



MEMORIA DEL PROYECTO:

Estudio de la minimización de la presencia de cloruros y sulfatos en el agua tratada de la EDAR del Valle del Vinalopó (Alicante)

Noviembre de 2017

**DIRECTORA: NURIA BOLUDA BOTELLA
AUTOR: SERGIO MARTÍNEZ MOYA**

**COLABORADOR: JOSÉ M^a LÓPEZ CABANES
(EDAR DEL VALLE DEL VINALOPÓ)**

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	2
2. OBJETIVOS	8
3. MATERIALES Y MÉTODOS	9
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DEL TRATAMIENTO SECUNDARIO Y TERCIARIO	9
3.2 PRECIPITACIÓN QUÍMICA	9
3.3 SEPARACIÓN POR MEMBRANAS	10
3.4 ENSAYOS EN COLUMNA	11
3.5 ANÁLISIS DE SULFATOS Y CLORUROS	12
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	14
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DEL TRATAMIENTO SECUNDARIO Y TERCIARIO	14
4.2 PRECIPITACIÓN QUÍMICA	15
4.3 SEPARACIÓN POR MEMBRANAS	16
4.4 ENSAYOS EN COLUMNA	19
4.5 ESTUDIO DE COSTES	20
5. CONCLUSIONES	24
6. FUTUROS ESTUDIOS	25
7. AGRADECIMIENTOS	26
8. BIBLIOGRAFÍA	26

1. INTRODUCCIÓN

La importancia de la preservación del medio ambiente está ganando más peso en la sociedad actual, que ha visto cómo las anteriores generaciones han avanzado sin un control de los posibles daños ocasionados al medio. No obstante, el grado de implicación de los países desarrollados es muy bajo, importando más los intereses económicos que los efectos nocivos sobre el medio (Beltrán de Heredia, 2004).

Debido al rápido crecimiento de la población mundial, el desarrollo de la industrialización y una mayor demanda de energía que en el siglo pasado, la escasez de agua ya se ha convertido en un serio problema emergente mundial, que se prevé que será peor en el futuro (Dev, 2017)

En los países desarrollados, el tratamiento de las aguas residuales procedentes de núcleos urbanos e industriales se ha convertido en un requisito indispensable para preservar el medio ambiente. Además la reutilización de las aguas residuales, regulada en España por el Real Decreto 1620/2007, induce a que la depuración de las aguas residuales con el fin de mejorar su calidad sea una necesidad ineludible (Vilanova, 2017).

El presente trabajo se centra en el estudio de los posibles tratamientos de las aguas depuradas de la EDAR del Valle del Vinalopó, para tratar de disminuir la concentración de sulfatos y cloruros. Esta EDAR gestiona las aguas residuales de las poblaciones de Elda, Monòver, Petrer y Sax.



FIGURA 1: Localización de la EDAR

Las aguas que llegan a la depuradora principalmente son de carácter urbano e industrial, puesto que recoge las aguas de los citados municipios y de los correspondientes polígonos industriales. Después del tratamiento de depuración, parte de ellas se reutilizan para el regadío de vid, mientras que el resto se vierten al río Vinalopó como caudal ecológico.



FIGURA 2: Fotografía aérea EDAR del Valle del Vinalopó

Esta depuradora, cuyas líneas de tratamiento podemos ver en la FIGURA 3, está diseñada para tratar un caudal de 24.000 m³/día, no obstante, con datos del año 2016, se puede observar que el caudal tratado normalmente es de 11.541 m³/día y una población servida de 107.612 habitantes. El tratamiento terciario de la planta trata unos 750 m³/día (<http://www.epsar.gva.es/> 2017).

El tratamiento de la línea de aguas se compone de:

- PRETRATAMIENTO
 - Reja de gruesos
 - Reja de finos
 - Desarenador
 - Desengrasador

- TRATAMIENTO PRIMARIO
 - Físico-Químico
 - Decantación

- TRATAMIENTO SECUNDARIO
 - Reactor biológico
 - Decantación
 - Fangos activados con eliminación fósforo

- TRATAMIENTO TERCIARIO
 - Filtración (Percolación)

- DESINFECCIÓN
 - Cloración

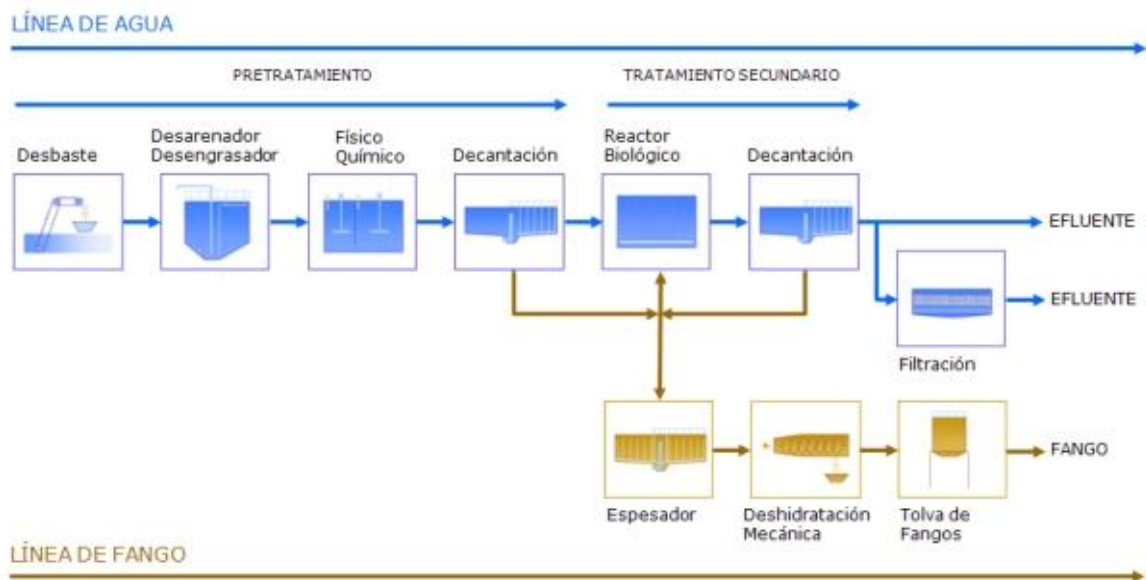


FIGURA 3: Diagrama de bloques de proceso

En cuanto a la línea de fangos, el tratamiento incluye:

- ESPESADOR
 - Gravedad
 - Flotación

- ESTABILIZACIÓN
 - Estabilización con cal

- DESHIDRATACIÓN
 - Centrífuga

Debido a la elevada concentración de sales que llega a la planta, probablemente procedentes de vertidos industriales, el agua de los tratamientos secundario y terciario contienen concentraciones variables y en algunos casos elevadas de cloruros y sulfatos. Por este motivo, la Confederación Hidrográfica del Júcar sanciona con unos 250.000 € al año a la depuradora por incumplir los límites establecidos en la autorización de vertido de la planta (250 mg/L de Cl^- y SO_4^{2-}). Los valores de concentración alcanzados en el agua de salida van a depender de los vertidos realizados pero también de la salinidad del agua de abastecimiento a las poblaciones.

