108033	0,093590	0,056101	0,049787

Tabla 3.27. Análisis de componentes principales para los lodos digeridos

LODOS DIGERIDOS				
Valor	Autovalores	Varianza (%)	Autovalores acumulados	Acumulado (%)
1	7,931749	39,65874	7,93175	39,65874
2	5,776159	28,88079	13,70791	68,53954
3	2,183738	10,91869	15,89165	79,45823
4	1,506192	7,53096	17,39784	86,98919
5	1,106153	5,53077	18,50399	92,51995
6	0,605930	3,02965	19,10992	95,54960

LODOS DIGERIDOS						
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6
C10	-0,287263	0,873605*	-0,346962	0,064298	-0,075541	-0,012273
C11	-0,057674	0,981054*	0,043773	0,095575	-0,097837	0,077022
C12	0,038410	0,983131*	0,101610	0,059422	-0,090519	0,083906
C13	0,159458	0,953561*	0,170596	0,017360	-0,075632	0,095563
LAS	0,026137	0,985125*	0,083830	0,061164	-0,089724	0,082007
Cd	0,401073	-0,465367	-0,172342	0,315561	0,478095	0,479339
Co	-0,364926	-0,567608	-0,113636	0,575508	-0,289853	-0,084890
Cr	-0,935444*	-0,133833	0,075745	-0,013822	0,212451	-0,012719
Cu	0,361162	-0,185034	0,723377*	-0,313843	-0,139469	0,380245
Mn	-0,966435*	0,108045	0,077972	-0,072186	0,037561	0,145783
Mo	0,229751	-0,345427	-0,487664	-0,054266	-0,645558	0,280617
Ni	-0,949950*	-0,135349	-0,140313	-0,078871	-0,099375	0,084015
Pb	-0,911170*	0,084025	-0,293829	-0,020231	-0,026118	-0,067453
Zn	0,579781	-0,301856	0,233239	0,524974	-0,409416	-0,001800
Al	-0,220077	0,080928	0,604698	0,695125	0,152479	-0,066894
Fe	-0,834220*	-0,348086	0,261941	-0,180037	-0,192247	-0,081526
Ti	-0,870720*	-0,364587	-0,020856	-0,066950	-0,006679	0,176632
SV	0,928622*	-0,191900	0,036741	-0,222750	0,012156	-0,137154
SF	-0,928622*	0,191900	-0,036741	0,222750	-0,012156	0,137154
HUM	0,485839	0,177583	-0,775649*	0,214847	0,186684	0,060633
Expl. Var	7,931749	5,776159	2,183738	1,506192	1,106153	0,605930
Prp. Totl	0,396587	0,288808	0,109187	0,075310	0,055308	0,030296

Tabla 3.28. Análisis de componentes principales para los lodos de la EDAR de Jerez de la Frontera

LODOS DE LA EDAR DE JEREZ DE LA FRONTERA				
Valor	Autovalores	Varianza (%)	Autovalores acumulados	Acumulado (%)
1	9,195867	45,97934	9,19587	45,97934
2	4,297198	21,48599	13,49307	67,46533
3	2,198742	10,99371	15,69181	78,45904
4	1,321643	6,60821	17,01345	85,06725
5	0,815254	4,07627	17,82870	89,14352
6	0,638953	3,19476	18,46766	92,33828

LODOS DE LA EDAR DE JEREZ DE LA FRONTERA						
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6
C10	-0,490831	0,810543*	-0,238526	-0,005946	-0,010555	0,019437
C11	-0,561373	0,813681*	-0,107508	-0,035146	-0,043886	-0,019425
C12	-0,609542	0,786162*	-0,044741	-0,028926	-0,051521	-0,025700
C13	-0,649818	0,750589*	0,011306	-0,012667	-0,051671	-0,037333
LAS	-0,609146	0,787028*	-0,049772	-0,024800	-0,048524	-0,026511
Cd	-0,360918	-0,204183	0,624906	0,198359	0,301292	-0,433296
Co	-0,200539	0,113359	-0,093305	0,800703	0,417087	0,190675
Cr	-0,860168*	-0,319677	0,001091	-0,122382	0,047697	0,207493
Cu	-0,095166	0,199177	0,840313*	-0,134170	-0,261112	0,068563
Mn	-0,852640*	-0,393119	-0,025468	-0,125099	-0,067169	0,175291
Mo	0,003191	-0,177656	-0,033517	0,724501	-0,648799	-0,060363
Ni	-0,889939*	-0,343964	-0,152223	-0,073549	0,020579	0,173625
Pb	-0,656237	-0,359463	-0,472477	-0,010346	-0,044435	-0,018453
Zn	-0,015202	0,300938	0,729472*	0,155737	0,068219	0,430613
Al	-0,898993*	-0,000004	0,114177	0,070750	0,148593	-0,073005
Fe	-0,843705*	-0,469698	0,121165	-0,039173	-0,079616	0,012611
Ti	-0,861270*	-0,414314	0,061396	-0,043894	-0,054458	0,172624
SV	0,929923*	0,117406	0,107215	-0,103269	-0,012257	0,124730
SF	-0,929923*	-0,117406	-0,107215	0,103269	0,012257	-0,124730
HUM	0,783791*	0,191971	-0,430766	0,072046	0,078466	0,216554
Expl. Var	9,195867	4,297198	2,198742	1,321643	0,815254	0,638953
Prp. Totl	0,459793	0,214860	0,109937	0,066082	0,040763	0,031948

Figura 3.70. Mapa de distribución de los parámetros analizados en lodos primarios

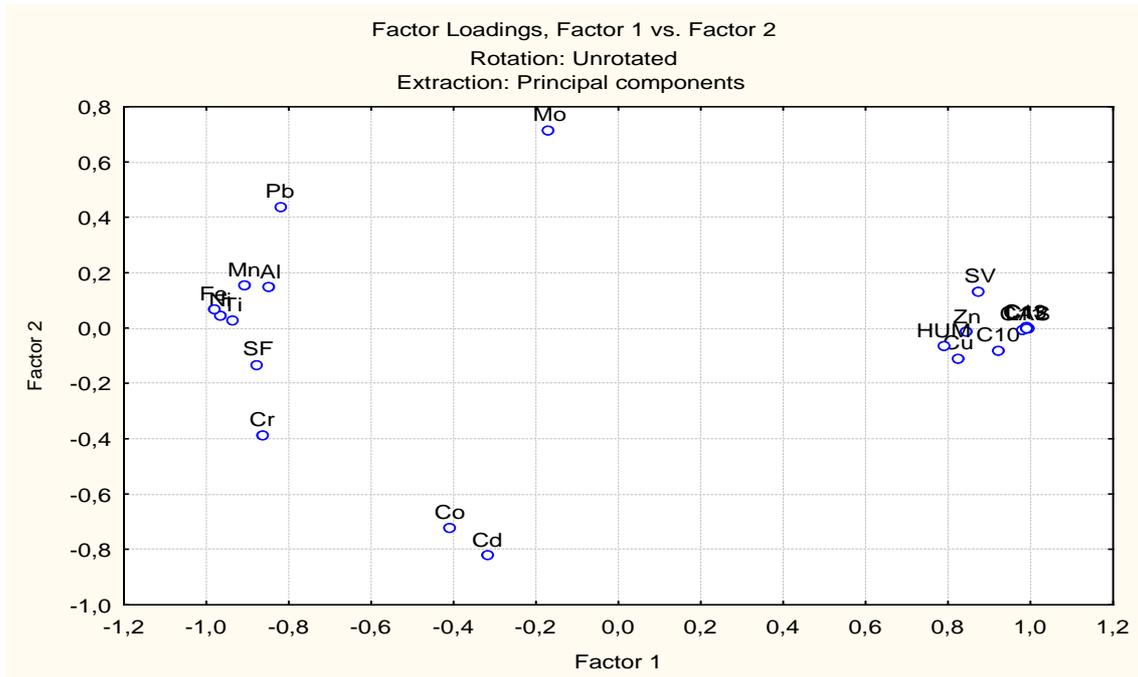


Figura 3.71. Mapa de distribución de los parámetros analizados en lodos secundarios

