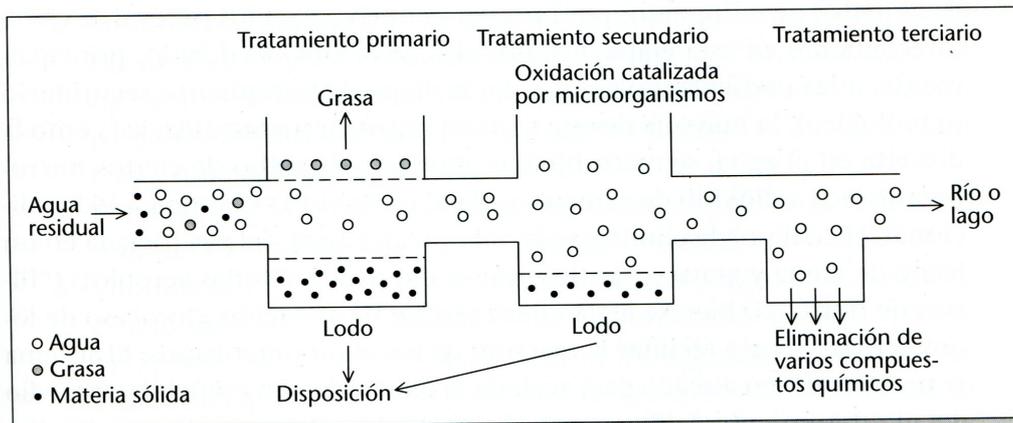


TEMA 8. Química de las aguas naturales. Tratamiento de aguas residuales.

La mayoría de las ciudades tratan el agua residual recogida a través de la red de alcantarillado antes de que sea vertida a un caudal próximo de aguas naturales. El agua de lluvia y nieve se recoge separadamente y, supuesto que no está muy contaminada, se vierte directamente a los cauces naturales.

Un agua residual contiene fundamentalmente materia orgánica, aparte de numerosos objetos que la gente suele verter a los desagües. Así pues tenemos un 'particulado' diverso, lo que nos obliga a establecer diferentes actuaciones sobre el agua.



[Visitar la siguiente dirección <http://www.labrujula.com.ni/noticia/194>

'Salvando al lago Xolotlán' (Managua, Nicaragua)]

En la etapa de **tratamiento primario** (o mecánico), las partículas mayores (incluyendo la arena y el limo) se eliminan haciendo que el agua fluya a través de pozos donde van a ir depositándose lentamente en forma de lodos. Por otro lado, otra capa menos densa que el agua, formada por ceras, aceites, grasas y espumas (formadas por la reacción entre los jabones con el calcio y el magnesio) se retira de forma mecánica. A través de este tratamiento se elimina un 30% de la demanda bioquímica de oxígeno y eso que es solo un tratamiento mecánico del agua donde no se ejecuta ninguna acción química o biológica.

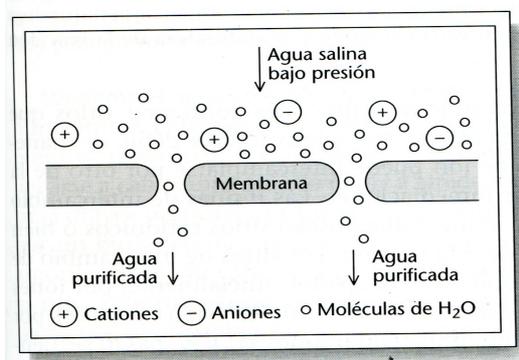
El agua resultante tiene aún un valor de DBO muy elevado (varios cientos de miligramos por litro), y es muy nociva para los peces si se vierte directamente en esta etapa. Es por ello que es necesario una etapa de **tratamiento secundario** (o biológico), donde la mayor parte de la materia orgánica disuelta y suspendida en el agua se oxida biológicamente (formándose CO_2 y H_2O , y algo de NO_3^- debido a la nitrificación) de forma rápida en reactores especiales por medio de ciertas bacterias aeróbicas que se mantienen en un sistema bien aireado para facilitar la oxidación. En esta etapa se generan nuevos lodos que se depositan en lechos destinados a tal fin, y el valor de DBO desciende a menos de 100 mg/L, que supone, aproximadamente, un 10% del agua original no tratada, de forma que, diluida ya en el medio natural podría ser factible la sostenibilidad de la vida acuática. Algunos municipios desinfectan adicionalmente este agua por irradiación UV o por cloración. La cloración en esta etapa está muy desaconsejada ya que la carga orgánica que aún lleva el agua es suficiente para generar gran número de mutágenos clorados que pueden afectar a los seres vivos dependientes de dicha agua.