Algunos datos generales sobre estos iones y sus concentraciones habituales en el medio natural se incluyen a continuación.

Los sulfatos forman sales solubles en agua, a excepción de los de Pb, Ba y Sr, y se hallan distribuidos en todas las aguas en forma de sales alcalinas o alcalinotérricas. Debe hacerse una mención, por su importancia, al efecto desfavorable que producen los altos contenidos de sulfatos (300 mg/L o más) en aguas destinadas a obras públicas, generando la sal de Candlot-Michaelis, conocida como “cáncer del cemento” y que destruye irremisiblemente el hormigón. Como efecto positivo, se debe destacar que aguas con importante contenido en sulfatos, insolubilizan metales pesados allí presentes y minimizan su toxicidad, debido a que los valores del producto de solubilidad de sus sales son muy bajos. La mayoría de los ríos españoles tienen contenidos comprendidos entre 50 y 300 mg/L de media (Marín 2003-a; Catalán 1969-a). Los valores establecidos en el Real Decreto 140/2003 para aguas de abastecimiento sitúan el límite en 250 mg/L. Concentraciones superiores a 1,2 g/L se consideran perjudiciales para usos agrícolas.

En cuanto a los cloruros, indicar que su concentración en aguas superficiales no contaminadas se sitúa entre 10 y 30 mg/L, e incluso menor. En los ríos españoles se han encontrado concentraciones desde 2 mg/L hasta 2750 mg/L (Marín, 2003-b). Estas cantidades son muy pequeñas sobre todo si se comparan con el agua de mar que alcanza alrededor de 18 a 19 g/L de ión cloruro, por lo que, excepto en casos de aguas marinas, no son los cloruros sino los sulfatos y los carbonatos los principales responsables de la salinidad de las mismas (Catalán, 1969-b). El ión cloruro es uno de los indicadores típicos de contaminación por agua residual doméstica, cuando no hay influencia de aguas marinas. Es altamente corrosivo y da lugar a deterioros en tuberías y sistemas de distribución de agua, así como en equipos industriales que trabajen con aguas que presenten altos concentraciones de este anión. Asimismo, y en función de su contenido,

del pH del agua y concentración de otros iones presentes en ella, puede degradar también los hormigones, como se ha comentado para los sulfatos.

El agua tratada de la EDAR del Vinalopó se destina a agua de riego, por lo que el contenido en sales debe ser vigilado, pues el agua de riego puede aportar al año unas 5-6 t/ha de sales (Ricardo, 2010) acumulándose en el suelo y afectando a la productividad de los cultivos. Los daños producidos en los cultivos como consecuencia de la acumulación de sales se denomina toxicidad específica, y es visibles a largo plazo cuando se alcanza una concentración tóxica en el suelo. Otro factor a tener en cuenta para la calidad del agua de regadío es la salinidad potencial. Tras la precipitación de las sales menos solubles, quedan en solución el Cl^- y el SO_4^{2-} aumentando notablemente la presión osmótica en los cultivos.

En cuanto a los límites permitidos, la normativa de vertido de aguas residuales depuradas a los cauces de ríos, mares, etc. son restrictivos, buscando la reducción de los impactos al medio. Los límites máximos admitidos para el vertido de las aguas residuales, según la autorización de vertido de la depuradora, es de 250 mg/L para los cloruros y sulfatos, por lo que no se permite el vertido de aguas cuyos valores de estas sales sobrepasen dicha concentración. El agua depurada se utiliza para riego de la vid, y en el caso de que fuera destinada a riego de campos de golf, debería ajustarse al Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas, en la que se establece el control de parámetros microbiológicos entre otros.

Los tratamientos más habituales para eliminación de estos iones pueden ser de naturaleza físico-química, como la precipitación, la separación mediante membranas, o bien a través de procesos biológicos, como la degradación bacteriana. A continuación se comentarán algunos aspectos sobre estos procesos de eliminación.

La **precipitación química** es un proceso efectivo de tratamiento para la eliminación de muchos contaminantes. Depende principalmente de la solubilidad de varios compuestos formados en el agua. La formación de sales insolubles permitirá su precipitación y separación de la disolución (Letterman, 2002). La eliminación de la disolución será tanto más completa (cuantitativa) cuanto más insoluble sea el compuesto formado. Por ejemplo, se pueden eliminar los bicarbonatos del agua mediante la adición de hidróxido

de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el cual forma carbonato de calcio, CaCO_3 , compuesto poco soluble que sedimenta en forma de fino polvo.

La **separación por membranas** permite la concentración y purificación de moléculas en una determinada solución. Las membranas son barreras físicas semipermeables que se disponen entre dos fases diferentes permitiendo que ambas queden separadas, sin contacto directo, pero permiten, de forma selectiva, el movimiento de moléculas entre las fases a través de diferentes gradientes de velocidad. Estas técnicas de membrana se aplican en función del tamaño de las partículas que deben eliminarse: la microfiltración, la ultrafiltración, la nanofiltración y la ósmosis inversa.

La microfiltración y la ultrafiltración son dos técnicas que utilizan membranas porosas. Los materiales correspondientes se fabrican con polímeros orgánicos o con materiales inorgánicos y presentan geometrías de poros diferentes según su concepción. En general la membrana de microfiltración presenta una misma estructura en todo su espesor, mientras que en caso de la ultrafiltración la membrana presenta una estructura asimétrica.

La nanofiltración es un proceso intermedio entre la ósmosis inversa y la ultrafiltración en base a dos características propias:

- Una estructura microporosa con un diámetro de poro típicamente inferior a 2 nm.
- Materiales membranarios que llevan en la mayoría de los casos cargas eléctricas; en consecuencia, los mecanismos de transferencia y los campos de utilización de esas membranas son bien particulares:
 - Punto de corte para solutos de masa molecular inferior a 1000.
 - Presiones de trabajo inferiores y flujo de solvente más elevado que en el caso de la ósmosis inversa.
 - Toma en cuenta a la vez los fenómenos de difusión y de convección para describir el flujo de solvente y de soluto.
 - Intervención del mecanismo de Donnan para la retención de solutos eléctricamente cargados.

Cuando se examinan en forma muy detallada esos mecanismos de transporte, es posible darse cuenta de que estas membranas presentan igualmente un desempeño bien específico tal como una selectividad de separación entre iones monovalentes e iones

multivalentes, así como también entre moléculas del mismo tamaño, que presentan diferente carga eléctrica o no se encuentran cargadas.