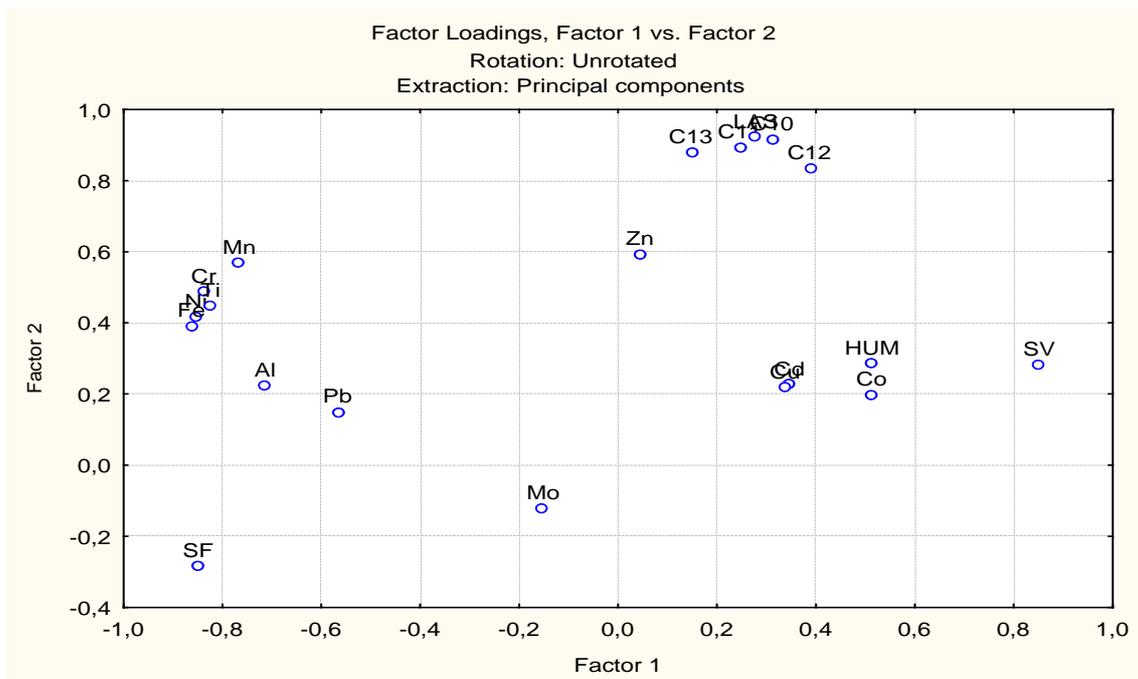


Figura 3.72. Mapa de distribución de los parámetros analizados en lodos digeridos

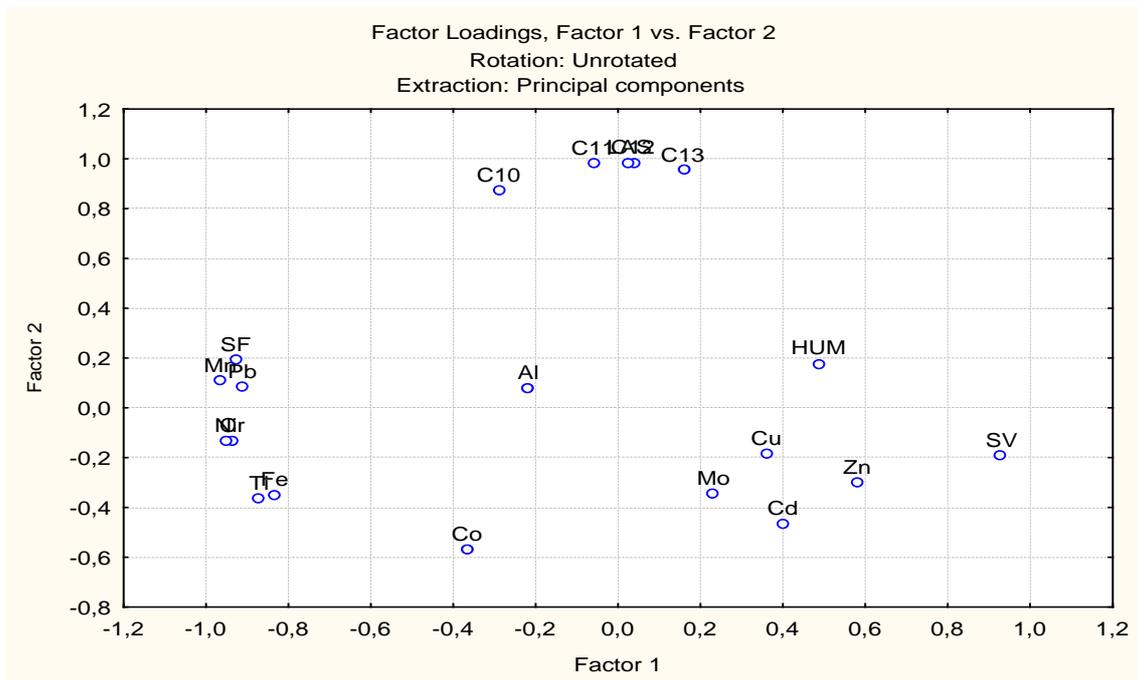


Figura 3.73. Mapa de distribución de los parámetros analizados en lodos de la EDAR de Jerez de la Frontera