Los lodos generados en ambos tratamientos consisten fundamentalmente en agua y materia orgánica, de forma que pueden ser digeridos anaeróbicamente en un proceso que tarda varias semanas. El lodo resultante es a veces incinerado, depositado en vertederos o arrojado al mar. Una vía alternativa para estos lodos cargados de nutrientes es su uso como fertilizantes; el problema es que contienen metales pesados y otras sustancias tóxicas.

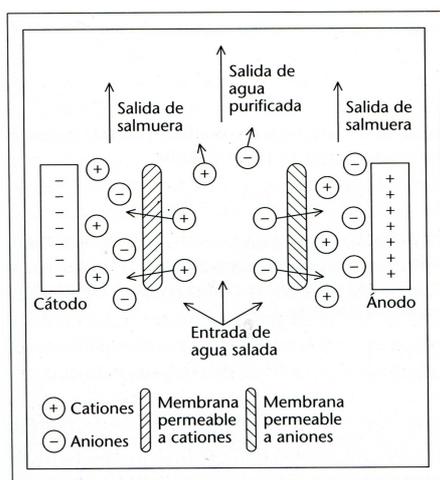
Desalinización

La descomposición de las sustancias orgánicas y biológicas durante el tratamiento secundario de un agua residual lleva asociada la producción de gran cantidad de sales inorgánicas. Esto plantea serios problemas relativos a los efluentes de las plantas de tratamiento, no solo porque pueden ocasionar problemas en los ecosistemas acuáticos sino también por ser aguas que pueden ser eventualmente usadas en irrigación obligando a retirar parte de estas sales para garantizar una cierta calidad en el agua de salida. Para ello existen diferentes técnicas:

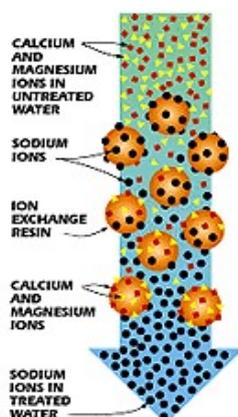
1. Ósmosis inversa. El agua es forzada, bajo presión, a atravesar una membrana por donde los iones no pueden difundir. Este tipo de membranas se denominan *semipermeables*, y están constituidas de acetato de celulosa o triacetato de celulosa. La capa superficial de la membrana tiene un espesor de unos 0,2 μm y es relativamente poco porosa. De esta forma se pueden retirar adicionalmente las sales de metales pesados. Esta técnica se utiliza en algunos lugares (Israel) para producir agua de consumo a partir del agua de mar, y en unidades renales para producir agua pura.



2. Electrodialisis. En esta técnica, similar a la anterior, se utilizan un conjunto de membranas semipermeables al otro lado de las cuales se colocan electrodos sobre los que se aplica una diferencia de potencial. De esta forma, los cationes migran hacia el cátodo (acompañados de sus contraiones aniónicos) y los aniones hacia el ánodo (acompañados de sus contraiones catiónicos), retirándose del agua al atravesar las membranas oportunamente dispuestas. De esta forma, también se puede obtener agua de consumo a partir de agua de mar, aunque no tan pura.



3. Intercambio iónico. Algunos sólidos poliméricos (denominados *resinas*) son capaces de retener cationes, de forma que un determinado tipo de ion puede intercambiarse por otro que pase por las inmediaciones. Este intercambio puede ser catiónico o aniónico, dependiendo de la composición de la resina. Los sitios de intercambio de una resina catiónica en ciclo ácido están ocupados inicialmente por H^+ , mientras que los de una aniónica por OH^- . Cuando el agua contaminada por iones M^+ y X^- pasan secuencialmente a través de dos resinas, una catiónica y otra aniónica, los iones H^+ se reemplazan, primero, por M^+ y, posteriormente, los OH^- son reemplazados por las especies X^- . Esto lleva finalmente a retirar las sales del agua original (incluidas sales de metales pesados), generando más agua por combinación de los H^+ y OH^- generados tras el acoplamiento de ambos procesos.



Ejemplo de funcionamiento de una resina de intercambio de Ca^{2+}/Mg^{2+} por Na^+

Pocos municipios emplean el **tratamiento terciario** (o químico) como disposición última para las aguas residuales. Este tratamiento difiere según las localidades, pero puede incluir alguno de los siguientes procesos:

- reducción de la DBO por eliminación de la mayor parte de la materia coloidal utilizando una sal de aluminio en un proceso en el que se genera $Al(OH)_3$ y operando de la misma forma que ya se vio para la purificación del agua subterránea.
- eliminación de los compuestos orgánicos disueltos (incluyendo el cloroformo) y algunos metales pesados por adsorción sobre carbón activo.