El fenómeno de la *ósmosis inversa* se caracteriza por un flujo de solvente (principalmente agua) a través de una membrana bajo la acción de un gradiente de concentración. El flujo de solvente se dirige del compartimiento más concentrado hacia el compartimiento con la solución más diluida. En la práctica si se tiene una solución concentrada de un lado de la membrana y se le aplica suficiente presión se obtiene un solvente puro del otro lado de la membrana (Guizard, 1999). Con respecto a la eliminación de sulfatos, uno de los métodos habituales es el tratamiento por ósmosis inversa, cuyo principal problema es la posibilidad de formar precipitados de calcio y magnesio sobre las membranas cuando se rebasan ciertos niveles, por lo que debe tenerse en cuenta (Medina, 1999).

En cuanto a la **degradación bacteriana**, este proceso consiste en el uso de bacterias para transformar las sustancias a eliminar en otros compuestos más inocuos o que permitan su separación de la fase acuosa como compuestos insolubles. Por ejemplo, en el caso de las bacterias sulfatorreductoras, éstas utilizan los iones sulfato como aceptor final de electrones para el metabolismo de sustratos orgánicos. Las bacterias asimilan una pequeña cantidad de azufre en forma reducida, mientras que el resto se libera como ion sulfuro (Gutierrez, 2007). El sulfuro puede formar sales insolubles, que serán separadas por precipitación.

2. OBJETIVOS

El objetivo del presente estudio es encontrar una solución técnica que permita reducir los contenidos en cloruros y sulfatos del agua procedente de la EDAR del Valle del Vinalopó, con el fin de adecuar los valores de estos iones por debajo del límite establecido en la declaración de vertido.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Para estudiar la minimización de los cloruros y sulfatos en el agua se procedió a realizar una serie de ensayos experimentales en los que se aplicaron diversas técnicas. Las aguas utilizadas fueron muestreadas por técnicos de la EDAR del Valle del Vinalopó y debidamente conservadas para la caracterización de iones mayoritarios.

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DEL TRATAMIENTO SECUNDARIO Y TERCIARIO

Se tomaron muestras de dos puntos de la EDAR, el agua procedente del decantador secundario y el agua procedente de la filtración por percolación como tratamiento terciario. Se analizaron los aniones por Cromatografía Iónica (CI) y los cationes por Espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) en los Servicios Técnicos de la Universidad de Alicante (SSTTIUA).

La CI está íntimamente relacionada con la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). Es un método eficaz para la separación y determinación de iones, y está basado en el uso de resinas de intercambio iónico.

La técnica de ICP-OES permite determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza y ultratrazas, partiendo de muestras en disolución acuosa (SSTTIUA, 2017).

3.2 PRECIPITACIÓN QUÍMICA

En este ensayo se trató de eliminar sulfatos y cloruros mediante precipitación química, añadiendo una serie de reactivos que pudieran formar sales insolubles, para posteriormente ser retiradas mediante centrifugación.

Los compuestos utilizados para realizar la precipitación de los sulfatos y los cloruros fueron:

- Cloruro cálcico dihidratado 99% de riqueza ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- Carbonato de estroncio 98% de riqueza (SrCO_3)

- Acetato de bario ($C_4H_6O_4Ba$)
- Nitrato de plata 0.0141N ($AgNO_3$)

Se tomaron 100 mL de muestra y se le añadió el correspondiente reactivo, se mantuvo en agitación durante 10 minutos para facilitar la mezcla de la muestra con el reactivo. Posteriormente se introdujeron en la centrífuga durante 15 minutos a 11000 r.p.m. para acelerar el proceso de separación.

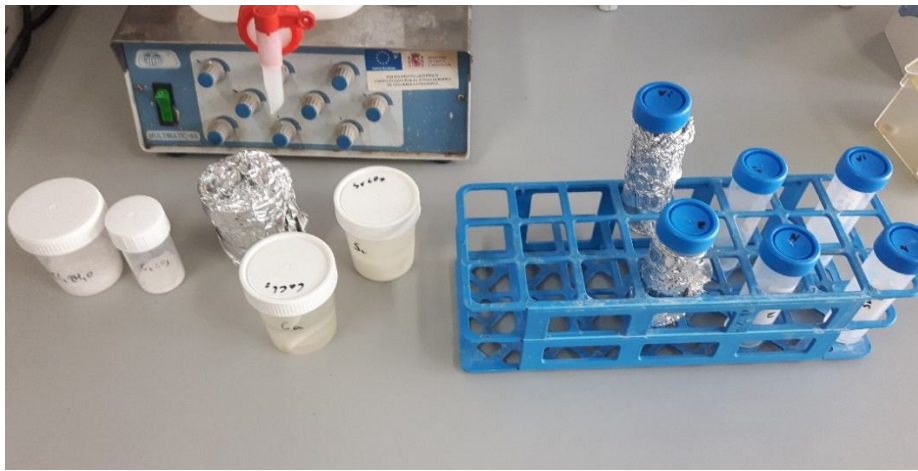


Figura 4: Muestras para la precipitación química

3.3 SEPARACIÓN POR MEMBRANAS

En estos ensayos se procedió a realizar una serie de separaciones mediante un módulo de filtración al que se le introducía nitrógeno gas, subiendo la presión lentamente para forzar el paso del agua a través de la membrana, y así observar el grado de eliminación de cloruros y sulfatos. Las técnicas utilizadas fueron la ultrafiltración, la nanofiltración y la ósmosis inversa.

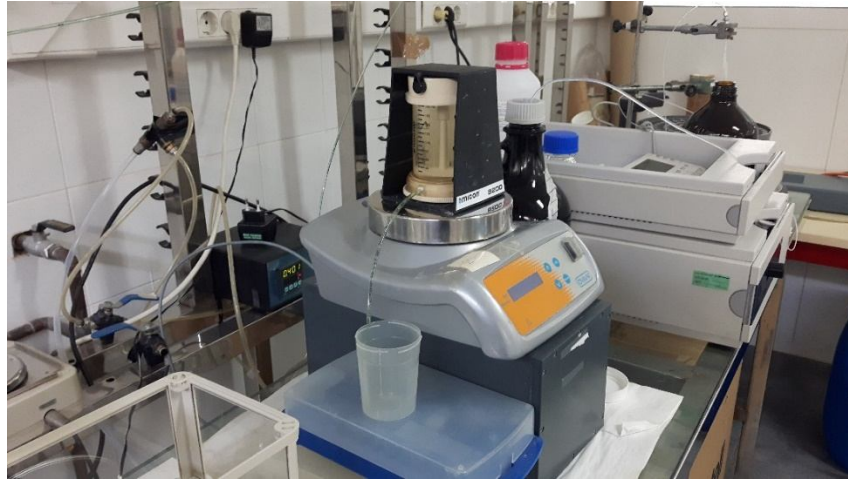


Figura 5: Módulo de filtración

Las membranas utilizadas fueron las siguientes:

- ULTRAFILTRACIÓN
 - MILLIPORE, Polyethersulfone. Filter Code: PBGC, NMWL: 10.000 Da
 - GE infrastructure, Polyethersulfone, Membrane Type: PT, NMWL: 5.000 Da
- NANOFILTRACIÓN
 - GE infrastructure, SEPA CF TF (Thin Film) NF, Membrane Type: HL
- ÓSMOSIS INVERSA
 - Osmonics TFM-50 RO Membrane, TFC (Thin Film Composite)
 - DOW FILMTEC (XLE), Polyamide thin-film composite

3.4 ENSAYOS EN COLUMNA

En el tercer modelo de experimento, se procedió a realizar un estudio en continuo utilizando una columna rellena de suelo previamente caracterizado (Boluda-Botella et al., 2010). Se hizo pasar agua a través de la columna con el fin de saturar el medio poroso con agua residual y estudiar una posible reducción del sulfato, como había sucedido en previos ensayos utilizando agua superficial filtrada y columnas de otras dimensiones. Se utilizaron caudales muy bajos (entre 0.01 y 0.001 mL/s) para tratar de provocar zonas anóxicas y estudiar la posibilidad de proliferación de bacterias sulfatorreductoras en la columna. El dispositivo experimental utilizado se muestra en las Figuras 6 y 7.

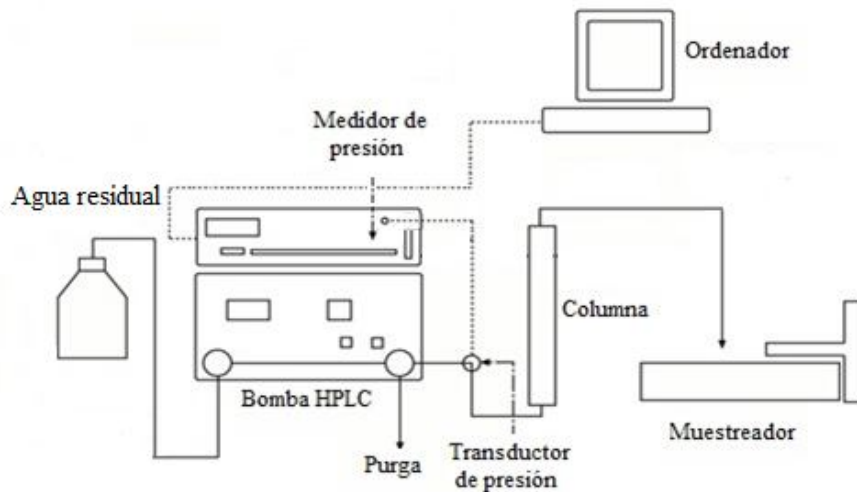


FIGURA 6: Esquema del dispositivo experimental utilizado (Boluda-Botella y col., 2008)

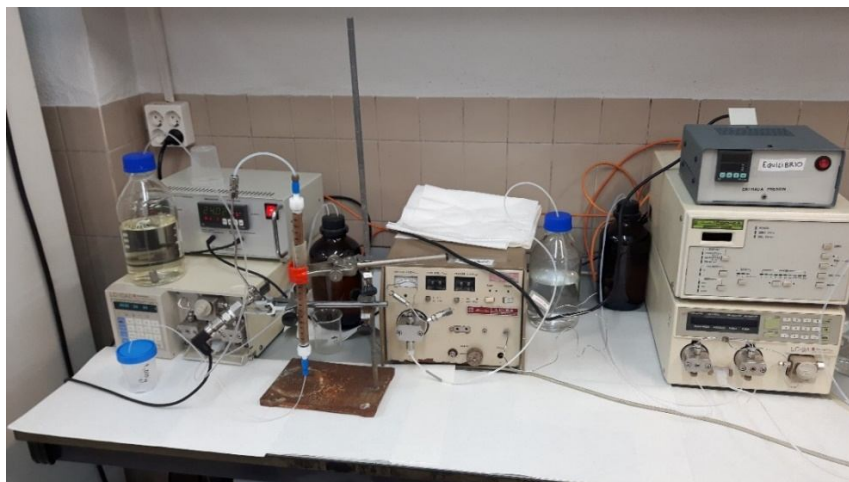


Figura 7: Dispositivo experimental utilizado

3.5 ANÁLISIS DE SULFATOS Y CLORUROS

Para determinar la concentración de sulfato de todas las muestras, en primer lugar, se preparó una recta de calibrado de las siguientes concentraciones de sulfato: 0, 5, 10, 16, 20 y 24 ppm en 50 mL. Estos patrones se prepararon a partir del patrón de 200 ppm de SO_4^{2-} .

Tabla 3: Concentración de sulfatos (ppm), absorbancia medida y recta de calibrado

ppm	Absorbancia
0	0
5	0,063
10	0,129
16	0,219
20	0,279
24	0,329

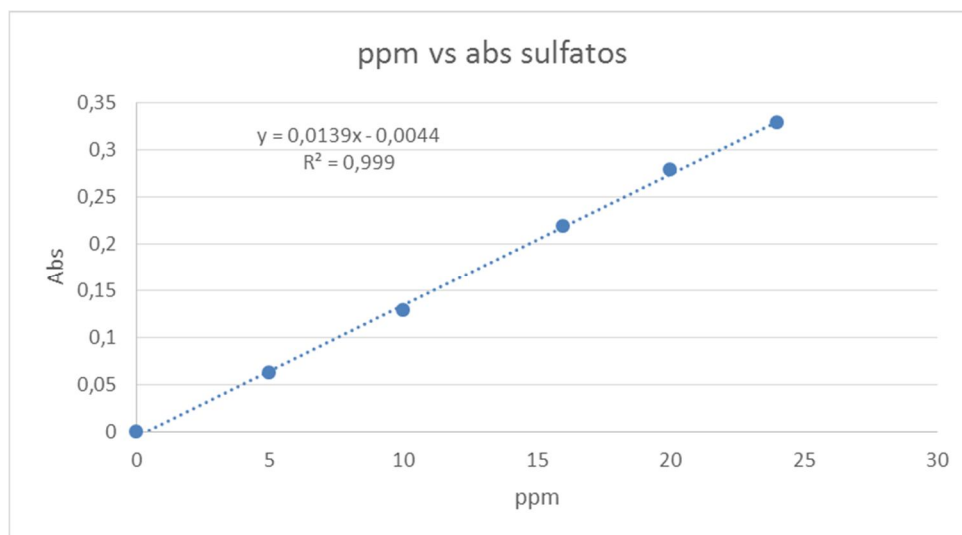


Figura 9: Recta de calibrado para los sulfatos

La recta de calibrado presenta un buen ajuste ($R^2 = 0.999$). Las muestras se diluyeron para que la concentración de sulfatos estuviera entre los límites aceptables para el análisis (0-25ppm). Se prepararon 50 mL, se añadió 1 mL de disolución precipitante de Bario y se homogeneizó durante 1 minuto por agitación suave, dejando otro minuto en reposo. A partir de este momento y en los 15 minutos siguientes se efectuó la medida de la absorbancia con el espectrofotómetro a 420 nm. La concentración de sulfato de las muestras fue calculada con la recta de calibrado, teniendo en cuenta la dilución.