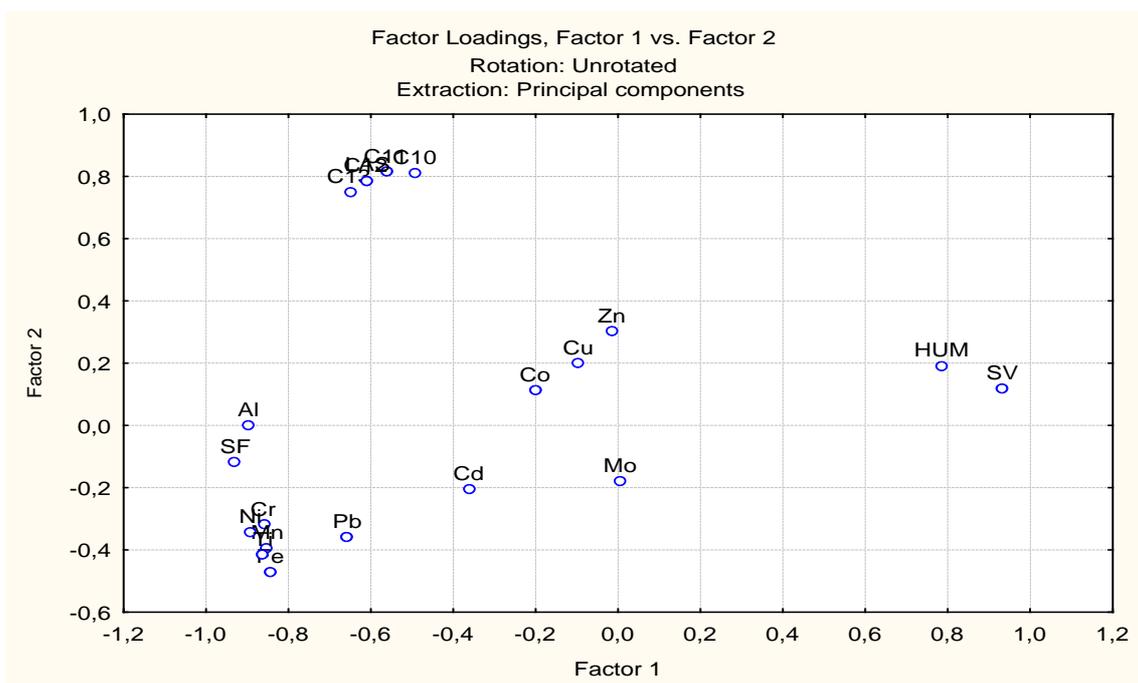


Figura 3.74. Análisis clúster para los lodos primarios

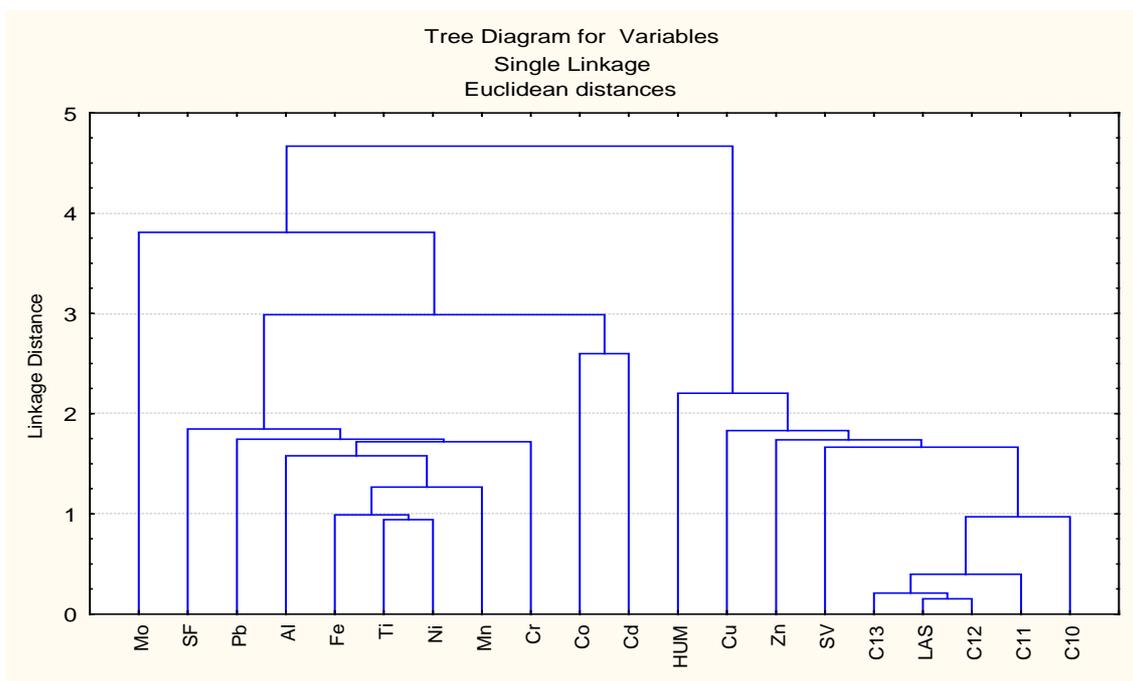


Figura 3.75. Análisis clúster para los lodos secundarios

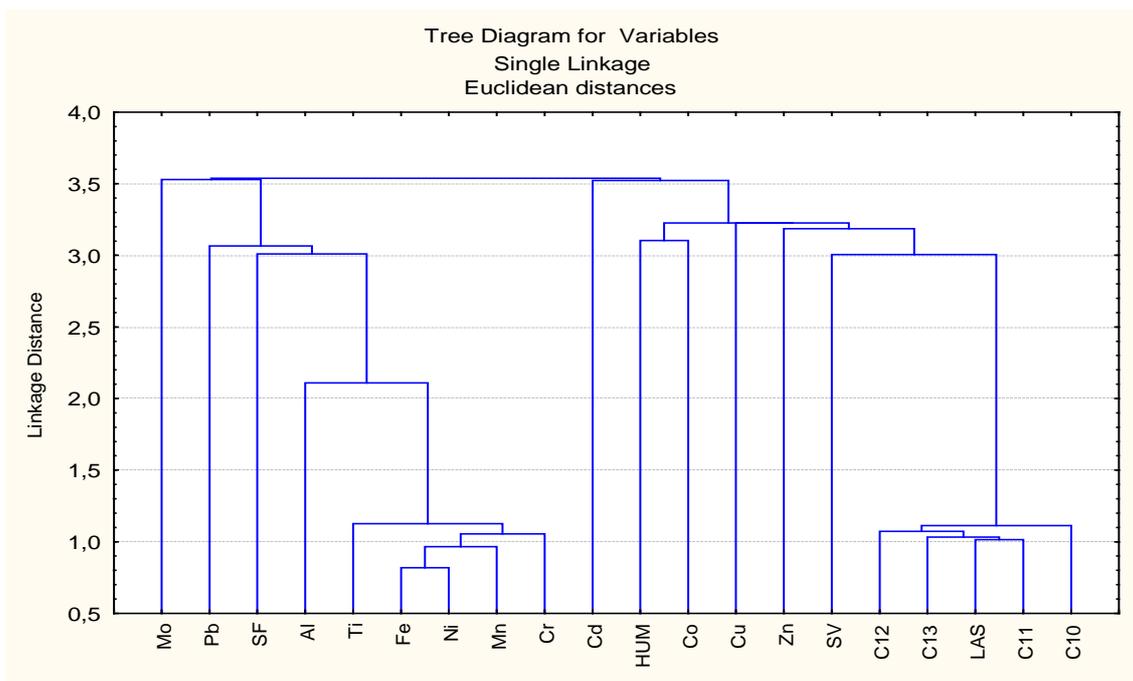


Figura 3.76. Análisis clúster para los lodos digeridos

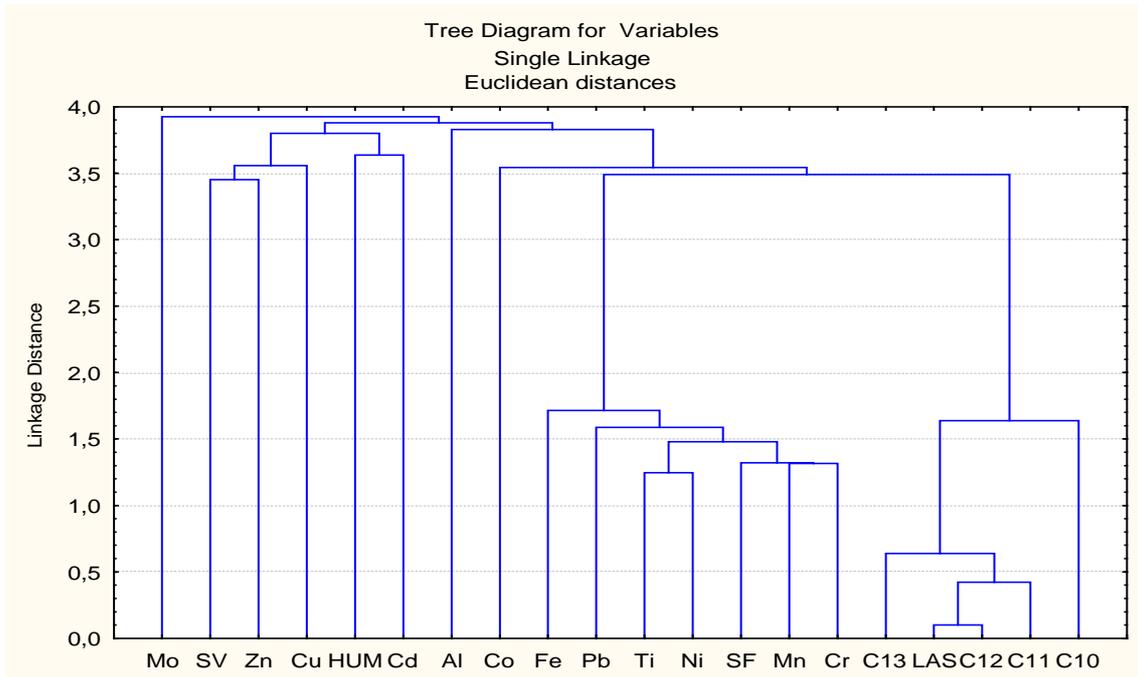
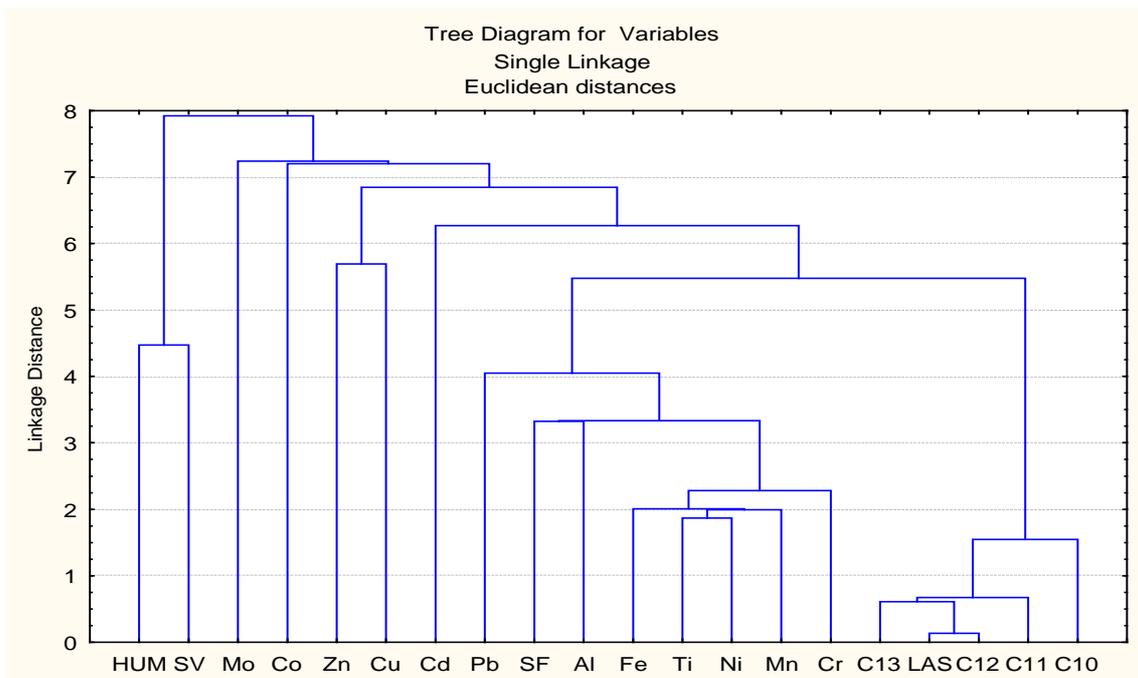


Figura 3.77. Análisis clúster para los lodos de la EDAR de Jerez de la Frontera



CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. La complejidad en cuanto a la composición de las muestras de lodos de depuradoras de aguas residuales, formados fundamentalmente por materia orgánica, y la fuerte adsorción de los sulfonatos de alquilbenceno lineales sobre la matriz debido a interacciones hidrofóbicas y electrostáticas, además de la complejidad de las mezclas de surfactantes formadas por varias decenas de elementos homólogos e isómeros, han requerido, en este trabajo, una estrategia particular en las metodologías de extracción y determinación de estos compuestos.
2. Se han desarrollado, optimizado y validado cuatro nuevos métodos de extracción de sulfonatos de alquilbenceno lineales: extracción con baño de ultrasonidos y posterior centrifugación, extracción con agitación magnética y posterior centrifugación, extracción con sonda de ultrasonidos y extracción mediante energía microondas. Estos procedimientos reducen los volúmenes de extractante y el tiempo de extracción con respecto a las metodologías existentes, ofreciendo los parámetros de calidad adecuados para la determinación de LAS en lodos de EDARs.
3. La extracción con sonda de ultrasonidos requiere 7 minutos frente a los 10, 15 y 50 que necesitan la extracción con energía microondas, la extracción con agitación magnética y centrifugación y la extracción con baño de ultrasonidos y centrifugación, respectivamente. Teniendo en cuenta que en la extracción con microondas se pueden procesar 6 muestras simultáneamente, y que es el método que necesita menor volumen de extractante (5 mL de metanol frente a los 10 mL de los otros métodos) proporcionando los menores límites de detección y cuantificación, se propone este procedimiento de extracción para el análisis de LAS en lodos de EDARs.
4. Se han desarrollado, optimizado y validado métodos para la determinación de los homólogos de sulfonatos de alquilbenceno lineales y de LAS totales mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC-DAD-FL) y electroforesis capilar (CE-DAD). Ambas técnicas proporcionan los parámetros de calidad adecuados para la determinación de LAS homólogos y LAS totales en lodos de EDARs, requiriéndose menores tiempos de análisis respecto a las metodologías existentes,

no siendo necesario, además, ningún procedimiento de *clean-up* o preconcentración de las muestras de lodos.

