

UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS



Departamento de Biología y Geología, Física y Química Inorgánica

TESIS DOCTORAL

Aplicación del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita en la sorción de contaminantes para la regeneración de aguas depuradas

Memoria presentada para optar al título de Doctor por la Universidad Rey Juan Carlos por:

María Leal Meca

Director:

F. Javier Lillo Ramos

Móstoles, 2015

F. JAVIER LILLO RAMOS, Profesor Titular de Universidad del Departamento de Biología y Geología, Física y Química Inorgánica de la Universidad Rey Juan Carlos

INFORMA:

Que el trabajo descrito en la presente memoria, titulado "*Aplicación del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita en la sorción de contaminantes para la regeneración de aguas depuradas*", ha sido realizado por Dña. María Leal Meca bajo mi dirección. Asimismo, autorizo su presentación para que sea defendido como *Tesis Doctoral*.

Y para que conste y surta los efectos oportunos, firma el presente en Móstoles a 16 de mayo de 2015.

F. Javier Lillo Ramos

A mis padres y a Fran

Agradecimientos

Cuando parecía que nunca iba a llegar el momento, aquí me encuentro, cerrando la Tesis y pensando en no olvidarme de nadie que de una manera u otra haya aportado su granito de arena en este largo proceso de creación.

En primer lugar quiero darle las gracias a Javier Lillo, mi director de Tesis. Javier, gracias por haber confiado en mí, primero en la realización del Practicum, y posteriormente por haberme dado la oportunidad de unirme al programa Consolider-TRAGUA momento que considero que supuso el impulso definitivo de mi andadura científica. Gracias también por tu infinita paciencia, por tu tranquilidad, por tus consejos... Ha sido un placer trabajar contigo todos estos años y espero seguir haciéndolo otros tantos.

Durante el tiempo de realización de la Tesis he podido trabajar en dos organismos diferentes: la fundación IMDEA Agua y la Universidad Rey Juan Carlos. La cantidad de situaciones y gente que he conocido en ambos organismos me ha enriquecido tanto profesional como personalmente. Por ello quiero dar las gracias a mis compañeros de la que siempre será “La Rey”, especialmente a Raquel, Álvaro y Paco por tantas horas compartidas y por el empujón final. Iván, gracias por tus sabios consejos, y Rocío, gracias por apremiar y por tu ayuda.

Y...¿qué decir de la gran familia imdeana? Fue un placer compartir tantas horas con vosotros, tanto con los que estáis como con los que estuvisteis (Julio, Víctor, Patri, Ana...). Durante un tiempo fuisteis mi segunda familia. Además allí he conocido a tres grandes personas y mejores amigos: Sonia, Rubén y Alberto. Gracias por estar siempre disponibles a pesar de que nuestros caminos se hayan alejado un poco.

Pero si algo ha marcado mi estancia en IMDEA Agua han sido las infinitas e interminables horas de laboratorio, con las múltiples “meteduras de pata” y las no pocas inundaciones del laboratorio. Gracias Carol y Pako por vuestro aguante, por vuestra sonrisa y por vuestra ayuda.

Otro de mis grandes descubrimientos en IMDEA ha sido Raffa. Tu llegada fue como un soplo de aire fresco y una buena dosis de energía. Gracias por hacer siempre las preguntas necesarias en los momentos oportunos, por tu visión crítica, y sobre todo, por estar siempre ahí.

Quiero hacer una mención especial a mis “baby-CONSOLIDER” a los que estaré eternamente agradecida: Ángel, Raquel y Virtu. Ángel, por tu punto de locura e inquietud constante tan necesarios en tantas ocasiones; Raquel, porque el comienzo de esta Tesis no habría sido posible sin tu ayuda; y Virtu... por tantas cosas y tantos momentos (darían para llenar un libro). A los tres, muchas gracias por todo, pero sobre todo, por vuestra amistad.

Como se suele decir, quien tiene un amigo tiene un tesoro. En este sentido me considero afortunada. A parte de los ya mencionados, no pueden faltar los ambientólogos y las dechathlonianas con los que trece años después y a pesar de las dificultades, seguimos compartiendo días de risas y muy buenos momentos. Gracias a todos por haber creído siempre en mí y en que sería capaz de sacar esta Tesis adelante.

Para mi familia sólo tengo palabras de agradecimiento, especialmente para mis padres y mi hermana. Ellos son los máximos responsables de que sea quien soy y de que haya llegado hasta aquí. Gracias por vuestro apoyo y comprensión.

En último lugar quiero darle las gracias a una de las personas más importantes de mi vida. Fran, gracias por tu apoyo incondicional, por cuidarme tanto (especialmente en el tramo final de la Tesis) y por tu infinita paciencia. Llegar hasta este punto habría sido mucho más difícil sin ti.

A todos, GRACIAS.

Resumen

Cuando se planean actividades de recarga artificial de acuíferos con aguas regeneradas no sólo debe garantizarse el cumplimiento de los criterios recogidos en el R.D. 1620/2007 sobre reutilización de aguas residuales, sino que se debería asegurar el no deterioro de la calidad de las aguas subterráneas. En ese contexto de reutilización de aguas regeneradas y protección de la calidad de las aguas subterráneas, en esta *Tesis* se ha estudiado la capacidad de sorción de diferentes contaminantes presentes en las aguas residuales tratadas, que muestran el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita, por tratarse de materiales susceptibles de instalación en un lecho permeable reactivo, a través del cual se puede llevar a cabo la recarga. Para llevar a cabo este estudio, se han realizado ensayos de sorción y desorción tipo *batch* y ensayos de sorción en columna, precedidos de una pormenorizada caracterización de los materiales reactivos que ha constituido la base para la interpretación de los resultados obtenidos.

Los resultados han demostrado que el carbón activo no sólo es eficaz en la eliminación de los microcontaminantes orgánicos, sino que también presenta elevada afinidad por los contaminantes inorgánicos (NH_4^+ y PO_4^{3-}) y por el carbono orgánico disuelto. En general, el proceso de sorción es de carácter histerético e irreversible. La gran sorción observada se relaciona con su carácter anfótero, con las interacciones π - π y con su gran área superficial y volumen de microporos.

El comportamiento observado en los ensayos de la clinoptilolita y la palygorskita es algo más complejo. Ambos materiales han demostrado una elevada afinidad por los contaminantes de carácter catiónico (NH_4^+ , atenolol y codeína) debido, fundamentalmente, a su capacidad de intercambio catiónico. En lo que a la sorción de compuestos neutros (acetaminofén, cafeína, cotinina, carbamazepina, 4-AAA y A-FAA) y aniónicos (PO_4^{3-} , ketoprofeno, sulfametoxazol y naproxeno) se refiere, los resultados obtenidos son muy dispares. Los parámetros que podrían determinar la retención de un compuesto neutro o aniónico parecen ser el tamaño de los poros y el contenido en materia orgánica de los materiales, así como el tamaño de la molécula y la hidrofobicidad de los contaminantes. Fenómenos como el intercambio de ligandos, los puentes catiónicos, de agua o de hidrógeno, junto con las fuerzas de *van der Waals* parecen ser los principales mecanismos responsables de la sorción de estos compuestos.

Los experimentos en columna han revelado la importancia del papel desempeñado por el establecimiento de poblaciones microbianas. Por otro lado, los coeficientes de partición obtenidos en este tipo de ensayos son inferiores a los conseguidos en los ensayos tipo *batch*, posiblemente debido a las diferentes relaciones material reactivo-agua depurada, y a las velocidades y a los tipos de equilibrio desarrollados en los ensayos de sorción en continuo. A pesar de ello, los lechos permeables reactivos constituyen una buena alternativa en la regeneración de aguas depuradas debido a la variedad de propiedades sortivas de los materiales considerados, y consecuentemente, a la posibilidad de un diseño que incluya el tratamiento secuencial y diferencial aportado por los mismos.

Abstract

Artificial recharge activities with reclaimed wastewater should ensure not only compliance with the criteria set out in the Royal Decree 1620/2007 about wastewater reuse, but also they should guarantee the non-deterioration of the groundwater quality. In this scenario of water reuse and groundwater protection, this *Thesis* has studied the sorption capacity of activated carbon, clinoptilolite and palygorskite, as reactive materials to be installed in a permeable reactive bed included in an artificial recharge system. To attain this goal, column sorption and batch sorption-desorption tests have been carried out. A detailed characterization of the reactive materials preceded the experiments, being the basis for the interpretation of the experimental results.

The results showed that the activated carbon is not only effective in the removal of organic micropollutants, but also this material has high affinity for inorganic contaminants (NH_4^+ and PO_4^{3-}) and dissolved organic carbon. In general, the sorption process is hysteretic and irreversible. The large observed sorption on the activated carbon is related to its amphoteric character, to the π - π interactions and to its large surface area and volume of micropores.