En el caso del ión cloruro, se procedió a hacer la determinación mediante la valoración con Nitrato de plata. Se toma el volumen de muestra necesario, teniendo en cuenta su conductividad, y se lleva hasta 100 mL con agua destilada en un matraz erlenmeyer. Se añade 1 mL de cromato potásico, con lo que la muestra tomará un color amarillo intenso, y a continuación, se valora con solución de nitrato de plata 0.0141N hasta el viraje de amarillo intenso a pardo amarillo. Con el volumen de nitrato de plata

consumido por la muestra y el consumido por el blanco se calcula la concentración de ion cloruro de la muestra.



Figura 8: Bureta para el análisis de cloruros

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DEL TRATAMIENTO SECUNDARIO Y TERCIARIO

Tras analizar las muestras iniciales procedentes del tratamiento secundario y terciario de la EDAR se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 1: Resultados de ICP-OES

	Ca (ppm)	Mg (ppm)	K (ppm)	Na (ppm)	Al (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)
TERCIARIO	143	57.6	23.0	182	0	0	0	0
SECUNDARIO	279	53.4	4448	291	3.46	0	0	0

Tabla 2: Resultados de CI

	Cl ⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	NO ²⁻ (ppm)	Br ⁻ (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)	PO ₄ ³⁻ (ppm)	F ⁻ (ppm)
TERCIARIO	277	162	0.02	0.28	143	2.11	0.32
SECUNDARIO	565	156	7.96	0.52	139	0	0.56

En el caso de los cationes, se experimenta una notable disminución en las concentraciones de calcio y potasio tras el tratamiento terciario utilizado en la planta. En el caso de los aniones observamos una gran disminución de cloruros y una disminución menos notable de los nitritos. El tratamiento terciario se compone de un lecho de gravas en la zona inferior y arenas en la superior y actúa de forma efectiva reduciendo algunos de los compuestos del agua que se encontraban en valores más altos. Ligeras modificaciones en la concentración de algunos iones podrían estar relacionadas con los vertidos puntuales recibidos en la EDAR y con las variaciones en los tiempos de muestreo. Los ensayos se llevaron a cabo con agua procedente del tratamiento terciario.

4.2 PRECIPITACIÓN QUÍMICA

Se realizaron estudios con diferentes elementos precipitantes a unas condiciones de pH y temperatura similares a las que tiene la planta. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3: Resultados de eliminación de sulfatos por precipitación

MUESTRA	TRATAMIENTO	FECHA	[SO ₄ ²⁻] (mg/L)	% ELIMINACIÓN DE SULFATO
1	CaCl ₂	3/11/2017	143	9.47
2	SrCO ₃	3/11/2017	132	16.4
3	AgNO ₃	3/11/2017	148	6.20
4	BaC ₄ H ₆ O ₄	3/11/2017	4.82	96.9
5	CaCl ₂	13/11/2017	151	4.37
6	SrCO ₃	13/11/2017	131	17.1
7	AgNO ₃	13/11/2017	148	6.20
8	BaC ₄ H ₆ O ₄	13/11/2017	5.40	96.6

Tabla 4: Resultados de eliminación de cloruros por precipitación

TRATAMIENTO	FECHA	AgNO ₃ consumido (mL)	Volumen de muestra (mL)	[Cl ⁻] (mg/L)	% ELIMINACIÓN DE CLORURO
CaCl ₂	3/11/2017	164	2	40812	0
SrCO ₃	3/11/2017	15.7	20	375	0
AgNO ₃	3/11/2017	6.50	20	145	47
BaC ₄ H ₆ O ₄	3/11/2017	14.3	20	340	0
CaCl ₂	13/11/2017	164	2	40812	0
SrCO ₃	13/11/2017	16.0	25	306	0
AgNO ₃	13/11/2017	8.70	25	160	41
BaC ₄ H ₆ O ₄	13/11/2017	13.6	20	322	0

En el caso de los sulfatos, la mejor eliminación viene dada mediante la precipitación con bario (96%), mientras que en el caso de los cloruros existe una eliminación en torno a un 50% en el tratamiento con plata. Las diferencias entre las eliminaciones con una misma sustancia no son significativas entre los ensayos realizados en días distintos, y podrían ser atribuidas a diferentes factores, tales como la temperatura y pH. Indicar que para la precipitación con calcio no se puede obtener un valor real de la eliminación de cloruros, puesto que la precipitación se ha realizado con cloruro cálcico que aportaba una gran cantidad de cloruro a la muestra. Otro factor importante puede ser el orden de precipitación, pues por ejemplo en el caso de la plata observamos como la precipitación de cloruros es mucho mayor que la de sulfatos. Esto nos dice que la plata tiene una mayor afinidad a formar sales con el cloruro que con los sulfatos y conforme disminuye la concentración de cloruros en el medio empieza a precipitar sulfato.

4.3 SEPARACIÓN POR MEMBRANAS

Con respecto a la experimentación de la eliminación mediante membranas, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: Resultados para la eliminación por membranas

MUESTRA	TÉCNICA Y MEMBRANA	FECHA	CONC. Cl ⁻ (mg/L)	% ELIM. Cl ⁻	CONC. SO ₄ ²⁻ (mg/L)	% ELIM. SO ₄ ²⁻
1	ORIGINAL	16/10/2017	272	0	157	0
2	ULTRAFILTRACIÓN (GE)	17/10/2017	276	0	100	36.4
3	ULTRAFILTRACIÓN (MILLIPORE)	18/10/2017	278	0	117	25.9
4	ULTRAFILTRACIÓN(GE)	18/10/2017	273	0	101	35.7
5	NANOFILTRACIÓN (GE)	6/10/2017	220	19.1	7.12	95.5
6	NANOFILTRACIÓN (GE)	17/10/2017	229	15.8	14.0	91.1
7	NANOFILTRACIÓN (GE)	19/10/2017	224	17.7	9.68	93.9
8	ÓSMOSIS INVERSA (DOW)	16/10/2017	45.9	83.1	6.90	95.6
9	ÓSMOSIS INVERSA (Osmonics)	23/10/2017	94.0	65.4	4.82	96.9
10	ÓSMOSIS INVERSA (Osmonics)	24/10/2017	103	61.9	8.27	94.7

Se puede observar como los valores obtenidos tras la filtración con las diferentes membranas, corresponden en gran medida con lo que se esperaría en cada una de ellas. La menor eliminación corresponde con las membranas de ultrafiltración que poseen un tamaño de poro muy grande, se observa que no se produce eliminación de cloruros pues el tamaño de poro no permite retenerlos y en el caso de los sulfatos, que poseen un tamaño mayor que los cloruros, se retiene un porcentaje que oscila entre el 25% y el 36% de los sulfatos de la muestra.