5. La determinación de LAS homólogos y LAS totales mediante HPLC proporciona límites de detección y cuantificación inferiores a los obtenidos mediante CE, además de mejores recuperaciones. Estos hechos, unidos a la ausencia de efecto matriz cuando se usa HPLC, hace que se opte por la determinación mediante HPLC como método de rutina para el análisis de LAS homólogos y totales en lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales.
6. La relación encontrada entre los homólogos de LAS en los lodos de todas las EDARs estudiadas, muestra un aumento en su concentración con el aumento de la cadena alquílica excepto para el LAS C-13, que presenta concentraciones similares al LAS C-11 e inferiores al LAS C-12. En los lodos primarios esta diferencia se debe a los porcentajes de estos homólogos en las mezclas comerciales de surfactantes (C10:C11:C12:C13/ 13:30:33:24). En los lodos secundarios, digeridos y compostados influye, además de este factor, que los LAS de cadena corta se degradan más rápidamente que los de cadena larga, siendo además los de cadena larga los que se adsorben preferentemente sobre el lodo.
7. Las concentraciones de LAS totales en lodos deshidratados de EDARs con digestión anaerobia y EDARs con digestión aerobia presentan valores entre 2763 mg kg⁻¹ y 6029 mg kg⁻¹. En las depuradoras en las que no se lleva a cabo digestión del lodo encontramos dos casos diferenciados: en las EDARs de Ayamonte, El Rompido, San Juan del Puerto, Moguer y Mazagón las concentraciones de LAS totales no superan los 400 mg kg⁻¹, mientras que en las depuradoras de La Antilla, Guadix e Isla Cristina las concentraciones fueron superiores a 5600 mg kg⁻¹.
8. El análisis factorial y clúster muestra dos agrupaciones de las EDARs estudiadas. En un grupo aparecen las EDARs con digestión anaerobia, aerobia y las EDARs sin digestión del lodo de La Antilla, Guadix e Isla Cristina, y en el otro grupo se agrupan las demás EDARs sin digestión del lodo (Ayamonte, El Rompido, San Juan del Puerto, Moguer y Mazagón).

9. Con respecto a la evolución temporal de los sulfonatos de alquilbenceno lineales, sus concentraciones son más elevadas en los meses de verano, apreciándose esta tendencia en los lodos primarios, ya que la concentración de LAS totales en lodos digeridos a lo largo del año estudiado tiende a ser constante.

10. Los sulfonatos de alquilbenceno lineales y los metales no parecen tener, ni en su distribución a lo largo del proceso de depuración en las diferentes EDARs ni en la evolución temporal en la EDAR de Jerez de la Frontera, un comportamiento relacionado, como ratifica el análisis estadístico multivariante. Sin embargo, como era de esperar, se observan, en todos los casos, correlaciones entre los homólogos de LAS y entre éstos y los LAS totales.

11. Atendiendo al 4º Borrador de la Directiva Europea, modificación de la Directiva 86/278/CEE, que establece un valor límite de concentración de sulfonatos de alquilbenceno lineales en lodos que se van a aplicar a suelos, de 2600 mg kg⁻¹ de materia seca, sólo los lodos deshidratados de las EDARs de Ayamonte, El Rompido, San Juan del Puerto, Moguer y Mazagón y los lodos compostados de Sevilla y Granada presentan valores inferiores al límite propuesto en el citado Borrador.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. *Carta Europea del Agua*. Estrasburgo (Francia), Mayo 1968.
2. Modulo AP; *Curso de Iniciación a las energías renovables y tecnologías del agua*.
3. EPA-821-R-99-012. *Preliminary data summary of urban storm water best management practices*. Office of water US-EPA, 1999.
4. Metcalf-Eddy. *Ingeniería Sanitaria. Tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales*. Labor Ed. 1994.
5. Táboas, R., Fernández-Couto, M.P., Cancela, M.A., Álvarez, E. *Fangos de depuración: legislación vigente y destino final*. Tecnología del agua, 2003, 232:34.
6. Mata, J. *Las opciones de valorización*. II Jornada sobre gestión y tratamiento de lodos de depuradora. Universidad de Barcelona, 2002.
7. Alister H.C., Kogan A.M. *El uso de los surfactantes como medio para aumentar la eficacia de los herbicidas*. Pontificia Universidad Católica de Chile (PUC), 2003.
8. Schönkaes U. *LAS-A modern classic surfactant*. *ChimicaOggi*: 9-13, 1998.
9. Cavalli L., Clerici R., Radici P., Valtorta L. *Update on LAB/LAS*. *Tenside Surf Det*, 1999, 36:254-258.
10. Feitjel T.C.J., Struijs J., Matthijs E. *Exposure modelling of detergent surfactants. Prediction of 90th-percentile concentrations in the Netherlands*. *Environ Toxicol Chem*, 1999, 18:2645-2652.
11. Lyman W.J. *Environmental exposure from chemicals*. CRC Press, 1985, 1:31. Ed. WB Neely, GE Blau, Boca Raton (FL).
12. Roberts D.W. *QSAR issues in aquatic toxicity of surfactants*. *Sci Total Environ*, 1991, 109/110:557-568.

13. Smulders E. *Laundry detergnets*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2002, 55.
14. Meylan W.M., Howard P.H. *Bond contribution method for estimating Henry's law constant*. Environ Toxicol Chem, 1991, 10:1283-1293.
15. SIDS, Sponsor country: USA. *Assessment report on LAS*. 2005.
16. Berna J.L. *Growth and development in LAB technology*. 3rd World Detergent Conference, 1994.
17. Human and Environmental Risk Assessment. *Linear Alkylbenzene Sulphonate*. 2007. www.heraproject.com.
18. ECOSOL. *Statistics*. Bélgica, 2005.
19. Swisher R.D. *Surfactant biodegradation*. 2^o Edition, Marcell Dekker, 1987, EEUU.
20. Kimerle R.A., Swisher R.D. *Reduction of aquatic toxicity of LAS by biodegradation*. Water Res, 1977, 11:31.
21. Cross J. *Anionic surfactants: chemical analysis*. M. Dekker, 1977, 8:111-115.
22. Matsuura T., Smith J.M. *Kinetics of photocomposition of dodecyl benzene sulphonate*. Ing Eng Chem Fund, 1970, 9:252-260.
23. Itrich N.R., Federle T.W. *Primary and ultimate biodegradation of anionic surfactant under realistic discharge conditions in river water*. SETAC Meeting, 2005, EEUU.
24. Federle T.W., Itrich N.R. *Comprehensive approach for assessing the kinetics of primary and ultimate biodegradation of chemicals in activated sludge: application to LAS*. Environ Sci Technol, 1997, 31:1178-1184.
25. Schröder F.R. *Concentrations of anionic surfactants in receiving river-Rine water*. Tenside Surf Det, 1995, 32:492-497.