The observed behavior of clinoptilolite and palygorskite is more complex. Both materials have a high affinity for cationic contaminants (NH_4^+ , atenolol and codeine) due mainly to their cation exchange capacity. As for the sorption of neutral (acetaminophen, caffeine, cotinine, carbamazepine, 4-AAA and A-FAA) and anionic compounds (PO_4^{3-} , ketoprofen, naproxen and sulfamethoxazole), the results are very different. The parameters that could determine the retention of a neutral or anionic compound appear to be the pore size and the organic matter content of the materials and the molecular size and hydrophobicity of the contaminants. Ligand exchange, cationic, water or hydrogen bridges, and *van der Waals* forces appear to be the mechanisms responsible for the sorption of this set of compounds.

The column experiments have revealed the important role of the microbial communities established in the columns. On the other hand, the obtained partition coefficients from the column tests are lower to those got from the batch experiments. This is likely due to the different reactive materials/treated wastewater ratios, and to the different rates and equilibrium conditions developed in the continuum sorption tests. Nevertheless, reactive permeable beds could be a good alternative in the regeneration of wastewater due to the variety of sorption properties of the studied materials, and consequently, to the chance of design including a sequential and differential treatment provided by them.

Índice de contenidos

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1. EL PROBLEMA DE LA ESCASEZ HÍDRICA	3
2. REUTILIZACIÓN	7
2.1. NOTAS HISTÓRICAS.....	8
2.2. MARCO LEGISLATIVO Y EVOLUCIÓN DE LA REUTILIZACIÓN	9
2.2.1 <i>Ámbito internacional</i>	9
2.2.2 <i>Ámbito europeo</i>	11
2.2.3 <i>Ámbito estatal</i>	13
3. USOS DE LAS AGUAS REGENERADAS	18
3.1. RECARGA ARTIFICIAL DE ACUÍFEROS	20
4. LECHOS PERMEABLES REACTIVOS	23
4.1. MATERIALES REACTIVOS	25
5. CALIDAD DEL AGUA	27
6. OBJETIVOS	30
7. BIBLIOGRAFÍA	34
CAPÍTULO II: ENFOQUE METODOLÓGICO	39
1. ASPECTOS GENERALES	41
2. SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES REACTIVOS	42
3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES REACTIVOS	44
4. VELOCIDADES DE REACCIÓN Y REACTIVIDAD DE LOS MATERIALES	44
4.1. ENSAYOS TIPO <i>BATCH</i>	45
4.1.1 <i>Ensayos cinéticos</i>	45
4.1.2 <i>Ensayos de sorción</i>	46
4.1.3 <i>Ensayos de desorción</i>	47
4.2. ENSAYOS EN COLUMNA	47
5. BIBLIOGRAFÍA	49
CAPÍTULO III: CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES REACTIVOS	51
1. INTRODUCCIÓN	53
1.1. CARBÓN ACTIVO	54

1.2.	ZEOLITA	55
1.3.	PALYGORSKITA	56
2.	OBJETIVOS	57
3.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	57
3.1.	PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICO-QUÍMICAS	57
3.2.	PH _{PZC}	59
3.3.	DETERMINACIÓN DE GRUPOS ÁCIDOS Y BÁSICOS DEL CARBÓN ACTIVO	59
3.4.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	60
3.5.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO AMBIENTAL Y ESPECTROMETRÍA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X	61
3.6.	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂	62
3.7.	SUPERFICIE ESPECÍFICA	65
3.8.	ÁREA SUPERFICIAL EXTERNA Y MICROPOROSIDAD.....	66
3.9.	CONDUCTIVIDAD HIDRÁULICA	68
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	68
4.1.	COMPOSICIÓN QUÍMICA	68
4.2.	PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	71
4.3.	PH _{PZC}	73
4.4.	DETERMINACIÓN DE GRUPOS ÁCIDOS Y BÁSICOS DEL CARBÓN ACTIVO	74
4.5.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	76
4.6.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO AMBIENTAL	79
4.7.	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂	86
4.8.	SUPERFICIE ESPECÍFICA	93
4.9.	ÁREA SUPERFICIAL EXTERNA Y MICROPOROSIDAD.....	95
4.10.	CONDUCTIVIDAD HIDRÁULICA (K).....	98
5.	CONCLUSIONES	99
6.	BIBLIOGRAFÍA	101
CAPÍTULO IV: ENSAYOS BATCH DE PO₄³⁻, NH₄⁺ Y COD		107
1.	INTRODUCCIÓN.....	109
1.1.	MECANISMOS DE SORCIÓN	109
1.1.1.	Ácidos y bases débiles	110
1.1.2.	Interacciones electrostáticas.....	111
1.1.3.	Interacciones hidrofóbicas	111
1.1.4.	Interacciones van der Waals	111
1.1.5.	Puentes de hidrógeno.....	112
1.1.6.	Transferencia de carga o interacciones π-π	112
1.1.7.	Intercambio iónico.....	112

1.1.8.	<i>Intercambio de ligandos</i>	113
1.1.9.	<i>Puentes catiónicos</i>	113
1.1.10.	<i>Puentes de agua</i>	113
1.2.	NOVEDAD DEL ESTUDIO.....	114
2.	OBJETIVOS	114
3.	MATERIALES Y MÉTODOS	114
3.1.	MATERIALES.....	114
3.2.	ENSAYOS CINÉTICOS.....	116
3.3.	ENSAYOS DE SORCIÓN.....	116
3.4.	ENSAYOS DE DESORCIÓN.....	117
3.5.	ANÁLISIS QUÍMICOS.....	117
3.6.	MODELOS CINÉTICOS.....	117
3.6.1.	<i>Modelo de primer orden</i>	118
3.6.2.	<i>Modelo de pseudo-primer orden</i>	118
3.6.3.	<i>Modelo de pseudo-segundo orden</i>	119
3.6.4.	<i>Modelo de Elovich</i>	119
3.7.	MECANISMOS DE DIFUSIÓN.....	120
3.7.1.	<i>Modelo de Weber y Morris</i>	120
3.7.2.	<i>Modelo de Boyd</i>	121
3.8.	ISOTERMAS DE SORCIÓN-DESORCIÓN.....	121
3.8.1.	<i>Modelo lineal</i>	122
3.8.2.	<i>Modelo de Freundlich</i>	123
3.8.3.	<i>Modelo de Langmuir</i>	123
3.8.4.	<i>Modelo de Temkin</i>	124
3.9.	HISTÉRESIS.....	124
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	125
4.1.	ENSAYOS CINÉTICOS.....	125
4.1.1.	<i>Modelos cinéticos</i>	127
4.1.2.	<i>Modelos de difusión</i>	131
4.1.2.1.	<i>Modelo de Weber y Morris</i>	131
4.1.2.2.	<i>Modelo de Boyd</i>	133
4.2.	ENSAYOS DE SORCIÓN-DESORCIÓN DE NH_4^+ , PO_4^{3-} Y COD.....	134
4.2.1.	PO_4^{3-}	135
4.2.1.1.	<u><i>Mecanismos de sorción</i></u>	142
4.2.2.	NH_4^+	145
4.2.2.1.	<u><i>Mecanismos de sorción</i></u>	150
4.2.3.	COD.....	152
4.2.3.1.	<u><i>Mecanismos de sorción</i></u>	157
4.2.4.	<i>Consideraciones generales sobre la sorción de PO_4^{3-}, NH_4^+ y COD</i>	159

5. CONCLUSIONES	160
6. BIBLIOGRAFÍA	163
CAPÍTULO V: ENSAYOS EN COLUMNA	169
1. INTRODUCCIÓN	171
1.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS: FLUJO DE AGUA Y TRANSPORTE DE SOLUTOS.....	171
1.1.1. <i>Flujo del agua en medios porosos en condiciones saturadas</i>	171
1.1.2. <i>Transporte no reactivo de solutos</i>	172
1.1.3. <i>Transporte reactivo de solutos</i>	174
2. NOVEDAD DEL ESTUDIO	175
3. OBJETIVOS	176
4. METODOLOGÍA	176
4.1. DISEÑO EXPERIMENTAL	176
4.2. ENSAYO DE TRAZADORES	178
4.2.1. <i>Carbón activo</i>	178
4.2.2. <i>Clinoptilolita y palygorskita</i>	179
4.3. ENSAYOS DE SORCIÓN	179
4.4. ANÁLISIS DE AGUAS	179
4.5. MODELIZACIÓN DEL TRANSPORTE.....	180
4.5.1. <i>Modelización del transporte de sustancias conservativas</i>	180
4.5.2. <i>Modelización del transporte reactivo</i>	181
4.5.1. <i>Modelización del transporte reactivo en sistemas de dos posiciones.</i>	182
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	184
5.1. TRANSPORTE NO REACTIVO	184
5.2. TRANSPORTE REACTIVO	187
5.2.1. <i>PO₄³⁻</i>	187
5.2.2. <i>Compuestos nitrogenados</i>	190
5.2.3. <i>COD</i>	196
5.3. ENSAYOS EN CONDICIONES ESTÁTICAS VS ENSAYOS EN CONDICIONES DINÁMICAS	198
6. CONCLUSIONES	201
7. BIBLIOGRAFÍA	203
CAPÍTULO VI: ENSAYOS BATCH DE PPCPS	207
1. INTRODUCCIÓN	209
1.1. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LOS PPCPS	209
1.2. PPCPS SELECCIONADOS PARA SU ESTUDIO	210
1.3. TEORÍA DE LA IONIZACIÓN DE LOS PPCPS.....	211