La membrana de nanofiltración reduce un pequeño porcentaje los cloruros, entre el 15% y el 19%, pero la eliminación más importante viene dada en los sulfatos, donde se encuentran porcentajes de eliminación muy altos, entre un 91% y un 95%. Esto muestra que para la eliminación de sulfatos, la nanofiltración tiene un tamaño de poro suficiente para impedir que pasen estas partículas.

En el caso de la ósmosis inversa, los valores de eliminación de cloruros son mucho más altos que en las otras, especialmente en la membrana de DOW, donde observamos una eliminación de cloruros de hasta un 83%, mientras que en las otras membranas utilizadas la eliminación de cloruros se encuentra entre el 61% y el 65%. En el caso de los sulfatos, hay una eliminación muy alta, ligeramente superior a la nanofiltración, entre un 94% y un 96%.

En la figura 9 se representa el % de eliminación según el número de muestra, que correspondería a la disminución del tamaño de poro. La tendencia es que según se incrementa el tamaño de poro, la eliminación de los compuestos es menor.

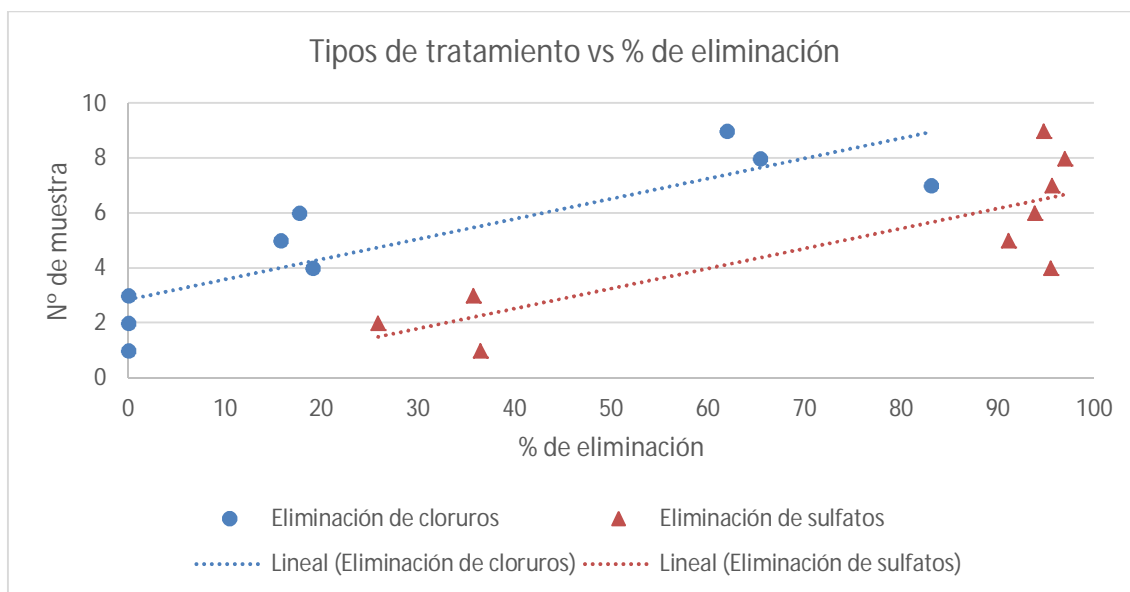


Figura 9: Evolución de la eliminación de compuestos frente a la disminución del tamaño de poro de la membrana

En el año 2016 Sentana y colaboradores realizaron una investigación de reducción de ácidos haloacéticos utilizando las mismas membranas de nanofiltración y ultrafiltración que se han utilizado en este proyecto. En esa investigación se observó que, igual que en este proyecto, las membranas de nanofiltración tenían un porcentaje de eliminación mucho mayor que las membranas de ultrafiltración. Comparando con el presente estudio, se ha observado que la membrana de nanofiltración utilizada tiene un mejor porcentaje de eliminación de sulfatos que de ácidos haloacéticos, mientras que, en las membranas de ultrafiltración, los porcentajes de eliminación son similares (Tabla 6). Esto podría indicar que los sulfatos poseen mayor tamaño que los ácidos haloacéticos y estos a su vez, tienen mayor tamaño que los cloruros, por esa razón encontramos esas diferencias entre los porcentajes de eliminación, o bien que los mecanismos de separación permiten una mayor retención de los sulfatos con relación a los ácidos haloacéticos. Otro aspecto que se observó en la investigación de 2016 es que un pretratamiento mediante floculación mejoraba el rendimiento de eliminación (Sentana et al., 2016).

Tabla 6: Comparación de resultados de eliminación de ácidos haloacéticos, cloruros y sulfatos

	% eliminación de ácidos haloacéticos	% eliminación de sulfatos	% eliminación cloruros
Ultrafiltración 5000	26	35	0
Ultrafiltración 100000	22	26	0
Nanofiltración GE HL	77	93	17

4.4 ENSAYOS EN COLUMNA

En lo referente a la experimentación en columna, se hizo pasar agua procedente de la EDAR del Valle del Vinalopó con un caudal entre 0.01 y 0.001 mL/s. Todos los días se pesaba el volumen eluido de la columna y se medía el caudal para comprobar que este fuera estable, cada 2-3 días se recogía el volumen obtenido, y se analizaban cloruros y sulfatos para ver si se producía disminución. Se mantuvo durante 4 meses este ensayo, sin embargo, no se experimentaron cambios notables en los niveles de cloruros y sulfatos durante el tiempo que duró el experimento (Tabla 7). Tampoco en el resto de parámetros analizados. Por tanto, no se produjo crecimiento de bacterias sulfatorreductoras a pesar de los bajos caudales utilizados y de que se había utilizado el mismo relleno de columna que en ensayos previos donde se obtuvo la eliminación del 100 % del sulfato del agua de entrada.

Tabla 7: Agua de entrada y de salida de la columna

	Entrada (ppm)	Salida (ppm)
Calcio	143	142
Magnesio	57.6	76.3
Potasio	23.0	42.9
Sodio	182	183
Cloruros	277	360
Sulfatos	162	165

La ausencia de crecimiento bacteriano pudo deberse a diferentes factores:

- El suelo utilizado fue usado en un experimento similar hace años donde se produjo la aparición de bacterias sulfatorreductoras, sin embargo, puede ser que

actualmente no haya esporas de resistencia de las bacterias sulfatoreductoras o no se han reproducido las condiciones para que se desarrollaran las bacterias.

- Las bacterias sulfatoreductoras necesitan ausencia de oxígeno, se asumió que, a caudales tan bajos, el oxígeno en la columna se consumiría, pero parece ser que no fue así por lo que para estudios posteriores se debería medir el oxígeno disuelto.
- El estudio se realizó en continuo, por lo que un flujo constante de agua podría haber causado que las bacterias no formaran colonias y pudieran asentarse, por lo que para el futuro se deberán llevar a cabo experimentos en flujo continuo y discontinuo.
- La aparición de otras bacterias aerobias que hayan impedido el asentamiento de las bacterias sulfatoreductoras.