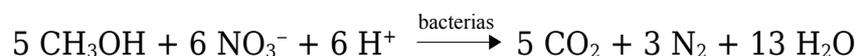
c) eliminación del fosfato por medio de la adición de cal, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en forma de hidróxido, formándose así precipitados insolubles de fosfatos de calcio, tales como $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, que pueden eliminarse fácilmente. Una parte del fósforo ya ha sido eliminado en el tratamiento secundario ya que los microorganismos lo han metabolizado para su propio crecimiento.

d) eliminación de los metales pesados por adición de iones hidróxido o sulfuro al formarse las correspondientes especies insolubles.

e) eliminación del hierro por aireación a elevado pH para oxidarlo a su estado de Fe^{3+} insoluble en combinación con el uso de un agente oxidante fuerte para destruir los ligandos orgánicos que se encuentren quelatando al Fe^{2+} , ya que los quelatos son más resistentes a la oxidación que el catión libre (forma acuosa).

En algunas aguas residuales se estima necesario la posterior **eliminación de compuestos de nitrógeno**, generalmente amonio/amoniaco y compuestos orgánicos nitrogenados. La eliminación del amonio/amoniaco puede llevarse a cabo aumentando el pH hasta 11 (con cal), para convertir la forma amónica NH_4^+ en amoniaco NH_3 , seguido de un burbujeo con aire para arrastrar el amoniaco disuelto. Este proceso es relativamente caro ya que es muy intensivo desde el punto de vista energético. El ión amonio puede también eliminarse por intercambio iónico empleando resinas catiónicas cuyos sitios activos están ocupados inicialmente por sodio o calcio.

Alternativamente, tanto el nitrógeno orgánico como el amoniaco pueden eliminarse utilizando primero bacterias nitrificantes para oxidar todo el nitrógeno a nitrato. Luego el nitrato se somete a desnitrificación por medio de bacterias que lo convierten en nitrógeno molecular, el cual escapa del agua. Es evidente que un agua contaminada con ion nitrato puede ser tratada a través de este último proceso para eliminarlo. Esta segunda etapa de reducción del nitrato requiere de una sustancia que se oxide, por lo que, si es necesario, se puede añadir metanol el cual se convierte a CO_2 durante el proceso:



En algunos casos, el agua saliente del tratamiento terciario es de suficiente calidad para usarse como agua de consumo. Incluso, esta agua vertida aguas arriba en un río, puede utilizarse como agua de bebida aguas abajo tras el conveniente proceso de potabilización.

Alternativas a las plantas de tratamiento

Una alternativa al procesado del agua residual a través de plantas de tratamiento para pequeñas comunidades sería el tratamiento biológico en **zonas pantanosas artificiales**, que contienen plantas como juncos, cañas y nuez moscada. El agua es sometida a un tratamiento primario y posteriormente es conducida a una laguna donde tiene lugar el equivalente a los tratamientos secundario y terciario. La descontaminación del agua se lleva a cabo por la acción de bacterias y otros microorganismos presentes en las raíces de las plantas y rizomas. Estas plantas también absorben metales y aumentan el pH del agua, destruyendo así otros microorganismos nocivos.

Mediante esta técnica, se generan menos lodos, se evita el uso de productos químicos y se requiere el uso de mucha menos energía. Entre los problemas relacionados con

estas instalaciones destaca la presencia de vegetación en descomposición, la cual debe de ser eliminada para que no aumente mucho el valor de DBO, junto con el hecho de la necesidad de amplias superficies de terreno y tiempos de procesado relativamente largos.

En muchas comunidades rurales se utilizan **fosas sépticas** para descomponer el agua residual, ya que las plantas de tratamiento no son factibles. Estos tanques de cemento subterráneos reciben el agua residual a menudo de una sola casa. Aunque los sólidos sedimentan en el tanque, los aceites y grasas flotan, por lo que se extraen periódicamente. Las bacterias del agua residual se alimentan en el lodo del fondo. Una parte del agua purificada fluye fuera de la fosa hacia la zona exterior subterránea donde tiene lugar una posterior descontaminación. El sistema es bastante pasivo y se requieren tiempos largos para que el proceso tenga lugar. Además, el nitrato que se genera no puede reducirse por lo que pueden existir problemas de contaminación del agua subterránea por nitratos.

Tratamiento de cianuros y metales en aguas residuales

El ion cianuro se coordina fuertemente con muchos metales, especialmente con los de transición, y a menudo se utiliza para extraerlos de sus mezclas. En consecuencia, el cianuro es muy utilizado en la minería y para la obtención de recubrimientos metálicos, como oro, cadmio y níquel. Desgraciadamente, este ion es muy venenoso para la vida animal ya que se enlaza fuertemente al hierro de la hemoglobina impidiendo el transporte de oxígeno.