26. Fox K.K., Holt M.S., Daniel M., Buckland H., Guymer I. *Removal of LAS from a small Yorkshire stream*. Contribution to GREAT-ER project, Sci Total Environ, 2000, 251/252:265-275.
27. Prats D., Rodríguez M., Llamas M.J., DeLaMuela M.A., Ferrer J., Moreno A., Berna J.L. *The use of specific analytical methods to assess the anaerobic biodegradation of LAS*. 5th World Cesio Congress, Italy, 2000, 2:1655-1658.
28. León V.M., González-Mazo E., Forja-Pajares J.M. *Vertical distribution profiles of LAS and their long-chain intermediates degradation products in coastal marine sediments*. Environ Tox Chem, 2001, 20:2171-2178.
29. Cavalli L., Gellera A., Landone A. *LAS removal and biodegradation in wastewater treatment plant*. Environ Toxic Chem, 1993, 12:1777-1788.
30. Di Crocia A., Samperi R., Belloni A., Marcomini A., Zanette M., Lemr K., Cavalli L. Riv. It. Sostanze Grasse, 1994, LXXI: 467-475.
31. Petersen P.H. *Degradation of xenobiotics by composting*. Presented in the SPT/EPA workshop, 1999.
32. Sanz E., Prats D., Rodríguez M., Camacho A. *Effect of temperature and organic nutrients on the biodegradation of LAS during the composting of anaerobically sludge from a wastewater treatment plant*. Waste Management, 2006, 26: 1237-1245.
33. Elsgaard L., Petersen S.O., Debosz K. *Effects and risk assessment of LAS in agricultural soil. 2. Effects on soil microbiology as influenced by sewage sludge and incubation time*. Environ Tox Chem, 2001, 20: 1664-1672.
34. Elsgaard L., Pojana G., Miraval T., Eriksen J., Marcomini A. *Biodegradation of LAS in sulfate-leached soil mesocosms*. Chemosphere, 2003, 50:929-937.
35. Kuchler T., Schnaak. *Behaviour of LAS in sandy soils with low amounts of organic matter*. Chemosphere, 1997, 35:153-167.

36. Painter H.A. *Anionic surfactant*. Handbook Environ Chem, 1992, 3:2-88.
37. Tolls J. *Bioconcentration of surfactants*. Thesis, ISBN N°:90-393-1676-1, 1998, Utrech University, Holand.
38. Figge K., Schöberl P. *LAS and the application of sewage sludge in agriculture*. Tenside Surf Det, 1989, 26:122-128.
39. Schwunger M.T., Barrtnik F.G. *Interaction of anionic surfactants with proteins, enzymes and membranes*. Anionic surfactants-biochemistry, toxicology, dermatology, 1980, 1-49.
40. Prats D., Ruiz F., Vázquez B., Zarzo D., Berna J.L., Moreno A. *LAS homologues distribution shift during waste-water treatment and composting-ecological implication*. Environ Toxicol Chem, 1993, 12:1599-1608.
41. Hennes Morgan E.C., Oude N.T. *Detergents*. Handbook and ecotoxicology, 1993, 2:130-154.
42. Jensen J. *Fate and effects of LAS in the terrestrial environment*. Sci Total Environ, 1999, 226:93-111.
43. Lichtenstein E.P., Fuhremann T.W., Scopes N.E.A., Skrentny R.F. *Translocation of insecticides from soils into pea plants*. J Agri Food Chem, 1967, 15:864-869.
44. Haigh S.D. *A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil*. Sci Total Environ, 1996, 185:161-170.
45. Fox K.K., Chapman L., Solbé J., Wirral M., Brennand V. *Effect of environmentally relevant concentrations of surfactants on the desorption or biodegradation of model contaminants in soil*. Tenside Surf Det, 1997, 34:436-441.
46. Lee B.K.H. *The effect of anionic and non-ionic detergents on soil microfungi*. Can J Bot, 1970, 48:583-589.

47. Holts M.S., Matthijs E., Waters J. *The concentrations and fate of LAS in sludge amended soils*. Wat Res, 1989, 23:749-759.
48. Marcomini A., Capel P.D., Lichtensteiger H., Brunner P.H., Giger W. *Behaviour of aromatic surfactants and PCBs in sludge-treated soil and landfills*. J environ Qual, 1989, 18:523-528.
49. Wilke B.M. *Effects of non-pesticide organic pollutants on soil microbial activity*. Adv Geo Ecol, 1997, 30:117-132.
50. Løkke H., Van Gestel C.A.M. *Handbook of soil invertebrate toxicity tests*. Ecological and environmental toxicology series, 1998.
51. Schaefer H., Redelmeier T.E. *Skin barrier. Principles of percutaneous absorption*. S. Karger A.G., P.O. Box, CH-4009, 1996, Suiza, ISBN 3-8055-6326-4.
52. Rodriguez C., Calvin G., Lally C., Lachapelle J.M. *Skin effects associated with wearing fabrics washed with commercial laundry detergents*. J Toxicology-Cutaneous & Ocular Toxicology, 1994, 13:39-45.
53. Michael W.R. *Metabolism of LAS and alkylbenzenesulphonate in albino rats*. Toxicol Appl Pharmacol, 1968, 12:473-485.
54. Harrison E., Oakes, S., Hysell M., Hay A. *Organic chemicals in sewage sludge (Review)*. Sci Total Environ, 2006, 267:481-497.
55. Gómez-Rico M.F., Font R., Aracil I., Fullana A. *Analysis of organic pollutants in sewage sludges from the Valencian Community (Spain)*. Arch Environ Contam Toxicol, 2007, 52:306-316.
56. Petrovic M., Barceló D. *Analysis and fate of surfactants in sludge and sludge amended soils*. Trends in Analytical Chemistry, 2004, 23:762-771.
57. Akyüz M., Roberts D.J. *Determination of linear alkylbenzene sulphonates and their biodegradation intermediates by isocratic RP-HPLC*. Turk J Chem, 2002, 26:669-679.

58. Lara-Martín P.A., Gómez-Parra A., González-Mazo E. *Simultaneous extraction and determination of anionic surfactants in waters and sediments*. J Chrom A, 2006, 1114:205-210.
59. Prats D., Ruiz F., Vázquez B., Rodríguez-Pastor M. *Removal of anionic and nonionic surfactants in a wastewater treatment plant with anaerobic digestion. A comparative study*. Wat Re, 1997, 31:1925-1930.
60. Reiser R., Toljander H.O., Giger W. *Determination of alkylbenzenesulfonates in recent sediments by gas chromatography/mass spectrometry*. Anal Chem, 1997, 69:4923-4930.
61. García M.T., Campos E., Ribosa I., Latorre A., Sánchez-Leal J. *Anaerobic digestion of linear alkyl benzene sulfonates: biodegradation kinetics and metabolite analysis*. Chemosphere, 2005, 60:1636-1643.
62. García M.T., Campos E., Sánchez-Leal J., Ribosa I. *Effects of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) on the anaerobic digestion of sewage sludge*. Wat Res, 2006, 40:2958-2964.
63. Comellas L., Portillo J.L., Vaquero M.T. *Development of an analytical procedure to study linear alkylbenzenesulphonate (LAS) degradation in sewage sludge-amended soils*. J Chrom A, 1993, 657:25-31.
64. Matthijs E., DeHenau H. *Determination of LAS*. Tenside Surf Det, 1987, 24:193-199.
65. Luque-García J.L., Luque de Castro M.D. *Ultrasound: a powerful tool for leaching*. Trends Anal Chem, 2003, 22:41-47.
66. Sarrazin L., Diana C., Wafo E., Rebouillon P. *Levels of linear alkylbenzenesulfonates (LAS) in sediments of the Berre Lagoon (France)*. Intern J Environ Studies, 2003, 60:229-240.