1.4.	FENÓMENOS DE SORCIÓN DE LOS PPCPs.....	213
1.5.	NOVEDAD DEL ESTUDIO.....	215
2.	OBJETIVOS.....	215
3.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	215
3.1.	MATERIALES.....	215
3.2.	ENSAYOS DE SORCIÓN-DESORCIÓN PPCPs.....	216
3.3.	PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS PPCPs ESTUDIADOS.....	217
3.4.	ANÁLISIS DE AGUAS.....	219
3.5.	COEFICIENTES DE SORCIÓN DE LOS PPCPs IONIZABLES.....	220
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	222
4.1.	ENSAYOS DE SORCIÓN-DESORCIÓN DE PPCPs.....	222
4.1.1.	<i>Compuestos ionizados positivamente.....</i>	<i>224</i>
4.1.1.1.	<i><u>Mecanismos de sorción</u>.....</i>	<i>228</i>
4.1.2.	<i>Compuestos ionizados negativamente.....</i>	<i>230</i>
4.1.2.1.	<i><u>Mecanismos de sorción</u>.....</i>	<i>235</i>
4.1.3.	<i>Compuestos neutros.....</i>	<i>239</i>
4.1.3.1.	<i><u>Mecanismos de sorción</u>.....</i>	<i>246</i>
4.1.4.	<i>Consideraciones generales sobre la sorción de PPCPs.....</i>	<i>250</i>
5.	CONCLUSIONES.....	253
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	256
CAPÍTULO VII: CONSIDERACIONES FINALES.....		261
1.	SORCIÓN DE CONTAMINANTES.....	263
1.1.	COMPETENCIA POR LAS POSICIONES DE SORCIÓN.....	266
1.1.11.	<i>Contaminantes inorgánicos y COD.....</i>	<i>267</i>
1.1.12.	<i>PPCPs.....</i>	<i>268</i>
2.	CALIDAD DEL AGUA REGENERADA.....	269
3.	SATURACIÓN DE LOS MATERIALES REACTIVOS.....	272
4.	BIBLIOGRAFÍA.....	275
CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES.....		279
1.	CONCLUSIONES.....	281
2.	RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	287

Índice de Tablas

Tabla 1. 1. Concentración típica de un efluente secundario. Fuente: Metcalf y Eddy (2003).	28
Tabla 1. 2. Criterios de calidad para la reutilización de aguas destinadas a usos ambientales. Fuente: B.O.E. (2007).	29
Tabla 3. 1. Composición química de los materiales reactivos. Analizado mediante Fluorescencia de Rayos X (XRF – <i>X Ray Fluorescence</i>) en los laboratorios ActLabs (Canadá).	69
Tabla 3. 2. Composición elemental del carbón activo	70
Tabla 3. 3. Propiedades físico-químicas de los materiales reactivos.	71
Tabla 3. 4. Grupos funcionales superficiales del carbón activo	75
Tabla 3. 5. Valores medios de los porcentajes en peso (% Wt) obtenidos de los microanálisis semicuantitativos EDAX.	85
Tabla 3. 6. Comparación de la relación del porcentaje de abundancia de los elementos analizados por EDAX y FRX.	85
Tabla 3. 7. Área superficial calculada por el método BET y parámetros de adsorción de N ₂	94
Tabla 3. 8. Características texturales determinadas por el método del <i>t-diagrama</i>	95
Tabla 3. 9. Conductividad hidráulica (<i>K</i>) de los materiales reactivos.	98
Tabla 4. 1. Valores medios y errores estándar (SE – <i>Standard Error</i>) de las características físico-químicas del agua depurada generada en la PECC (de Miguel <i>et al.</i> , 2013).	115
Tabla 4. 2. Constantes y coeficientes de correlación de los modelos de orden cero, primer orden, pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich para los compuestos sorbidos por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. Q_e , Q_{cal} , y Q_t (mg/kg); K (mg/L-h); k (1/h); k_1 (1/h); k_2 (kg/mg-h); α (mg/kg-h); y β (kg/mg).	129
Tabla 4. 3. Resumen de los resultados de los ensayos cinéticos obtenidos por otros autores para la sorción de NH ₄ ⁺ , PO ₄ ³⁻ y COD en materiales reactivos similares a los empleados en este trabajo.	130
Tabla 4. 4. Parámetros cinéticos y coeficiente de correlación del modelo de difusión intrapartícula del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita para los diferentes compuestos. k_p (mg/kg-h ^{1/2}).	133
Tabla 4. 5. Constantes y coeficientes de correlación de los modelos lineal, linealizado de Freundlich, linealizado de Langmuir y linealizado de Temkin para la sorción de PO ₄ ³⁻ por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. K_d (L/kg); K_F (mg ¹⁻ⁿ ·L ⁿ /kg); K_L (L/mg); b (g/kg); B_1 (J/mol); K_T (L/kg).	137
Tabla 4. 6. Constantes y coeficientes de correlación de los modelos no linealizados de Freundlich y Langmuir para la sorción de PO ₄ ³⁻ por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. K_F (L/kg); K_L (L/kg); b (g/kg).	138
Tabla 4. 7. Constantes y coeficientes de correlación de los modelos lineal, linealizado de Freundlich, linealizado de Langmuir y linealizado de Temkin para la sorción de NH ₄ ⁺ por el	

carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. K_d (L/kg); K_F ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n/\text{kg}$); K_L (L/mg); b (g/kg); B_1 (J/mol); K_T (L/kg).....	146
Tabla 4. 8. Balance catiónico en meq/L de la clinoptilolita para una concentración inicial de 55 mg/L de NH_4^+	151
Tabla 4. 9. Balance catiónico en meq/L de la palygorskita para una concentración inicial de 55 mg/L de NH_4^+	151
Tabla 4. 10. Constantes y coeficientes de correlación de los modelos lineal, linealizado de Freundlich, linealizado de Langmuir y linealizado de Temkin para la sorción de COD por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. K_d (L/kg); K_F ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n/\text{kg}$); K_L (L/mg); b (g/kg); B_1 (J/mol); K_T (L/kg).....	154
Tabla 5. 1. Condiciones de contorno y parámetros de transporte de la modelización en modo inverso.....	181
Tabla 5. 2. Condiciones de contorno y parámetros de transporte de la modelización en el modelo de no equilibrio químico.	183
Tabla 5. 3. Parámetros de ajuste obtenidos mediante modelización inversa con CXTFIT para los modelos de porosidad simple y porosidad dual en los ensayos de trazadores del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita.....	186
Tabla 5. 4. Propiedades hidráulicas de las columnas de carbón activo, clinoptilolita y palygorskita.	187
Tabla 5. 5. Coeficientes de retardo (R) y de degradación (μ) de PO_4^{3-} en cada una de las columnas.	190
Tabla 5. 6. Parámetros calibrados con CXTFIT: coeficiente de retardo (R), coeficiente adimensional de partición (β) y el coeficiente de masa adimensional (ω).	192
Tabla 5. 7. Balance catiónico en meq para el ensayo en columna de la clinoptilolita.	194
Tabla 5. 8. Balance catiónico en meq para el ensayo en columna de la palygorskita.	194
Tabla 5. 9. Balance del nitrógeno en la etapa II de la clinoptilolita.....	196
Tabla 5. 10. Coeficientes de retardo (R) y de degradación (μ) de PO_4^{3-} en cada una de las columnas.	198
Tabla 5. 11. Comparación de los valores de K_d obtenidos de los ensayos en <i>batch</i> (estáticos) y en columna (dinámicos).	199
Tabla 5. 12. Descriptores físicos de las columnas empleadas.....	200
Tabla 6. 1. Resumen de los tipos de interacciones entre los PPCPs y los materiales reactivos estudiados (carbón activo, clinoptilolita y palygorskita). (Greenland, 1971; Calvet, 1989; von Oepen <i>et al.</i> , 1991; Senesi, 1992; Delle Site, 2001, Radovic <i>et al.</i> , 2001; Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006; Sposito, 2008).....	214
Tabla 6. 2. Valores medios y SE de las características físico-químicas del agua de lluvia simulada.	217
Tabla 6. 3. Propiedades físico-químicas de los compuestos estudiados (datos obtenidos mediante el software Marvin View versión 6.2.1 (ChemAxon Ltd.). Entre paréntesis se indican las abreviaturas que se emplearán en las tablas y representaciones gráficas.	218