Químicamente es bastante estable, por lo que no se descompone rápidamente en la naturaleza. Esto supone un peligro muy importante para los sistemas acuáticos y para la vida que depende de ellos de uno u otro modo. Es la base conjugada del ácido cianuro de hidrógeno, HCN, un ácido débil ($pK_a = 9,23$) de solubilidad limitada en agua (el ácido disuelto en agua se denomina ácido cianhídrico), ya que es gaseoso a temperatura ambiente. Eso significa que la acidificación de disoluciones que contienen cianuro origina la liberación a la atmósfera de cianuro de hidrógeno, altamente venenoso por las mismas razones, por lo que no se trataría de una buena solución para eliminarlos.

Sin embargo, podemos hacer uso de sus propiedades redox. El carbono en el cianuro se encuentra en un estado de oxidación +2, por lo que puede ser oxidado a CO_2 o HCO_3^- , donde el carbono tiene un estado de oxidación +4. Esto puede conseguirse disolviendo oxígeno molecular, siempre y cuando se utilicen presiones y temperaturas elevadas, lo que hace que sea un proceso muy caro. El proceso redox que tendría lugar sería:



El uso de agentes oxidantes fuertes, como el Cl_2 o el ClO^- , no solo oxida el carbono de +2 a +4, sino también al nitrógeno de -3 a 0 al generarse nitrógeno molecular:



Otro agente oxidante utilizado en el tratamiento de aguas con cianuro es el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), al cual se le añade una sal de cobre como catalizador. Para elevadas concentraciones de cianuro puede llevarse a cabo primero una oxidación electroquímica completando luego el proceso, cuando las concentraciones son bajas,

con ClO^- , por ejemplo.

El cianuro sódico se emplea en Indonesia para aturdir a los peces y poderlos pescar vivos para restaurantes o como peces domésticos. El problema es que mata a los peces pequeños y destruye el coral.

Los metales de transición contaminantes pueden eliminarse del agua utilizando técnicas de precipitación y/o de reducción, formándose en ambos casos sólidos insolubles. La precipitación de hidróxidos o sulfuros ya ha sido mencionada como una de las formas de tratamiento terciario del agua residual. Los hidróxidos generan lodos voluminosos, por lo que deben de tratarse convenientemente.

La **reducción electrolítica** de los metales conduce a su depósito sobre el cátodo. Si en lugar del metal elemental, se desea una disolución concentrada de este, el metal depositado puede ser reoxidado químicamente por adición de peróxido de hidrógeno o también electroquímicamente revirtiendo la polaridad de la célula.

Contaminación de aguas superficiales por fosfatos

Las aguas dulces superficiales son importantes, no solo porque son las principales fuentes del agua de consumo, sino porque son el marco de ecosistemas muy ricos desde el punto de vista de la vida que habita en ellos, tanto animal como vegetal.

Uno de los más famosos casos de contaminación del agua superficial involucra al lago Erie (uno de los Grandes Lagos), del cual se decía en los años 60 que se estaba muriendo.

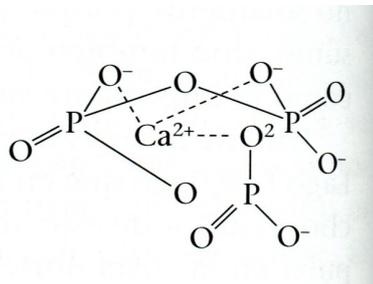


Sus problemas provenían, fundamentalmente, de un exceso de entrada de fosfatos (PO_4^{3-}) provenientes de sus tributarios, como consecuencia del uso intensivo de detergentes, la incorporación de aguas residuales y la escorrentía de terrenos de cultivo que empleaban fosfatos como fertilizantes. Ya que habitualmente hay exceso de otros nutrientes, el fosfato actúa como limitante en los sistemas de agua dulce. Es por ello que la incorporación de fosfatos a estos sistemas conlleva a un crecimiento desahogado de las algas. Aunque las algas por sí solas pueden limitar la respiración de los peces (al convertirse el agua en una sopa densa), lo peor sobreviene cuando estas algas van muriendo ya que la materia vegetal en descomposición agota prácticamente todo el oxígeno del agua, creándose subsidiariamente numerosas sustancias que afectan a la proporción de oxígeno y, como consecuencia de todo esto, los peces terminan muriendo. El agua se vuelve verde, viscosa y fétida. Esta hiperfertilización de la vida vegetal se denomina *eutrofización*.



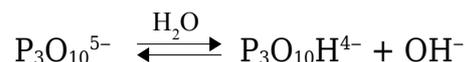
Para corregir el problema, Estados Unidos y Canadá firmaron en 1972 el Acuerdo para la Calidad del Agua de los Grandes Lagos. Desde entonces se han invertido millones de dólares en la construcción de plantas de tratamiento de aguas residuales para paliar este problema, además de restringir los niveles de fosfatos en los detergentes de lavado. Así, la cantidad de fósforo que entra al lago Erie ha disminuido en más de 2/3, y el lago ha vuelto a la vida. Ahora la mayor parte de la entrada de fósforo proviene de fuentes no puntuales, tales como granjas y terrenos de cultivo, mucho más difíciles de controlar.