67. Morales-Muñoz S., Luque-García J.L., Luque de Castro M.D. *Screening method for linear alkylbenzene sulfonates in sediments based on water Soxhlet extraction assisted by focused microwaves with on-line preconcentrations/derivatization/detection.* J Chrom A, 2004, 1026:41-46.
68. Hawthorne S.B., Miller D.J., Walker D.D., Whittington D.E., Moore B.L. *Quantitative extraction of linear alkylbenzenesulfonates using supercritical carbon dioxide and a simple device for adding modifiers.* J Chrom A, 1991, 541:185-194.
69. Kreisselmeier A., Dürbeck H.W. *Determination of alkylphenols, alkylphenolethoxylates and linear alkylbenzenesulfonates in sediments by accelerated solvent extraction and supercritical fluid extraction.* J Chrom A, 1997, 775:187-196.
70. Petrovic M., Lacorte S., Viana P., Barceló D. *Pressurized liquid extraction followed by liquid chromatography-mass spectrometry for the determination of alkylphenolic compounds in river sediment.* J Chrom A, 2002, 959:15-23.
71. González S., Petrovic M., Barceló D. *Simultaneous extraction and fate of linear alkylbenzene sulfonates, coconut diethanol amides, nonylphenol ethoxylates and their degradation products in wastewater treatment plants, receiving coastal waters and sediments in the Catalanian area (NE Spain).* J Chrom A, 2004, 1052:111-120.
72. Lara-Martín P.A., Gómez-Parra A., González-Mazo E. *Development of a method for the simultaneous analysis of anionic and non-ionic surfactant and their carboxylated metabolites in environmental samples by mixed-mode liquid chromatography-mass spectrometry.* J Chrom A, 2006, 1137:188-197.
73. Álvarez-Muñoz D., Sáez M., Lara-Martín P.A., Gómez-Parra A., González-Mazo E. *New extraction method for the analysis of linear alkylbenzene sulfonates in marine organisms. Pressurized liquid extraction versus Soxhlet extraction.* J Chrom A, 2004, 1052:33-38.

74. Eichhorn P., López O., Barceló D. *Application of liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry for the identification and characterization of linear alkylbenzene sulfonates and sulfophenyl carboxylates in sludge-amended soils.* J Chrom A, 2005, 1067:171-179.
75. Tabor C.F., Barber L.B. *Fate of Linear alkylbenzene sulfonate in the Mississippi River.* Environ Sci Technol, 1996, 30:161-171.
76. Vinther F.P., Mortensen G.K., Elsgaard L. *Effects of linear alkylbenzene sulfonates on functional diversity of microbial communities in soil.* Environ Toxicol Chem, 2003, 22:35-39.
77. Ruiz F.J., Rubio S., Pérez-Bendito D. *Potencial coacervation processes for the extraction of amphiphiles (linear alkyl benzenesulphonates) from sewage sludge samples prior to liquid chromatography.* J Chrom A, 2004, 1030:109-115.
78. Petersen S.O., Henriksen K., Mortensen G.K., Krogh P.H., Brandt K.K., Sørensen J., Madsen T., Petersen J., Grøn C. *Recycling of sewage sludge and household compost to arable land: fate and effects of organic contaminants, and impact on soil fertility.* Soil & Tillage Research, 2003, 72:139-152.
79. Bester K., Theobald N., Schröder H.Fr. *Nonylphenols, nonylphenol-ethoxylates, linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and bis (4-chlorophenyl)-sulfone in the German Bight of the North Sea.* Chemosphere, 2001, 45:817-826.
80. Lara-Martín P.A., Petrovic M., Gómez-Parra A., Barceló D., González-Mazo E. *Presence of surfactants and their degradation intermediates in sediments cores and grabs from the Cadiz Bay area.* Environmental Pollution, 2006, 144:483-491.
81. Reemtsma T. *Methods of analysis of polar aromatic sulfonates from aquatic environments.* J Chrom A, 1996, 733:473-489.
82. Nakae A., Tsuji K., Yamanaka M. *Determination of alkyl Chain distribution of alkylbenzenesulfonates by liquid chromatography.* Anal Chem, 1981, 53:1818-1821.

83. Wangkarn S., Soisungnoen P., Rayanakorn M., Grudpan K. *Determination of linear alkylbenzene sulfonates in water samples by liquid chromatography-UV detection and confirmation by liquid chromatography-mass spectrometry*. *Talanta*, 2005, 67:686-695.
84. Terzic S., Ahel M. *Determination of linear alkylbenzene sulphonates in the Krka River estuary*. *Environ Contamination and Toxicol*, 1993, 50:241-246.
85. Di Crocia A., Marchetti M., Samperi R., Marcomini A. *Liquis chromatography determination of linear alkylbenzenesulfonates in aqueous environmental samples*. *Anal Chem*, 1991, 63:1179-1182.
86. León V.M., López C., Lara-Martín P.A., Prats D., Varó P., González-Mazo E. *Removal of linear alkylbenzene sulfonates and their degradation intermediates at low temperatures during activated sludge treatment*. *Chemosphere*, 2006, 64:1157-1166.
87. Petrovic M., Gehringer P., Eschweiler H., Barceló D. *Radiolytic decomposition of multi-class surfactants and their biotransformation products in sewage treatment plant effluents*. *Chemosphere*, 2007, 66:114-122.
88. Ventura F., Voogt P. *GC and GC-MS determination of surfactants*. In: *Analysis and fate of surfactants in the aquatic environment*, 2003, p. 51.
89. Ding W.H., Lo J.H., Tzing S.H. *Determination of linear alkylbenzenesulfonates and their degradation products in water samples by gas chromatography with ion-trap mass spectrometry*. *J Chrom A*, 1998, 818:270-279.
90. Ding W.H., Tzing S.H., Lo J.H. *Occurrence and concentrations of aromatic surfactants and their degradation products in river waters of Taiwan*. *Chemosphere*, 1998, 38:2597-2606.
91. Akyüz M. *Ion-pair extraction and GC-MS determination of linear alkylbenzene sulphonates in aqueous environmental samples*. *Talanta*, 2007, 71:471-478.
92. Jandik P., Bonn G. *Capillary electrophoresis of small molecules and ions*. Weinheim (Germany), 1993.