Tabla 6. 4. Valores de LOQ y LOD del método LC-MS-QTOF para los compuestos analizados. .	220
Tabla 6. 5. Parámetros y coeficientes de correlación de los modelos de sorción lineal y linealizado de Freundlich para los PPCPs ionizados positivamente obtenidos en los ensayos de la clinoptilolita y la palygorskita. K_d (L/kg); K_F ($\mu\text{g}^{1-n}\text{L}^n/\text{kg}$).	225
Tabla 6. 6. Coeficientes de sorción de los compuestos ionizados positivamente obtenidos en los ensayos con la clinoptilolita y la palygorskita. K_{OCn} , K_{OCc} , $K_{d\theta}$, K_{dNOM} y K_{dSM} (L/kg).	229
Tabla 6. 7. Geometría de los PPCPs catiónicos (datos obtenidos mediante el software Marvin View versión 6.2.1 (ChemAxon Ltd.).	230
Tabla 6. 8. Parámetros y coeficientes de correlación de los modelos de sorción lineal, linealizados de Freundlich y de Langmuir para los PPCPs ionizados negativamente obtenidos en los ensayos de la clinoptilolita y la palygorskita. K_d (L/kg); K_F ($\mu\text{g}^{1-n}\text{L}^n/\text{kg}$); b ($\mu\text{g}/\text{kg}$); K_L (L/ μg).	233
Tabla 6. 9. Coeficientes de sorción de los compuestos ionizados negativamente obtenidos en los para los ensayos de la clinoptilolita y la palygorskita. K_{OCn} , K_{OCc} , $K_{d\theta}$, K_{dNOM} y K_{dSM} (L/kg).	237
Tabla 6. 10. Geometría de los PPCPs aniónicos (datos obtenidos mediante el software Marvin View versión 6.2.1 (ChemAxon Ltd.).	238
Tabla 6. 11. Parámetros y coeficientes de correlación de los modelos de sorción lineal, de Freundlich y de Langmuir para los PPCPs neutros obtenidos en los ensayos de la clinoptilolita y la palygorskita. K_d (L/kg); K_F ($\mu\text{g}^{1-n}\text{L}^n/\text{kg}$).	242
Tabla 6. 12. Coeficientes de sorción de los compuestos neutros obtenidos en los ensayos de la clinoptilolita y la palygorskita. K_{OCn} , K_{OCc} , $K_{d\theta}$, K_{dNOM} y K_{dSM} (L/kg).	247
Tabla 6. 13. Geometría de los PPCPs neutros (datos obtenidos mediante el software Marvin View versión 6.2.1 (ChemAxon Ltd.).	248
Tabla 7. 1. Resumen de las capacidades máximas de sorción de NH_4^+ , PO_4^{3-} y DOC ($b - \text{g}/\text{kg}$) obtenidas en los ensayos tipo <i>batch</i>	267
Tabla 7. 2. Resumen de los máximos valores de sorción de NH_4^+ , PO_4^{3-} y DOC encontrados en la bibliografía.	268
Tabla 7. 3. Volúmenes de material y altura de las capas del lecho permeable reactivo piloto de la Planta Experimental de Carrión de los Céspedes.	273
Tabla 7. 4. Volúmenes de agua depurada que deberían infiltrarse por las diferentes capas para lograr la saturación de los materiales reactivos.	273

Índice de Figuras

Figura 1. 1. Efectos del calentamiento global en la cantidad de agua disponible, teniendo en cuenta el escenario A1 del IPCC: rápido crecimiento económico, población de 9.000 millones de habitantes, rápida expansión de nuevas y más eficientes tecnologías e interacciones culturales y sociales globales. (Fuente: Diop <i>et al.</i> , 2008).....	4
Figura 1. 2. Uso de los recursos hídricos renovables (Fuente: Diop <i>et al.</i> , 2008).....	5
Figura 1. 3. Distribución de países con los mayores volúmenes de aguas reutilizadas. Fuente: National Research Council of the National Academics (2012).....	10
Figura 1. 4. Principales directivas sobre el agua (bajo la barra cronológica) y principales documentos y proyectos relacionados con la gestión del agua a nivel europeo (sobre la barra cronológica).....	11
Figura 1. 5. Principales hitos (sobre la barra cronológica) que han influido en la elaboración y aprobación de normativa y planes hídricos en el ámbito estatal (bajo la barra cronológica).....	14
Figura 1. 6. Volumen anual de aguas regeneradas clasificado por comunidades autónomas. Fuente: Iglesias <i>et al.</i> (2010).....	17
Figura 1. 7. Comparación de los patrones de reutilización en diferentes regiones del mundo. (Is: Israel; AGR: riego de cultivos; RA: recarga de acuíferos; IND: industrial; AMB: ambiental; URB: urbano; y DOM: doméstico). Adaptado de: Hochstrat <i>et al.</i> (2008).....	19
Figura 1. 8. Distribución de proyectos de reutilización, clasificados por tipo de actividad de reutilización. Fuente: Bixio <i>et al.</i> (2008).....	19
Figura 1. 9. Relación bombeo-recarga natural en las diferentes unidades hidrogeológicas. Fuente: MMA (2000).....	21
Figura 1. 10. Localización de proyectos de recarga artificial de acuíferos (MAR – <i>Managed Aquifer Recharge</i>). Fuente: Schleibler <i>et al.</i> (2014).....	23
Figura 1. 11. Esquema de los lechos permeables reactivos: a) excavados en el terreno; b) instalados sobre el terreno.....	24
Figura 3. 1. a) Esquema de la estructura del grafito, precursor del carbón activo; b) Representación esquemática de la estructura del carbón activo (adaptado de Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).....	54
Figura 3. 2. a) Estructura atómica esquemática (IZA, 2013) y b) estructura pseudo 3D de la clinoptilolita (Boettinger y Ming, 2002).....	55
Figura 3. 3. a) Estructura atómica esquemática (adaptado de Dixon y Schulze (2002)) y b) estructura pseudo 3D de la palygorskita (tomado de McKeown <i>et al.</i> (2002)).	57
Figura 3. 4. Clasificación IUPAC de las isothermas de adsorción (tipos I-VI) (Sing <i>et al.</i> , 1985).	63
Figura 3. 5. Clasificación IUPAC de los lazos de histéresis (tipos H1-H4). La línea discontinua representa el fenómeno de histéresis a bajas presiones relativas que tienen lugar en algunos sistemas con microporos (Sing <i>et al.</i> , 1985).	64

Figura 3. 6. Determinación del pH_{pzc} mediante el método de valoración potenciométrica.	73
Figura 3. 7. Representación macroscópica de las características químicas de la superficie del carbón activo. (Fuente: Moreno-Castilla, 2004).	75
Figura 3. 8. Difractogramas interpretados de los materiales reactivos: a) carbón activo; b) zeolita; c) palygorskita.	77
Figura 3. 9. Imágenes del carbón activo obtenidas mediante ESEM en modo retrodispersado: a) vista general de la partícula; b) detalle de grietas; c) macroporos; d) aspecto general de la superficie. Imágenes NanoSEM del carbón activo: e) superficie del carbón activo y poros rellenos de partículas; f) detalle de macroporos.	79
Figura 3. 10. Imágenes ESEM y espectros composicionales obtenidos por microanálisis EDAX (señalados en las fotos) de partículas en carbón activo: a) partículas metálicas ocluyendo una grieta; b) silicato (posiblemente una biotita) presente en la superficie del carbón activo.	80
Figura 3. 11. Imágenes ESEM de la zeolita: a) vista general de la partícula; b) y c) superficie de la zeolita a 500 y 10.000 aumentos; d) presencia de macroporos.	81
Figura 3. 12. Imagen ESEM y espectros composicionales obtenidos por microanálisis EDAX (señalados en las fotos) de partículas de óxidos metálicos localizados en la superficie de la zeolita.	82
Figura 3. 13. Imágenes ESEM de la palygorskita: a) vista general de la partícula. Imágenes NanoSEM de la palygorskita: b) detalle de la superficie; c) detalle del hábito fibroso; d) detalle de los macroporos y el hábito fibroso.	83
Figura 3. 14. Imágenes ESEM y espectros composicionales obtenidos por microanálisis EDAX (señalados en las fotos) de partículas metálicas presentes en la superficie de la palygorskita, a) y b).....	84
Figura 3. 15. Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K del carbón activo, la zeolita y la palygorskita.	87
Figura 3. 16. Representación esquemática de la adsorción multicapa, del fenómeno de condensación y del proceso de evaporación. Tomado de Lowell <i>et al.</i> (2004).	89
Figura 3. 17. Esquema de un poro reticular de planos paralelos (Gregg y Sing, 1997).	89
Figura 3. 18. a) Poro con cuello de botella; b) aglomerado de partículas esféricas dando lugar al espacio poroso (adaptado de Gregg y Sing, 1997).	91
Figura 3. 19. Distribución del tamaño de poro de acuerdo al modelo BJH. Se presentan las ramas de adsorción y desorción: a) carbón activo; b) zeolita; c) palygorskita.....	92
Figura 3. 20. Gráficas BET. a) carbón activo; b) zeolita; c) palygorskita.	94
Figura 3. 21. <i>t-diagrama</i> del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita.	97
Figura 4. 1. Clasificación de los tipos de isotermas de sorción (adaptado de Giles <i>et al.</i> , 1974a y b).	122
Figura 4. 2. Experimentos cinéticos de la sorción de diferentes compuestos. Evolución de Q_t a diferentes tiempos de reacción. a) carbón activo; b) clinoptilolita; c) palygorskita.	126