Los detergentes sintéticos (a diferencia de los jabones) lavan peor con aguas duras ya que se complejan con el Ca^{2+} y el Mg^{2+} en lugar de atender a la limpieza de los tejidos. Para evitar esto, se añaden compuestos denominados formadores, cuya misión es la complejación a los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} formando quelatos (complejos con ligandos polidentados), dejando así libre la actuación de los detergentes.



Complejación de Ca^{2+} con TPS

Uno de los más utilizados ha sido el tripolifosfato de sodio, TPS, ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). Este además, al ser una base débil en disolución acuosa, garantiza al mismo tiempo el ambiente alcalino que es necesario para un lavado efectivo (se origina la saponificación de las grasas convirtiéndolas a su vez en jabones).

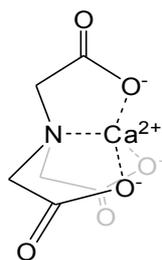


Este polifosfato, cuando se vierte en un curso de agua, termina descomponiéndose en unidades de ortofosfato (PO_4^{3-}), generando H^+ en dicha conversión.



Debido a los problemas ambientales que generan, los fosfatos se utilizan ya escasamente como formadores. Así, el TPS ha sido reemplazado por nitriloacetato de sodio (NTA), una sustancia relacionada estructuralmente con el EDTA, que actúa

quelatando los iones calcio y magnesio con una coordinación tetraédrica. Preocupa su persistencia, ya que su velocidad de degradación es lenta, y su capacidad para disolver metales pesados que pueden finalmente pasar al agua de consumo.



NTA

Otros formadores que se utilizan actualmente incluyen el citrato sódico, carbonato sódico y silicato sódico; otros son zeolitas, aluminosilicatos minerales con grandes canales tubulares que contienen sodio, el cual es intercambiado por calcio (aunque no por magnesio). El problema de las zeolitas es que, al ser insolubles, aumentan los lodos de las aguas residuales, que deben luego eliminarse en las plantas de tratamiento.

El fosfato puede eliminarse de las aguas residuales (como ya se ha visto anteriormente) por medio de la adición de calcio, en forma de hidróxido, formándose así precipitados insolubles de fosfatos de calcio, tales como $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, que pueden eliminarse fácilmente.

Nota.- *Fabricación de jabón casero.* El jabón se obtiene a partir de la reacción conocida como **saponificación**, que tiene lugar sobre las grasas (ácidos grasos) cuando reacciona con una base fuerte (NaOH). Es el principio de las antiguas *coladas* realizadas a partir de cenizas. Con el aceite de cocina usado se puede fabricar jabón artesanal. Sin embargo, lo importante es saber que hay cada vez más municipios con Puntos Verdes que recogen el aceite usado para su reciclaje a nivel industrial. Para preparar jabón a partir de un litro de aceite usado necesitamos 1,25 litros de agua y 100 gramos de sosa (NaOH). Se podrá añadir glicerina o alcohol para darle transparencia y, lógicamente, esencias naturales para darle aroma. En primer lugar, se filtra el aceite usado con una tela para sacarle las partículas que pueda contener de las frituras y se deja en un recipiente. En otro cazo disolvemos la sosa con agua y la calentamos hasta llevarla a ebullición. Para esta operación es recomendable usar gafas protectoras, guantes y una mascarilla. Se añade un puñado de sal y otro de harina. Se vierte luego el aceite usado en el cazo con la sosa y se remueve siempre en el mismo sentido con una espátula hasta formar una pasta espesa y homogénea. En este momento podemos añadir esencias, colorantes y la glicerina, se se desea. La pasta obtenida todavía caliente se traspasa a un molde (por ejemplo, una caja de madera) y se deja enfriar. Es conveniente que este molde lo dejemos dentro de otro recipiente, pues, mientras se enfría, desprende algo de líquido. Una vez bien frío, obtenemos una pastilla de jabón. Se puede usar como jabón de mano o emplear en una lavadora desmenuzando con un rayador en escamas. Aunque parezca mentira, ningún olor del aceite usado se traspasa al jabón.



Haciendo la colada

Técnicas modernas de purificación de aguas residuales y de aire

Los más importantes contaminantes químicos disueltos en las aguas residuales son los compuestos organoclorados, fenoles, cianuros y metales pesados. A continuación se describen algunos de los métodos modernos de purificación de aguas residuales con respecto a estos contaminantes.