93. Kuhn R., Hoffstetter-Kuhn S. *Capillary electrophoresis: Principles and Practice*. Heidelberg (Germany), 1993.
94. Vogt C., Heinig K., Langer B., Mattusch J., Werner G. *Determination of linear alkylbenzenesulfonates by high-performance liquid chromatography and capillary zone electrophoresis*. *Fresenius J Anal Chem*, 1995, 352:508-514.
95. Chen S., Pietrzyk D.J. *Separation of sulfonate and sulfate surfactants by capillary electrophoresis: effect of buffer cation*. *Anal Chem*, 1993, 65:2770-2775.
96. Desbène P.L., Rony C., Desmazières B., Jacquier J.C. *Analysis of alkylaromatic sulphonates by high-performance capillary electrophoresis*. *J Chrom A*, 1992, 608:375-383.
97. Herrero-Martínez J.M., Simó-Alfonso E.F., Ramis-Ramos G. *Separation of homologues and isomers of linear alkylbenzenesulfonates by capillary electrophoresis with sodium dodecyl sulfate, carboxylic acids and bile salts*. *Electrophoresis*, 2003, 24:681-686.
98. Desbène P.L., Rony C.M. *Determination by high-performance capillary electrophoresis of alkylaromatics used as based of sulfonation in the preparation of industrial surfactants*. *J Chrom A*, 1995, 689:107-121.
99. McLaughlin G.M., Weston A., Hauffe K.D. *Capillary electrophoresis methods development and sensitivity enhancement strategies for the separation of industrial and environmental chemicals*. *J Chrom A*, 1996, 744:123-134.
100. Heinig K., Vogt C., Werner G. *Determination of linear alkylbenzenesulfonates in industrial and environmental samples by capillary electrophoresis*. *The Analyst*, 1998, 123:349-353.
101. Salimi-Moosavi H., Cassidy R.M. *Application of nonaqueous capillary electrophoresis to the separation of long-chain surfactants*. *Anal Chem*, 1996, 68:293-299.

102. Herrero-Martínez J.M., Simó-Alfonso E.F., Ramis-Ramos G. *Separation and determination of homologues of linear alkylbenzenesulfonates by nonaqueous capillary zone electrophoresis using alkylammonium salts in ethanol*. Electrophoresis, 2001, 22:2017-2024.
103. Riu J., Barceló D. *Determination of linear alkylbenzene sulfonates and their polar carboxylic degradation products in sewage treatment plants by automated solid-phase extraction followed by capillary electrophoresis-mass spectrometry*. The Analyst, 2001, 126:825-828.
104. Loos R., Riu J., Alonso M.C., Barceló D. *Analysis of polar hydrophilic aromatic sulfonates in waste water treatment plants by CE/MS and LC/MS*. J Mass Spectr, 2000, 35:1197-1206.
105. APHA-AWWA-WPCF. *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Edit Díaz de Santos, 1992.
106. Rodier J. *Análisis de aguas(I)*. 6ª Edición, 1981.
107. Loti G., Galoppini C. *Análisis químico agrario*. Edit Alambra, 1986.
108. Shabir G.A. *Validation of high-performance liquid chromatography methods for pharmaceutical analysis. Understanding the differences and similarities between validation requirements of the US Food and Drug Administration, the US Pharmacopeia and the International Conference on Harmonization*. J Chrom A, 2002, 987:57-66.
109. Noguez-Méndez N.A., Quirino-Barreda C.T., Del Castillo-García B., Rojas-Oviedo I., Rubio-Martínez A., Retchikiman-Corona B. *Diseño y validación de un método analítico por cromatografía líquida de alta eficacia para la cuantificación de tolbutamida, acetamida y propianamida en dispersiones sólidas*. Ars Pharmaceutica, 2000, 41:347-355.
110. González A.G., Herreador M.A. *A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles*. Trends in Anal Chem, 2007, 26:227-238.

111. Fernández-Torres R., Bello-López M.A., Callejón-Mochón M., Jiménez-Sánchez J.C. *Determination of imipenem and rifampicin in mouse plasma by high performance liquid chromatography-diode array detection*. *Anal Chem Acta*, 2008, 608:204-210.
112. Green J.M. *A practical guide to analytical method validation*. *Anl Chem*, 1996, 68:305-309.
113. González A.G., Herrador M.A., Asuero A.G. *Practical digest for evaluating the uncertainty for analytical assays from validation data according to the LGC/VAM protocol*. *Talanta*, 2005, 28:1022-1030.
114. EURACHEM Guide. *The fitness for purpose of analytical methods. A laboratory guide to method validation an related topics*. www.eurachem.bam.de/guides/valid.pdf.
115. ICH. *Guidance for industry. Q2B validation of analytical procedure: methodology*. www.fda.gov/cder/guidance/index.htm.
116. International Organization for Standarization (ISO), ISO 5725-1. *Accuracy (trueness and precision) of measurement method and results. Part 1. General principles and definitions*. ISO, 1994, Suiza.
117. AOAC International. *Method validation programs (OMA/PVM department, including appendix D: Guidelines for collaborative study procedures to validate characteristics of a method of analysis*. 2000, www.aoac.org/vmeth/devmethno.htm).
118. Horwitz W. *Evaluation of analytical methods used for regulation of food and drugs*. *Anal Chem*, 1982, 54:67A-76A.
119. IUPAC. *Compendium of analytical nomenclature, definitive rules 1987*. Blackwell Science publications, 1997.
120. Barwick V.J., Ellison L.R. *VAM project 3.2.1. Development and harmonization of measurement uncertainty principles. Part d. Protocol for Uncertainty Evaluation from validation data*. 2000, Report N^o: LGC/VAM/1998/088.

121. IUPAC. *Compendium of analytical nomenclature, definitive rules 1997*. 3rd Edit, Blackwell Science, 1998.
122. Cuadros-Rodríguez L., García Campaña A.M., Bosque-Sendra, J.M. *Statistical estimation of linear calibration range*. Anal Lett, 1996, 29:1231-1239.
123. Villar M., Callejón M., Jiménez J.C., Alonso E., Guiráum A. *Optimization and validation of a new method for analysis of linear alkylbenzene sulfonates in sewage sludge by liquid chromatography after microwave-assisted extraction*. Anal Chem Acta, 2007, 599:92-97.
124. Maroto A., Boqué R., Riu J., Rius F.X. *Estimation of measurement uncertainty by using regression techniques and spiked samples*. Anal Chem Acta, 2001, 446:131-143.
125. Castells R.C., Castillo M.A. *Systematics errors: detection and correction by means of standard calibration, Youden calibration and standar additions method in conjunction with a method response model*. Anal Chem Acta, 2000, 423:179-185.
126. Skoog D., West D.M., Holler F.J. *Química analítica*. 6ª Edición, 1995.
127. Skoog D., Holler F.J., Nieman. *Principios de análisis instrumental*. 5ª Edición.
128. Miller J.C y Miller J.M. *Estadística y quimiometría para química analítica*. Addison-Wesley Iberoamericana, 2002, 4ª Edición, Méjico.
129. Cuadras C.M. *Métodos de análisis multivariante*. PPU, 1991, 2ª Edición, Barcelona.
130. Kendall, M. *Multivariate analysis*. Griffin, 1975, London.
131. Murtagh, H.H. *Multivariate analysis*. Reidel publishing Co., 1987.
132. Anderberg, M.R. *Cluster analysis for applications*. Academic Press, 1973, New York.
133. Massart, D.L. and Kaufman, L. *The interpretation of analytical chemical data by the use of cluster analysis*. Wiley, 1983, New York.

134. Hopke, P. *An introduction to multivariate analysis of environmental data*. Analytical aspect of environmental chemistry. 1983, 219.
135. Knudson, E. Duewer, D., Christian, G. and Larson, T. *Application of factor analysis to the study of rain chemistry in the Puget Sound region*. Chemometrics: Theory and application, 1977, 80.
136. Pardo, R., Barrado, E., Pérez, L. and Vega, M. *Determination and speciation of heavy metals in sediments of the Pisuerga river*. Water Res. 1990, 24(3), 373.