- Figura 4. 3.** Gráficas del modelo de difusión intrapartícula para la sorción de diferentes compuestos por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. **a)** NH_4^+ ; **b)** PO_4^{3-} ; **c)** COD; **d)** Na^+ ; **e)** NO_3^{2-} ; **f)** N_t **132**
- Figura 4. 4.** Gráfica de Boyd para la sorción de los solutos en los diferentes materiales reactivos. **a)** carbón activo; **b)** clinoptilolita; **c)** palygorskita. **134**
- Figura 4. 5.** Porcentajes de sorción de los compuestos presentes en el ADS por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita tras 24 h de agitación. **135**
- Figura 4. 6.** Isotermas de sorción del PO_4^{3-} por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. **136**
- Figura 4. 7.** Isotermas de Freundlich linealizadas para el proceso de sorción-desorción de PO_4^{3-} . **a)** Carbón activo; **b)** Clinoptilolita; **c)** Palygorskita. $C_{e,d}$ es la concentración de PO_4^{3-} en el equilibrio finalizados los ensayos de sorción y desorción respectivamente (mg/L); $Q_{e,d}$ es la cantidad de PO_4^{3-} retenidos en la fase sólida finalizados los ensayos de sorción y desorción, respectivamente (mg/kg). **139**
- Figura 4. 8.** Índice de histéresis (HI) de la sorción-desorción de 35, 200 y 1.000 mg/L de PO_4^{3-} en: **a)** carbón activo; **b)** clinoptilolita y palygorskita. **140**
- Figura 4. 9.** Esquema del avance de la penetración del adsorbato en los microporos del sólido a medida que aumenta la concentración de aquel en la fase líquida. (i), (ii) y (iii) representan las diferentes etapas del avance (adaptado de Giles *et al.*, 1974a). **141**
- Figura 4. 10.** Porcentajes de sorción, desorción y retención de PO_4^{3-} por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita de una concentración inicial de 1.000 mg/L. En la barra de desorción se indica el porcentaje al no estar relacionado con la escala del eje Y por haber sido calculado respecto a la concentración sorbida. **142**
- Figura 4. 11.** Distribución de especies del PO_4^{3-} en función del pH de la disolución. **142**
- Figura 4. 12.** Posibles configuraciones de los complejos de superficie de los PO_4^{3-} : a) complejo monodentado; b) complejo bidentado; c) complejo binuclear (Shin *et al.*, 2004). **144**
- Figura 4. 13.** Isotermas de sorción del NH_4^+ por: **a)** el carbón activo y la palygorskita; **b)** la clinoptilolita. **145**
- Figura 4. 14.** Isotermas de Freundlich linealizadas para el proceso de sorción y desorción de NH_4^+ . **a)** Clinoptilolita; **b)** Palygorskita. $C_{e,d}$ es la concentración de NH_4^+ en el equilibrio finalizados los ensayos de sorción y desorción respectivamente (mg/L); $Q_{e,d}$ es la cantidad de NH_4^+ retenidos en la fase sólida finalizados los ensayos de sorción y desorción, respectivamente (mg/kg). **147**
- Figura 4. 15.** Índice de histéresis (HI) de la sorción-desorción de 35, 200 y 1.000 mg/L de NH_4^+ en la clinoptilolita y la palygorskita. **148**
- Figura 4. 16.** Isotermas de sorción-desorción de NH_4^+ en: **a)** la clinoptilolita; **b)** la palygorskita. **148**
- Figura 4. 17.** Porcentajes de sorción, desorción y eliminación de NH_4^+ seleccionados a una concentración inicial de 1.000 mg/L. En la barra de desorción se indica el porcentaje correspondiente al no estar relacionado con la escala del eje Y por haber sido calculado respecto a la concentración sorbida. **149**

Figura 4. 18. Isotermas de sorción de COD del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita.	153
Figura 4. 19. Isotermas de Freundlich linealizadas para el proceso de sorción y desorción de COD. a) Carbón activo; b) Clinoptilolita; c) Palygorskita. $C_{e,d}$ es la concentración de COD en el equilibrio finalizados los ensayos de sorción y desorción respectivamente (mg/L); $Q_{e,d}$ es la cantidad de COD retenidos en la fase sólida finalizados los ensayos de sorción y desorción, respectivamente (mg/kg).	155
Figura 4. 20. Índice de histéresis (HI) de la sorción-desorción de 35, 200 y 1.000 mg/L del COD en: a) carbón activo y clinoptilolita; b) palygorskita. (Nótese que la escala de HI en la palygorskita es menor en tres órdenes de magnitud).	156
Figura 4. 21. Porcentajes de sorción, desorción y retención de COD por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita de una concentración inicial de 1.000 mg/L. En la barra de desorción se indica el porcentaje desorbido al no estar relacionado con la escala del eje Y por haber sido calculado respecto a la concentración sorbida.	156
Figura 5. 1. Factores determinantes de la dispersión longitudinal. a) Tamaño del poro; b) Longitud de la trayectoria; c) Rozamiento. Fuente: Fetter (1999).	173
Figura 5. 2. Respuesta teórica del transporte de un compuesto afectado por procesos de dispersión, sorción reversible y/o irreversible y biodegradación. C_e/C_0 representa la relación entre la concentración en el efluente y la concentración inicial (adaptado de McCarty <i>et al.</i> , 1981).	175
Figura 5. 3. Esquema del dispositivo experimental empleado.	177
Figura 5. 4. Curvas de ruptura del trazador observadas en los ensayos en continuo del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita.	184
Figura 5. 5. Curvas de ruptura de los trazadores observadas y modelizadas con CXTFIT: a) carbón activo; b) clinoptilolita; c) palygorskita.	185
Figura 5. 6. Relación C_e/C_0 de PO_4^{3-} en los efluentes de los ensayos en columna del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita.	187
Figura 5. 7. Resultados observados y modelizados con CXTFIT para la sorción de PO_4^{3-} en la columna de: a) carbón activo; b) clinoptilolita; c) palygorskita.	189
Figura 5. 8. Relación C_e/C_0 de NH_4^+ en los efluentes de los ensayos en columna del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita.	191
Figura 5. 9. Resultados observados y modelizados con CXTFIT para la sorción de NH_4^+ en la columna de carbón activo.	192
Figura 5. 10. Concentración de NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ a la salida de la columna de a) clinoptilolita; b) palygorskita.	193
Figura 5. 11. Relación C_e/C_0 del COD en los efluentes de los ensayos en columna del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita.	196
Figura 5. 12. Resultados observados y modelizados con CXTFIT para la sorción de COD en la palygorskita.	198