1. Destrucción de compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Constituye un grupo muy importante de contaminantes tanto del agua como del aire. Las fuentes más importantes de COVs en Estados Unidos son la evaporación de disolventes (39%), la fabricación de compuestos químicos (24%), y la industria del petróleo y las actividades relativas a su almacenamiento (25%). El efluente del agua residual contaminado con COVs de una planta química o petroquímica se trata habitualmente por medio de un proceso en dos etapas:

- i) Eliminación del agua mediante arrastre por aire ('air stripping'). En este proceso, se hace pasar aire a contracorriente para que los compuestos orgánicos volátiles se transfieran a la fase gas, donde son más solubles. Esta técnica no funciona bien para los fenoles, más solubles en agua.
- ii) Los COVs atrapados por el proceso anterior en una masa de aire húmedo encerrado en un recipiente se someten a un proceso de **oxidación catalítica**. Para ello se hace circular el aire calentado a 300-500 °C sobre platino u otro metal noble (dependiendo del COV) soportado sobre alúmina. Si se trata de compuestos organoclorados, al final del proceso se genera HCl por lo que es necesario hacer pasar la corriente de gas a través de una disolución alcalina antes de emitir los gases de salida a la atmósfera. Precisamente, para el caso de compuestos organoclorados (que pueden terminar envenenando el catalizador), existen unos catalizadores basados en óxido de uranio que resultan ser muy efectivos.

Si se trata de emisiones gaseosas cargadas de COVs, también se suelen someter los gases a un proceso de oxidación catalítica, reduciéndose así la concentración de COVs en un 95%.

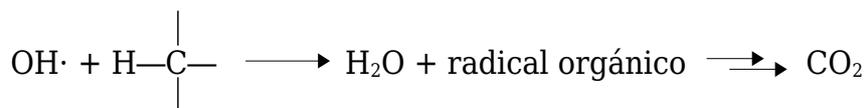
La adsorción de compuestos sobre carbón activo o sobre adsorbentes carbonáceos sintéticos es una tecnología cara, aunque una vez saturados pueden de nuevo regenerarse mediante diversos métodos (tratamiento con vapor, calentamiento, uso de disolventes, etc.). En el caso de adsorbentes sintéticos, se pueden fabricar superficies con determinadas características (por ejemplo, superficies hidrofóbicas o hidrofílicas) en función de lo que queramos descontaminar. Una superficie hidrofóbica resulta especialmente indicada en el caso de compuestos organoclorados o en el proceso de extracción por vapor en un suelo, ya que adsorben menos cantidad de agua e interfiere menos en el proceso de oxidación catalítica posterior.

2. Procesos avanzados de oxidación para la purificación del agua

Los métodos convencionales de purificación de agua a menudo no son efectivos respecto a la eliminación de compuestos orgánicos, tales como compuestos organoclorados que pueden encontrarse a bajas concentraciones. El método convencional para tratar aguas que contienen estos contaminantes es la adsorción sobre carbón activo. Se eliminan pero no se destruyen. El agua residual de la industria papelera también contiene compuestos organoclorados de difícil eliminación.

Con el fin de limpiar agua de estos compuestos estables, se han desarrollado los

denominados **procesos avanzados de oxidación** (PAOs), cuyo objetivo es el de mineralizar los contaminantes, es decir, transformarlos completamente en CO_2 , H_2O y ácidos minerales como HCl . La mayoría de los PAOs involucran la formación de cantidades significativas de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), con una alta capacidad oxidante al ser capaces de abstraer hidrógeno o de adicionarse sobre enlaces múltiples.



Puesto que estos procesos son caros, resulta más económico tratar de eliminar todos los compuestos orgánicos a través de pretratamientos convencionales y reservar su uso únicamente para las sustancias más resistentes. Además, existe el problema de que los radicales hidroxilo reaccionan con los aniones carbonato, generando hidroxoaniones (OH^-) y radicales carbonato ($\text{CO}_3\cdot^-$). Pero estos últimos son inactivos frente a los contaminantes, lo que hace que sea necesario generar una gran cantidad de radicales para que el tratamiento resulte efectivo. Esto se evita reduciendo en lo posible el contenido en carbonatos del agua con las diferentes técnicas ya vistas (adición de CO_2 , precipitación en forma de CaCO_3 , etc.).



La luz ultravioleta (UV) se utiliza a menudo para iniciar la producción de radicales hidroxilo. Comúnmente, se añade peróxido de hidrógeno al agua contaminada (hasta unas 100 ppm más o menos) y se ilumina con luz UV intensa con una longitud de onda entre 200 y 300 nm. El peróxido absorbe bien luz UV en la zona cercana a 200 nm produciéndose la ruptura del enlace O—O, generando así radicales hidroxilo según el siguiente proceso:



De forma alternativa y menos común, pueden generarse radicales hidroxilo a partir de ozono. El ozono se produce y se descompone fotoquímicamente por luz UV. El átomo de oxígeno radical resultante de la descomposición del ozono reacciona con el agua generando agua oxigenada que se descompone en radicales hidroxilo de la forma ya vista en el punto anterior. Una fracción de los átomos de oxígeno estarán en un estado electrónico excitado y podrán reaccionar directamente con el agua para generar radicales hidroxilo.