4.5 ESTUDIO DE COSTES

Para el estudio de costes por precipitación se ha tomado un caudal de 200 m³/día para ser tratado, que posteriormente se mezclará con el resto del caudal no tratado, para obtener finalmente el caudal correspondiente al total del agua del tratamiento terciario (750 m³/día). Se ha procedido de esta forma ya que la eliminación, sobre todo de sulfatos, por parte de los reactivos es alta, y de esa forma se ahorra en costes y se evita la remineralización del agua, si fuera oportuno. En las tablas siguientes se muestran los costes aproximados de cada uno de los reactivos en función del caudal tratado por el sistema terciario (cabe destacar que los reactivos están añadidos en exceso para asegurar, en la medida de lo posible, la precipitación).

A rasgos generales vemos que el tratamiento con reactivos supondría un coste elevado, no obstante, los precios que se han utilizado son los de reactivos de laboratorio (a menor escala) por lo que se debería analizar si existen precios para compras a gran escala que pudieran reducir los costes. También cabe destacar que en la experimentación se han usado los reactivos en exceso para asegurar la eliminación, por lo que si se ajustan las concentraciones óptimas se reducirán los costes.

Tabla 8: Costes relativos al carbonato de estroncio

Carbonato de estroncio	
Precio 500 g (€)	227
Precio por gramo (€/g)	0.45
Precio por kg (€/kg)	454
Cantidad utilizada (g)	5
Volumen utilizado (mL)	100
Volumen utilizado (m ³)	1.00E-04
Volumen a tratar en planta(m ³ /día)	200
Cantidad utilizada en planta (g)	1.00E+07
Cantidad utilizada en planta (kg)	1.00E+04
Precio del reactivo utilizado en planta (€)	4.54E+06

Tabla 9: Costes relativos al cloruro de calcio

Cloruro de calcio	
Precio 1 kg (€)	26.9
Precio por gramo (€/g)	0.03
Precio por kg (€/kg)	26.9
Cantidad utilizada (g)	6
Volumen utilizado (mL)	100
Volumen utilizado (m ³)	1.00E-04
Volumen a tratar en planta(m ³ /día)	200
Cantidad utilizada en planta (g)	1.20E+07
Cantidad utilizada en planta (kg)	1.20E+04
Precio del reactivo utilizado en planta (€)	3.23E+05

Tabla 10: Costes relativos al acetato de bario

Acetato de bario	
Precio 500 g (€)	154
Precio por gramo (€/g)	0.31
Precio por kg (€/kg)	308
Cantidad utilizada (g)	3
Volumen utilizado (mL)	100
Volumen utilizado (m ³)	1.00E-04
Volumen a tratar en planta(m ³ /día)	200
Cantidad utilizada en planta (g)	6.00E+06
Cantidad utilizada en planta (kg)	6.00E+03
Precio del reactivo utilizado en planta (€)	1.85E+06

Tabla 11: Costes relativos al nitrato de plata

Nitrato de plata	
Precio 1kg (€)	43.7
Precio por gramo (€/g)	0.04
Precio por kg (€/kg)	43.7
Cantidad utilizada (g)	5
Volumen utilizado (mL)	100
Volumen utilizado (m ³)	1.00E-04
Volumen a tratar en planta(m ³ /dia)	200
Cantidad utilizada en planta (g)	1.00E+07
Cantidad utilizada en planta (kg)	1.00E+04
Precio del reactivo utilizado en planta (€)	4.37E+05

En lo referente a los costes por el tratamiento de separación por membranas, se considera un caudal de 750 m³/día, y se calculará el precio de las membranas tratamientos de nanofiltración y de ósmosis inversa, sin tener en cuenta el consumo energético y los costes de operación.

En lo que respecta a la nanofiltración se ha seleccionado la membrana de GE infrastructure, SEPA CF TF (Thin Film) NF, Membrane Type: HL4040TM, cuyo precio es aproximadamente 263,74 €por cartucho. En la siguiente tabla se muestran los costes del total de membranas que harían falta para tratar el agua.

Tabla 12: Datos del coste de las membranas en la nanofiltración

Nanofiltración (GE NF HL4040TM) conversión del 98 %	
Agua tratada (m ³ /día)	750
Caudal de agua permeada (m ³ /día)	735
GFD (galeones/pie ² /día)	15
GFD (m ³ /m ² /día)	0,6
Superficie total de la membrana (m ²)	8,2
X	1225
Nº Membranas	149
Precio por membrana (€)	263,74
Precio del total de membranas (€)	39400

En el caso de la Ósmosis inversa se ha seleccionado la membrana de DOW FLMTEC XLE-2521, cuyo precio es aproximadamente 238 € por cartucho. En la Tabla 13 se incluyen los costes del total de membranas que harían falta para tratar el agua.

Tabla 13: Datos del coste de las membranas en la ósmosis inversa

OI (DOW XLE-2521) conversión del 70 %	
Agua tratada (m ³ /día)	750
Caudal de agua permeada (m ³ /día)	525
GFD (galeones/pie ² /día)	15
GFD (m ³ /m ² /día)	0,6
Superficie total de la membrana (m ²)	13
X	875
Nº Membranas	67
Precio por membrana (€)	238
Precio del total de membranas (€)	16019

Se puede observar que el coste total de las membranas de nanofiltración es más alto que el de las membranas de ósmosis inversa, no obstante, el encarecimiento del proceso de ósmosis inversa viene dado por el consumo energético, pues el tratamiento de ósmosis inversa necesita más energía que el de nanofiltración, siendo este factor uno de los más importantes en los costes del tratamiento. Hay que tener en cuenta además, que los costes de operación del proceso de ósmosis inversa son más elevados que los del tratamiento con membranas de nanofiltración, debido a un mayor ensuciamiento, requerimiento de reactivos antiincrustantes, eliminación del cloro residual, entre otros aspectos a tener en cuenta.

5. CONCLUSIONES

Una vez finalizado el estudio y analizados los resultados obtenidos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

-El tratamiento terciario de la planta reduce la concentración de algunos de los iones mayoritarios, que presentan valores más altos en el agua procedente del tratamiento secundario.

-La precipitación con bario es la más efectiva en lo que respecta a la eliminación de sulfatos, con unos porcentajes de eliminación en torno al 96%. La precipitación con plata es la más efectiva para reducir los cloruros de las muestras, con unos porcentajes de eliminación del 50%.

-En la eliminación de sulfatos mediante técnicas de membrana, las mejores eliminaciones se obtienen de las membranas de nanofiltración y ósmosis inversa de forma bastante similar, no obstante, la nanofiltración supone un menor coste que la ósmosis inversa, por lo que sería la más óptima para la eliminación de los sulfatos.

-En cuanto a la eliminación de cloruros por técnicas de membrana, las mejores eliminaciones vienen dadas por las membranas de ósmosis inversa que destacan claramente sobre las demás, por lo que la técnica de membrana más óptima para su eliminación es la ósmosis inversa.