- Figura 6. 1.** Porcentajes de sorción de los PPCPs estudiados, a partir de una concentración inicial de 100 $\mu\text{g/L}$ por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. Las barras de error representan el SE (error estándar) de las tres réplicas. **223**
- Figura 6. 2.** Estructuras de los PPCPs ionizados negativamente: a) atenolol; b) codeína. **224**
- Figura 6. 3.** Isotermas de sorción del: **a)** atenolol; **b)** codeína en la clinoptilolita y la palygorskita. En el eje X se representa C_e ($\mu\text{g/L}$) siendo la concentración del PPCP presente en la fase líquida en el equilibrio. En el eje Y se muestra Q_e ($\mu\text{g/kg}$), siendo la cantidad de adsorbato sorbida en el equilibrio. **225**
- Figura 6. 4.** Isotermas de Freundlich linealizadas para el proceso de sorción y desorción de: a) atenolol; b) codeína, por la clinoptilolita y la palygorskita. **226**
- Figura 6. 5.** Índice de histéresis de la sorción-desorción para valores de C_e de 5, 50 y 100 $\mu\text{g/L}$ de: **a)** atenolol; **b)** codeína en la clinoptilolita y la palygorskita. **227**
- Figura 6. 6.** Porcentajes de sorción, desorción y retención de una concentración inicial de 100 $\mu\text{g/L}$ de: **a)** atenolol; **b)** codeína; por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. El porcentaje de la barra de desorción (indicado con dígitos) se ha calculado con respecto a la concentración sorbida. **227**
- Figura 6. 7.** Estructuras de los PPCPs ionizados negativamente: **a)** ketoprofeno; **b)** naproxeno; **c)** sulfametoxazol. **231**
- Figura 6. 8.** Isotermas de sorción del: **a)** ketoprofeno; **b)** naproxeno; **c)** sulfametoxazol en la clinoptilolita y la palygorskita. En el eje X se representa C_e ($\mu\text{g/L}$) siendo la concentración del PPCP presente en la fase líquida en el equilibrio. En el eje Y se muestra Q_e ($\mu\text{g/kg}$), siendo la cantidad de adsorbato sorbida en el equilibrio. **232**
- Figura 6. 9.** Isotermas de Freundlich linealizadas para el proceso de sorción y desorción de: **a)** naproxeno en la palygorskita; **b)** sulfametoxazol por la clinoptilolita y la palygorskita. ... **233**
- Figura 6. 10.** Índice de histéresis de la adsorción-desorción para concentraciones de C_e de 5, 50 y 100 $\mu\text{g/L}$ de sulfametoxazol en la clinoptilolita y la palygorskita. **234**
- Figura 6. 11.** Porcentajes de sorción, desorción y retención de una concentración inicial de 100 $\mu\text{g/L}$ de: **a)** ketoprofeno; **b)** naproxeno; **c)** sulfametoxazol por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. El porcentaje de la barra de desorción (indicado con dígitos) se ha calculado con respecto a la concentración sorbida. **235**
- Figura 6. 12.** Isotermas de sorción del: **a)** acetaminofén en la clinoptilolita; **b)** acetaminofén en la palygorskita; **c)** cafeína; **d)** carbamazepina; **e)** cotinina; **f)** 4-AAA; **g)** 4-FAA por la clinoptilolita y la palygorskita. En el eje X se representa C_e ($\mu\text{g/L}$) siendo la concentración del PPCP presente en la fase líquida en el equilibrio. En el eje Y se muestra Q_e ($\mu\text{g/kg}$), siendo la cantidad de adsorbato sorbida en el equilibrio. **240**
- Figura 6. 13.** Isotermas de Freundlich linealizadas para el proceso de sorción y desorción de: a) acetaminofén; b) cafeína; c) carbamazepina; d) cotinina; e) 4-AAA; f) 4-FAA, por la clinoptilolita y la palygorskita. **243**
- Figura 6. 14.** Índice de histéresis de la sorción-desorción para valores de C_e de 5, 50 y 100 $\mu\text{g/L}$ de: **a)** acetaminofén (palygorskita); **b)** cafeína (clinoptilolita y palygorskita); **c)** cotinina (clinoptilolita); **d)** 4-AAA (clinoptilolita); **e)** 4-FAA (clinoptilolita). **244**

Figura 6. 15. Porcentajes de sorción, desorción y retención de una concentración inicial de 100 $\mu\text{g/L}$ de: a) acetaminofén; b) cafeína; c) carbamazepina; d) cotinina; e) 4-AAA; f) 4-FAA; g) sulfametoxazol por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. El porcentaje de la barra de desorción (indicado con dígitos) se ha calculado con respecto a la concentración sorbida.	245
Figura 7. 1. Porcentajes de sorción partiendo de una concentración inicial de 1.000 mg/L de NH_4^+ , PO_4^{3-} y COD; y de 100 $\mu\text{g/L}$ de PPCPs.	263
Figura 7. 2. Evolución de la concentración de N_T y NO_3^- respecto a las concentraciones reguladas en el R.D. 1620/2007 en el efluente de las columnas de a) carbón activo; b) clinoptilolita; c) palygorskita.	271
Figura 7. 3. Evolución de la concentración de PO_4^{3-} en el efluente de las columnas.	272

Símbolos

$\partial C/\partial x$	Gradiente de concentración (mg/L·m).
μ	Coefficiente de degradación de primer orden de la fase líquida inmóvil.
$1/n$	Factor de heterogeneidad de Freundlich.
A	Área transversal (m ²).
A_m	Área transversal de la molécula de nitrógeno (nm ²).
b	Máxima cantidad de adsorbato retenida en el adsorbente (mg/kg).
B_1	Constante relacionada con el calor de la adsorción (J/mol).
C	Constante relacionada con el calor neto de la adsorción de la monocapa.
C_0	Concentración inicial de contaminante en la disolución (mg/L).
C_d	Concentración de adsorbato en el equilibrio tras los ensayos de desorción (mg/L).
C_e	Concentración de adsorbato en el equilibrio tras los ensayos de sorción (mg/L).
CE_b	Conductividad Eléctrica de fondo (<i>background</i>) (μS/cm).
CE_m	Conductividad Eléctrica medida (<i>measured</i>) (μS/cm).
$C_i -$	intercepción con el eje de ordenada de la etapa i en el modelo de difusión intrapartícula.
c_r	Concentración de un soluto o trazador disuelto en el agua (mg/L).
d	Factor de corrección de la densidad (0,0015468 cm ³ /cm ³).
D_d	Coefficiente de difusión molecular (m ² /s).
D_d	Coefficiente de difusión molecular (m ² /s).
dh/dx	Gradiente hidráulico (m/m).
d_K	Diámetro interno del núcleo del poro (Å).
D_L	Coefficiente de dispersión longitudinal (m ² /min).
D_{ow}	Coefficiente de partición octanol-agua de los compuestos ionizables dependientes del pH.
d_p	Diámetro del poro (Å).
f	Fracción de posiciones en equilibrio en el modelo de dos posiciones.
F	Factor de corrección de la superficie (1 m ³).
f_{oc}	Fracción de carbono orgánico.
F_x	Flujo de masa unidimensional (mg/m ² ·s).
i	Cantidad de gas adsorbida en la intersección con el eje de ordenadas del t -diagrama.
K	Conductividad hidráulica saturada (m/s).
k_1	Constante de velocidad de adsorción (1/h).
k_2	Constante de velocidad de adsorción de pseudosegundo orden (kg/mg·h).
K_d	Coefficiente de distribución o partición (L/kg).

K_d^{ef}	Coeficiente de adsorción o distribución efectiva (L/kg).
K_e	Factor de corrección de la ecuación TDS.
K_F	Constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n/\text{kg}$).
K_L	Constante de Langmuir (L/mg).
K_{oc}	Coeficiente normalizado de partición del carbono orgánico (L/kg).
k_{pi}	Constante de velocidad del transporte intrapartícula de la etapa i ($\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{h}^{1/2}$).
K_T	Constante de enlace en el equilibrio o constante de Temkin (L/kg).
L	Longitud característica (m).
M	Peso molecular (g/mol).
M_{ads}	Masa de adsorbente (kg).
n	Cantidad de nitrógeno adsorbida a una determinada presión en un gramo de adsorbente (mol/Lg). También factor de heterogeneidad del modelo de Freundlich
N_A	Número de Avogadro (1/mol).
n_e	Porosidad eficaz.
n_m	Capacidad específica de formación de monocapa del adsorbato (mol/Lg).
p	Presión de vapor (mmHg).
p_0	Presión de vapor de saturación del adsorbente (mmHg).
pK_a	Logaritmo de la constante de disociación ácida.
Q	Caudal (m^3/s).
Q_{calc}	Valor de Q_e calculado tras la aplicación del modelo cinético de pseudo-segundo orden (mg/kg).
$Q_{e,r}$	las cantidades de adsorbato sorbido y retenido por el material reactivo respectivamente (mg/kg).
Q_t	Cantidad de adsorbato adsorbido por kilogramo de material a un tiempo t (mg/kg).
R	Constante de los gases ideales (8,31 J/K·mol) y coeficiente de retardo.
r	Radio de la curvatura del menisco del líquido condensado en el poro (Å).
r_g	Radio del cuello del poro (Å).
R_L	Factor adimensional de separación.
r_p	Radio del interior del poro (Å).
S	Área superficial (m^2/g).
S_{BET}	Superficie específica o área superficial BET (m^2/g).
S_{ext}	Área superficial externa (m^2/g).
S_{micro}	Área de microporos (m^2/g).
T	temperatura (K).
t	Espesor estadístico de una multicapa de referencia (nm). También tiempo de la reacción (h).
t_m	Espesor de una capa de moléculas adsorbida a la superficie de un sólido (Å).