De igual forma, los radicales hidroxilo pueden generarse sin necesidad de usar luz UV, combinando peróxido de hidrógeno y ozono. La química de los procesos intermedios es compleja, pero puede reducirse de forma sencilla a la siguiente reacción global:



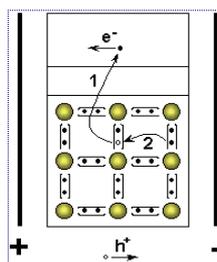
Este método es más barato y fácil de adaptar a los sistemas existentes de tratamiento de agua que cualquier otro sistema PAO.

También es posible generar radicales hidroxilo electrolíticamente. En muchas de estas aplicaciones, primero se oxida un ion metálico (como Ag^+ o Ce^{3+}) para dar lugar a cationes inestables en un elevado estado de oxidación (Ag^{2+} y Ce^{4+} en este caso) los cuales son capaces luego de oxidar al agua (a $\text{H}^+ + \text{OH}\cdot$) por su elevada tendencia a reducirse nuevamente.

El mayor riesgo asociado con los PAOs es que su acción origina subproductos tóxicos. Por ejemplo, en los tratamientos ozono/peróxido y peróxido/UV de un agua subterránea contaminada con tricloroeteno y percloroeteno se forman los ácidos intermedios dicloroacético y tricloroacético, respectivamente, con un 1% de rendimiento.

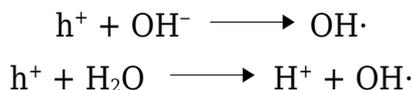
3. Procesos fotocatalíticos

Otra tecnología PAO novedosa para el tratamiento de aguas residuales involucra la irradiación de luz de un sólido semiconductor necesaria para superar la banda prohibida del mismo. Uno de los semiconductores más empleados como fotocatalizador es el dióxido de titanio(IV) ya que no es tóxico, es resistente a la fotocorrosión, es barato, abundante, tiene una banda prohibida en el UV-A, y puede utilizarse a temperatura ambiente. La irradiación con luz de longitudes de onda inferiores a 385 nm produce electrones en la banda de conducción y huecos positivos en la banda de valencia del óxido metálico.



Movimiento de electrones desde la banda de valencia a la de conducción, siendo su flujo hacia el cátodo. Los huecos positivos generados en la banda de valencia fluyen hacia el ánodo

Estos huecos positivos de la banda de valencia actúan como oxidantes, pudiendo reaccionar con iones hidróxido enlazados en la superficie o con moléculas de agua produciendo en ambos casos radicales hidroxilo, los cuales se van a encargar de degradar a los contaminantes:



Los huecos pueden reaccionar también directamente con los contaminantes produciendo cationes radicales que van a terminar degradándose.

Normalmente, la reacción de reducción acoplada consiste en la reacción entre las moléculas de oxígeno disueltas en el agua y los electrones producidos en la superficie del semiconductor, proceso que genera en último término más radicales libres, pero que son relativamente lentos en reaccionar. Si se añade peróxido de hidrógeno, reacciona con el electrón de la banda de conducción para formar un anión radical que evoluciona después para dar un radical hidroxilo, más reactivo:



Esto puede aplicarse, por ejemplo, al caso de fenoles y otros compuestos cancerígenos que suelen estar como contaminantes de aguas subterráneas y superficiales. La etapa dominante respecto a la velocidad de la reacción de degradación en suspensiones de TiO_2 resulta ser la reacción entre el electrón generado y el oxígeno disuelto. Con los fenoles, esta velocidad aumenta si es el agua oxigenada, en lugar del oxígeno, la sustancia que se reduce (gana electrones). La velocidad de oxidación de compuestos organoclorados comunes también aumenta mucho si se añaden oxidantes fuertes.

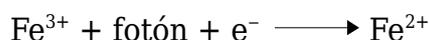
El coste de la energía eléctrica para generar la luz UV es el mayor dispendio de los sistemas PAO convencionales (vistos en el punto anterior). Sin embargo, los basados en suspensiones de TiO₂ son más baratos al necesitar menos energía por molécula de contaminante destruida, de ahí el nombre de fotocatalizadores para estos materiales. Se puede pensar en utilizar luz solar para suministrar la energía necesaria, sin embargo solo un 3% de la energía solar se encuentra en el rango adecuado. Otro problema relacionado con el uso de suspensiones de TiO₂ es la dificultad de separar los diferentes reactivos y productos de la superficie por lo que no son indicados para el tratamiento de grandes cantidades de agua residual.

Se ha experimentado también con TiO₂ inmovilizado en forma de película delgada sobre diferentes superficies. Así, baldosas, techos y paredes recubiertos de una fina película de TiO₂ es suficiente para eliminar olores, contaminantes gaseosos e incluso bacterias en hospitales, simplemente mediante la luz UV generada por los tubos fluorescentes. Se trata, por tanto, de materiales silenciosos, discretos y purificadores.