-A la hora de realizar una eliminación de ambos compuestos de forma combinada mediante el empleo de técnicas de membrana, la ósmosis inversa es la mejor opción pues, a pesar de ser la opción económicamente más cara, tiene unos porcentajes de eliminación muy altos de sulfatos y bastante altos de cloruros, y destacan por encima del resto de técnicas empleadas.

-Se podría realizar una nanofiltración antes de la ósmosis inversa para reducir el ensuciamiento de las membranas y aumentar la vida útil de estas.

-Los costes de los reactivos en la eliminación por precipitación son muy superiores a los costes del tratamiento por membranas, por lo que se recomendaría priorizar, en el caso de los costes, el tratamiento por membranas frente al de precipitación química.

-La experimentación en columna no dio los resultados esperados, pues no se consiguió realizar la eliminación de ninguno de los compuestos del agua de entrada. No se produjo formación de colonias de bacterias sulfatorreductoras en el medio de relleno de la columna, como sucedió en anteriores ensayos con diferentes columnas de laboratorio.

-A partir de este proyecto, se recomienda realizar estudios posteriores para complementar los resultados obtenidos.

6. FUTUROS ESTUDIOS

A partir de este proyecto, se recomienda en un futuro realizar una serie de investigaciones para ampliar el estudio realizado sobre este tema:

-Estudio de los caudales de entrada de los diferentes municipios y polígonos industriales que llegan a la EDAR, para poder identificar caudales excesivamente salinos que sean los causantes de los altos niveles de cloruros y sulfatos en la entrada. Una vez identificados se podrán derivar ciertos caudales o realizar mezclas o tratamientos que reduzcan los niveles salinos.

-Estudios en columna con inoculación directa de bacterias sulfatorreductoras para intentar reducir los niveles de sulfatos del agua mediante la aportación directa de estos microorganismos.

-Estudio de las concentraciones exactas de dosificación de reactivos para que suceda el fenómeno de la precipitación química, así como experimentar variando la temperatura y el pH, los dos factores que afectan en mayor medida a la precipitación, para poder aumentar los porcentajes de eliminación en los rangos permitidos en el sistema de depuración de la EDAR.

-Simulación de la implantación de los sistemas de filtración en planta mediante el uso de software proporcionado por la empresa de las membranas, así como estudio de los consumos energéticos de cada proceso.

7. AGRADECIMIENTOS

A la Conselleria de Agricultura, Medio Ambiente, Cambio Climático y Desarrollo Rural de la Generalitat Valenciana, por la ayuda para cofinanciar el presente proyecto de investigación aplicado a recursos hídricos en la Comunitat Valenciana.

Al Dr. José M^a López Cabanes y al personal de la EDAR del Valle del Vinalopó por las muestras y datos proporcionados de la planta depuradora.

Al Instituto de Ingeniería de Procesos Químicos y al Instituto Universitario del Agua y las Ciencias Ambientales (IUACA) de la Universidad de Alicante por el apoyo técnico y equipamiento proporcionado para realizar la presente investigación.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Beltran de Heredia, A., Torregrosa, J., y González, T. (2004) Experimentación en el tratamiento de aguas residuales. Universidad de Extremadura (p. 7).
- Boluda-Botella, N., Gomis-Yagües, V. y Ruiz-Beviá, F. (2008) Influence of the transport parameters and chemical properties of the sediment in experiments to measure reactive transport in seawater intrusion. *Journal of Hydrology*, 357, (p. 29-41).
- Boluda-Botella, N., León, V.M., Cases, V, Gomis, V. y Prats, D. (2010) Fate of linear alkylbenzene sulfonate in agricultural soil columns during inflow of surfactant pulses. *J. Hydrol.*, 395, (p. 141-152).
- Catalán, j. (1969-a) Química del agua. BELLISCO. (p. 209-210).
- Catalán, j. (1969-b) Química del agua. BELLISCO. (p. 215).
- López-Ortiz, C.M., Boluda-Botella, N., Prats-Rico, D., Sentana-Gadea, I. 2018. Fate of parabens and 4-hydroxybenzoic acid in aquifer materials columns during step experiments with fresh and sea waters. *Journal of Hydrology* 557, 335–347. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.12.032>.

- Dev, S., Roy, S., y Bhattacharya, J. (2017) Optimization of the operation of packed bed bioreactor to improve the sulfate and metal removal from acid mine drainage. *Journal of Environmental Management*, 200, (p. 135-144).
- EPSAR (2017). <http://www.epsar.gva.es/> 2017
- Gomis, V., Boluda, N., Ruiz, F., 1997. Column displacement experiment to validate hydro-geochemical models of seawater intrusions. *J. Contam. Hydrol.* 29, 81–91.
- Gomis-Yagües, V., Boluda-Botella, N., Ruiz-Beviá, F., 2000. Gypsum precipitation as an explanation of the decrease of sulphate concentration during seawater intrusion. *J. Hydrol.* 228, 48–55.
- Guizard, C. (1999) Técnicas membranarias de filtración de líquidos, Micro-, Ultra-, Nanofiltración y Ósmosis inversa. Cuaderno FIRP S451-B, módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales, laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos. Universidad de los Andes, escuela e ingeniería química.
- Gutierrez, A.V., Terrazas, L.E. y Álvarez, M.T. (2007) Aislamiento y cultivo de bacterias sulfatorreductoras acidófilas para la producción de sulfuro biogénico para la precipitación de metales pesados. Universidad Mayor de San Andrés, facultad de ciencias farmacéuticas y bioquímicas.
- Letterman, R. (2002) Calidad y tratamiento del agua, manual de suministros de agua comunitaria. McGraw-Hill Profesional. (p. 645).
- Marin, R. (2003-a) Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos, tratamiento y control de calidad de aguas. Diaz de Santos. (p. 22).
- Marin, R. (2003-b) Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos, tratamiento y control de calidad de aguas. Diaz de Santos. (p. 29).
- Medina, J.A. (1999) Desalación de aguas salobres y de mar. Osmosis inversa. MP. (p. 38)
- Ricardo, S., Ramírez, R., Núñez, R. y López, V. (2010). Evaluation of the potential salinity of waters for irrigation in the Cauto basin. *Ciencias Holguín*.
- Sentana, I., Benraouane, O., Ait-Amar, H., Varó, P., Boluda, N., Trapote, A., y Prats, D. (2016) Reduction of haloacetic acids in natural surface water by integrated treatment: coagulation and membrane processes. *Desalination and Water Treatment*. 1-10.

- SSTTIUA (2017). Servicios técnicos de investigación de la Universidad de Alicante. <https://ssti.ua.es/>.
- Vilanova, R., Santín, I., y Pedret, C. (2017) Control y Operación de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales: Modelado y Simulación. *Revista Iberoamericana de Automática e Informática Industrial RIAI*, 14(3), (p. 217-233).