V	Volumen (L). Cap. Cinética 3.5.
v_D	Velocidad de Darcy (m/s).
V_{micro}	Volumen de microporos (m^3/g).
v_r	Velocidad real del agua en un medio poroso (m/s).
V_s	Volumen molar del nitrógeno líquido adsorbido (cm^3/mol).
V_{tp}	Volumen total de poros (cm^3/g).
x	Distancia (m).
α	Tasa de adsorción inicial (mg/g·h)
$\alpha_{ácido/base}$	Grado de desprotonación/protonación de los ácidos/bases.
α_L	Dispersividad (m).
β	Constante del grado de cobertura superficial y de la energía de activación de la quimiadsorción (g/mg). Variable adimensional de partición en los modelos de transporte en condiciones de no equilibrio.
γ	Tensión superficial del líquido adsorbido ($m \cdot N/m$).
ρ_b	Densidad aparente del material (kg/m^3).
ω	Coefficiente adimensional de transporte de masa en modelos de no equilibrio.

Acrónimos

4-AAA	4-Acetamidoantipirina
4-FAA	4-Formilaminoantipirina
ACT	Acetaminofén
ADS	Agua Depurada Sintética
ATN	Atenolol
BC	Bases de Cambio
BET	Brunauer, Emmett y Teller
BSED	Detector de Electrones Retrodispersados (<i>Backscatter Electron Detector</i>)
CAF	Cafeína
CAT	Centro de Apoyo Tecnológico.
CBZ	Carbamazepina
CDN	Codeína
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico
CIEMAT	Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
COD	Carbono Orgánico Disuelto
COT	Cotinina
DMA	Directiva Marco del Agua
DRX	Difracción de Rayos X
EDAR	Estación Depuradora de Aguas Residuales
EDAX	Espectrómetro de Dispersión de Rayos X (<i>Energy Dispersive X-Ray Analysis</i>)
EEA	Agencia Ambiental Europea (<i>European Environmental Agency</i>)
ESEM	Microscopio Electrónico de Barrido en régimen Ambiental (<i>Environmental Scanning Electron Microscope</i>)
ESI	Ionización Electrospray (<i>ElectroSpray Ionization</i>)
EUREAU	Federación Europea de Asociaciones Nacionales de Servicios del Agua (<i>European Federation of National Associations of Water Services</i>)
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>)

FTIR	Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GSED	Detector de Electrones Secundarios en fase Gaseosa (<i>Gasous Secondary Electron Detector</i>)
HI	Índice de Histéresis (<i>Hysteresis Index</i>)
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Resolución (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
HSZ	Zeolitas de Alto Contenido (<i>High Silica Zeolite</i>)
ICDD	Centro Internacional para los Datos de Difracción (<i>International Centre for Diffraction Data</i>)
ICP-MS	Espectrometría de Masas Acoplada (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
INAA	Análisis Instrumental de Activación de Neutrones (<i>Instrumental Neutron Activation Analysis</i>)
IPCC	Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>)
IR	Espectroscopía Infrarroja (<i>Infrared Spectroscopy</i>)
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
IZA	Asociación Internacional de la Zeolita (<i>International Zeolite Association</i>).
JCPDS	Comité Adjunto de Estándares para la Difracción en Polvo (<i>Joint Committee on Powder Diffraction</i>).
KET	Ketoprofeno
LC-MS-QTOF	Cromatografía Líquida con Espectrometría de Masas y analizador Híbrido Cuadrupolo – Tiempo de Vuelo (<i>Liquid Chromatography Mass Spectrometry Quadrupole – Time of Flight</i>)
LOD	Límite de Detección (<i>Limit of Determination</i>)
LOI	Pérdida por Ignición (<i>Loss of Ignition</i>)
LOQ	Límite de Cuantificación (<i>Limit of Quantitation</i>)
N.A.	No Aplica
NOM	Materia Orgánica Natural (<i>Natural Organic Matter</i>)
NPX	Naproxeno
OECD	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (<i>Organisation for Economic Cooperation and Development</i>)
ONU	Organización de las Naciones Unidas
PECC	Planta Experimental de Carrión de los Céspedes

PHN	Plan Hidrológico Nacional
PPCPs	Fármacos y Productos de Cuidado Personal (<i>Pharmaceutical and Personal Care Products</i>)
PRB	Barrera Permeable Reactiva (<i>Permeable Reactive Barrier</i>)
PSD	Diámetro del Tamaño de Poro (<i>Pore Size Diameter</i>)
PTFE	Politetrafluoroetileno
ρ_{zc}	Punto de Carga Cero (<i>Pointo of Zero Charge</i>)
SE	Error estándar (<i>Standard Error</i>)
SLX	Sulfametoxazol
TDS	Sólidos Totales Disueltos (<i>Total Dissolved Solids</i>)
UE	Unión Europea. Cap. antecedentes
URJC	Universidad Rey Juan Carlos
USDA	Departamento de Agricultura de Estados Unidos (<i>United States Department of Agriculture</i>)
US-EPA	Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (<i>United States Environmental Protection Agency</i>)
WHO	Organización Mundial de la Salud (<i>World Health Organization</i>). WSSD – Cumbre Mundial sobre el Desarrollo Sostenible (<i>World Summit on Sustainable Development</i>)
XRF	Fluorescencia de Rayos X (<i>X Ray Fluorescence</i>)
ZSM	Zeolitas Socony Mobil.

Capítulo I

Introducción y objetivos

1. EL PROBLEMA DE LA ESCASEZ HÍDRICA

A lo largo de los últimos años, son numerosas las definiciones propuestas para el término “escasez hídrica” o “escasez de agua”. La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO – *Food and Agriculture Organization of the United Nations*) revisó más de 20 definiciones para elaborar su informe del año 2012, para finalmente seleccionar “*es la diferencia entre la oferta disponible y la demanda de agua dulce en un territorio concreto, en virtud de las infraestructuras disponibles y de las disposiciones institucionales vigentes (incluyendo tanto la tarificación del agua como los acuerdos comerciales)*” (FAO, 2012).

Esta escasez puede derivar de un hábito social (producto de una gran riqueza, de las expectativas o de un comportamiento habitual) o puede ser la consecuencia de una alteración de los patrones de abastecimiento, como podrían ser los derivados de los periodos secos que se suceden cada vez con mayor frecuencia e intensidad debido al Calentamiento Global.

El agua es un recurso esencial para el desarrollo socio-económico de cada país y para el mantenimiento de los ecosistemas, de tal manera que, a medida que aumenta la población mundial deben buscarse nuevas fuentes de agua que satisfagan las demandas domésticas, industriales y agrícolas. Esta búsqueda de nuevos recursos hídricos conlleva inevitablemente un aumento de la presión sobre los mismos, además de la aparición y el desarrollo de conflictos entre los usuarios, así como una gran presión sobre los ecosistemas hidro-dependientes (UN-Water y FAO, 2007).

Durante los últimos años del siglo XX y principios del siglo XXI se han realizado varios trabajos con el fin de cuantificar el problema de la escasez hídrica (p.e. Seckler *et al.*, 1998, 1999; Molden, 2007; Jiménez y Asano, 2008a). Estos trabajos indican que cerca de una cuarta parte de la población sufre problemas de escasez económica, entendida como aquella en la que los recursos hídricos podrían ser suficientes para satisfacer todas las demandas, pero que carecen de los recursos económicos necesarios para poder desarrollar e implantar las tecnologías necesarias para la explotación de los mismos. Además, establecen que en el año 2050 alrededor de la mitad de la población mundial vivirá con menos de 1.000 m³/persona-año, valor considerado por la Organización de las Naciones Unidas (ONU) como límite de la escasez hídrica crónica.

Aunque los resultados recogidos en trabajos mencionados son muy valiosos, deben interpretarse con cautela ya que simplifican la problemática de los diferentes países. En cualquier caso, y a pesar del margen de error intrínseco de los estudios, se espera que en las próximas décadas se produzca un aumento de la escasez de agua, motivado fundamentalmente por cuatro procesos: (1) el crecimiento de la población mundial; (2) el aumento de las zonas urbanizadas, las cuales

concentran en poco espacio a un gran número de personas; (3) un incremento en el consumo *per cápita*; y (4) el cambio en los recursos disponibles de agua dulce como consecuencia del Calentamiento Global. Si bien es cierto que la magnitud de cada uno de esos procesos todavía es motivo de estudio y discusión, de acuerdo a las Previsiones del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change*) (IPCC, 2008), las zonas áridas y semiáridas (entre las que se encuentran por ejemplo los países del Mediterráneo) son más vulnerables a los impactos del Calentamiento Global y sufrirán una disminución en la cantidad de recursos hídricos disponibles, tal y como se muestra en la Figura 1. 1.