Otra estrategia encaminada a la reducción de los costes eléctricos relacionados con la generación de luz UV en las instalaciones de tratamiento de agua es diseñar un proceso que opere con luz visible y/o luz UV-A entre 320 y 400 nm, muy abundante en el espectro solar. Un proceso prometedor en ese sentido es el que utiliza sales de hierro(III), las cuales absorben la luz solar. Así, en su forma reducida el Fe²⁺ complejado cede un electrón a una molécula de peróxido de hidrógeno (también añadido al agua) la cual termina descomponiéndose generando radicales hidroxilo.



Los complejos de Fe²⁺ pueden generarse también a partir del Fe³⁺ complejado presente por absorción de la luz solar:

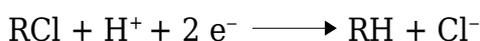


4. Degradación reductiva de halocompuestos

Algunos compuestos perhalogenados reaccionan lentamente con radicales hidroxilo y, por tanto, no se degradan eficientemente por los sistemas PAOs descritos anteriormente. Para estos compuestos, la reacción es mucho más rápida cuando las etapas iniciales del proceso son de reducción en lugar de oxidación. En estos métodos se genera primero un anión dador de electrones que transfiere un electrón al contaminante perhalogenado el cual evoluciona liberando un anión haluro (cloruro en el caso de tratar con compuestos perclorados). Por ejemplo, la presencia del anión radical dióxido de carbono en disolución acuosa conduce a una transferencia electrónica hacia el tetracloruro de carbono (tetraclorometano), el cual se descompone según el siguiente proceso:



Alternativamente, se puede usar la **deshalogenación electroquímica** para iniciar la descomposición de disoluciones diluidas de hidrocarburos clorados en aguas residuales. Sin embargo, el agua compite por los electrones y, consecuentemente, la formación de hidrógeno gaseoso (proveniente de esta) disminuye la eficacia del proceso.



5. Otros procesos avanzados de oxidación

Se ha propuesto un método denominado **oxidación química directa** para la destrucción de residuos orgánicos en fase acuosa, en particular en ambientes contaminados. Este método utiliza oxidantes químicos muy potentes, como el anión peroxidisulfato (también denominado persulfato), $S_2O_8^{2-}$ ($E^0 = +2,07$ V), en medio ácido, a presión atmosférica y a temperaturas moderadas (80-110°C), para oxidar los residuos. Estos procesos no precisan de catalizador ni generan productos secundarios problemáticos. El sulfato obtenido tras el proceso puede reutilizarse para generar nuevamente el oxidante.

Otros agentes oxidantes que se han ensayado son los aniones peroximonosulfato, HSO_5^- , y ferrato, FeO_4^{2-} ; este último, donde el hierro se encuentra en un estado de oxidación +6, posee un elevado potencial de semipila: $E^0 = +2,2$ V. Desgraciadamente, el ion ferrato es inestable.

Una tecnología novedosa para el tratamiento de pequeñas cantidades de COVs en aire utiliza **plasmas fríos**. Consiste en la ionización de átomos por medio de arcos eléctricos o de un cañón de electrones creando así un gran número de electrones libres. Estos reaccionan con oxígeno molecular para producir átomos de oxígeno excitados los cuales reaccionan a su vez con moléculas de agua (al igual que sucedía al emplear ozono) para generar radicales hidroxilo. Estos radicales se encargan de destruir los COVs, como en los procesos ya descritos anteriormente, si bien en el caso de compuestos altamente clorados son los propios electrones los encargados de iniciar la descomposición por el método de reducción ya tratado en el punto anterior.

La ventaja de la generación y uso de plasmas fríos respecto a los métodos térmicos convencionales (en el sentido de que requieren temperaturas relativamente elevadas) es que no es necesario calentar todo el gas en el que está contenido el contaminante. Así, por ejemplo, el gas liberado al calentar un suelo contaminado puede purificarse de esta forma. Los plasmas fríos se han utilizado para tratar óxidos de azufre y nitrógeno en gases de escape. Estos últimos son oxidados a ácido nítrico, el cual puede eliminarse fácilmente al ser muy soluble en agua (ácido fuerte).

La **oxidación catalítica con ozono** es un nuevo proceso utilizado para la purificación de agua subterránea en el que se utiliza un carbón activo especial en reactores de lecho fijo. La reacción del contaminante con ozono tiene lugar en la superficie del catalizador soportador sobre el carbón activo. Puesto que este proceso no depende de la generación de radicales hidroxilo, supera algunas de las dificultades relacionadas con el uso de estos, sobre todo a nivel de obtención de subproductos tóxicos.