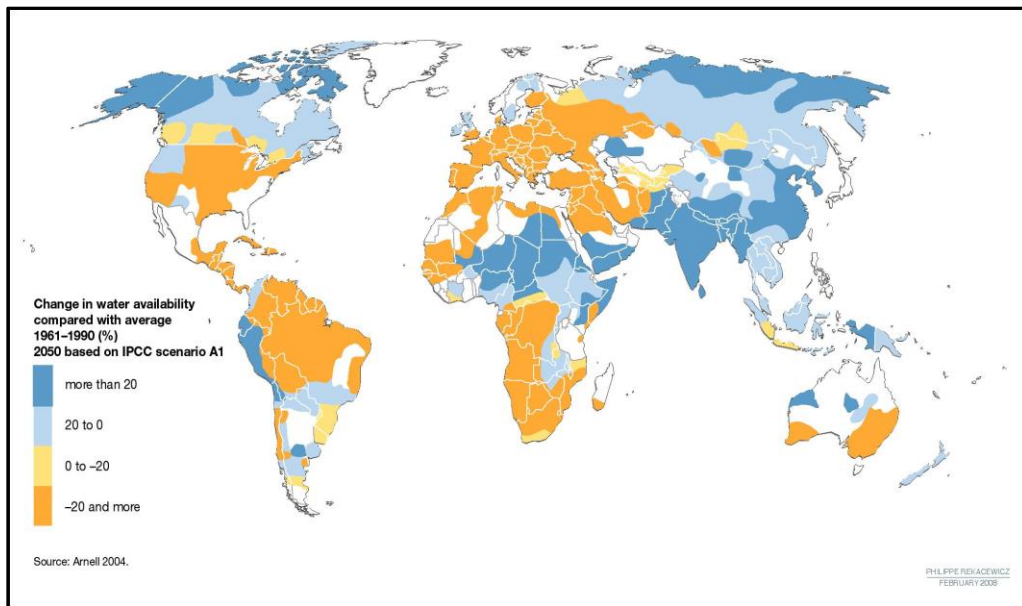


Figura 1. 1. Efectos del calentamiento global en la cantidad de agua disponible, teniendo en cuenta el escenario A1 del IPCC: rápido crecimiento económico, población de 9.000 millones de habitantes, rápida expansión de nuevas y más eficientes tecnologías e interacciones culturales y sociales globales. (Fuente: Diop *et al.*, 2008).

Según un informe de la Unión Europea (UE) (E.C., 2007), Chipre, Bulgaria, Bélgica, España, Italia y Malta están utilizando anualmente hasta un 20% de sus suministros a largo plazo (superándolo en casi todas las ocasiones). Datos similares son los recogidos en el trabajo de Diop *et al.* (2008) y mostrados en la Figura 1. 2, donde se observa que los países de la cuenca

Debe resaltarse que los problemas derivados de la escasez hídrica no interesan únicamente a los legisladores, políticos y ecologistas, sino que también los economistas han manifestado su preocupación. En el año 2014, la crisis del agua ocupaba la tercera posición de los riesgos globales, entendiéndose por “*riesgo global*” aquel “*suceso que causa un impacto negativo importante en varios países e industrias durante un periodo de tiempo de hasta 10 años*” (World Economic Forum, 2014).

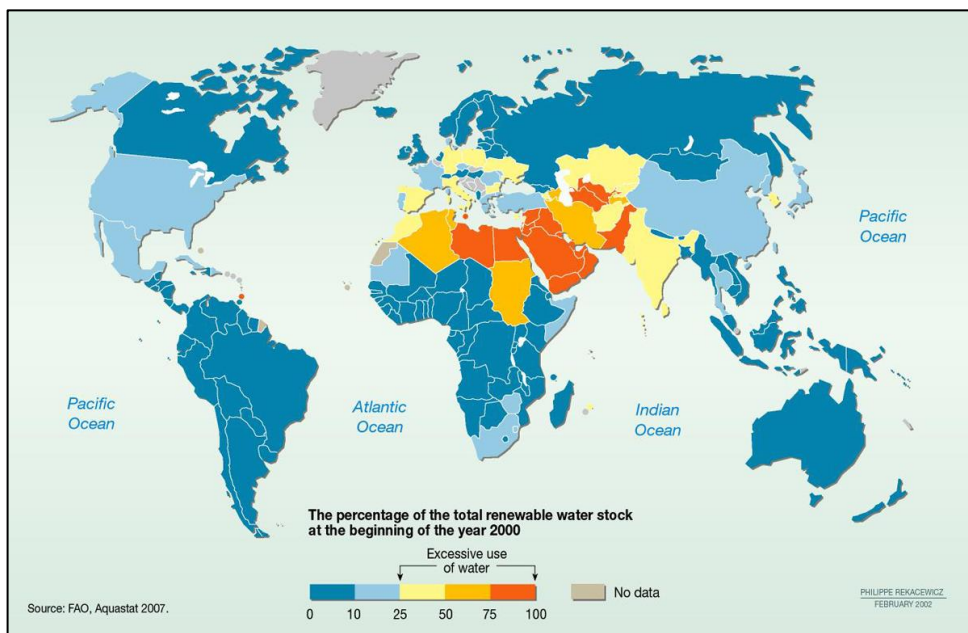


Figura 1. 2. Uso de los recursos hídricos renovables (Fuente: Diop *et al.*, 2008).

La escasez hídrica tiene diferentes causas que, en mayor o menor medida, podrían ser paliadas. Sin embargo, en numerosas ocasiones la escasez está relacionada con una falta natural de agua, y es en las zonas afectadas por sequías y/o variabilidad climática junto con un gran crecimiento poblacional y un gran desarrollo económico, donde los problemas de escasez hídrica se ven más acentuados (UN-Water y FAO, 2007).

En el año 2002 se celebró en Johannesburgo (Sudáfrica), la Cumbre Mundial sobre el Desarrollo Sostenible (WSSD – *World Summit on Sustainable Development*). En esta conferencia, la comunidad internacional resaltó la importancia de combatir la escasez de agua y se marcaron el objetivo de “*desarrollar planes de gestión integrada del agua y de eficiencia hídrica para el 2005, apoyando a los países en vías de desarrollo, llevando a cabo acciones a todos los niveles*”. En concreto se resaltó la importancia de desarrollar (ONU, 2002; UN-Water y FAO, 2007):

- Estrategias y programas para una gestión integral de las cuencas hidrográficas y de las aguas subterráneas.
- Medidas para mejorar la eficiencia en los usos del agua, para reducir y minimizar las pérdidas y para aumentar y maximizar el reciclado del agua de tal manera que se dé prioridad a la satisfacción de las necesidades humanas básicas, a la par que se conserven y restauren los ecosistemas y sus funciones.

- Programas de mitigación de los efectos de los eventos extremos (p.e. sequías e inundaciones).
- Difusión de las técnicas de conservación y de las tecnologías y técnicas de construcción para emplear recursos hídricos no convencionales en los países en vías de desarrollo y en las regiones afectadas por la escasez hídrica o por sequías y desertificación.

Tradicionalmente, los problemas de escasez hídrica se solucionaban incrementando la extracción de agua de las fuentes existentes, explotando nuevas fuentes de agua o transportándola desde localizaciones más lejanas. En la actualidad, incrementar el abastecimiento de agua a través de alguna de estas vías puede requerir muchos recursos económicos y, en algunas ocasiones, puede ser de carácter ilegal.

En la actualidad, los avances tecnológicos han reducido notablemente el coste de algunas tecnologías cuya implantación en el pasado se consideraba inviable desde el punto de vista económico, tales como almacenamiento y extracción de agua en acuíferos, reutilización de aguas residuales o la desalación. Sin embargo, la aplicación de esta nueva oferta tecnológica en muchas ocasiones es controvertida, y a la hora de su implementación, puede tener muchos detractores (Jiménez y Asano, 2008b).

Más recientemente, la FAO también ha propuesto una serie de opciones políticas y de gestión para combatir la escasez hídrica, focalizadas fundamentalmente en la mejora de la agricultura y de la seguridad alimentaria (FAO, 2012). Entre otras medidas aparecen la mejora de la capacidad de suministro de agua subterránea a través de la recarga artificial de acuíferos; y la reutilización y el reciclado de agua a través, por ejemplo, de la reutilización de aguas residuales para el riego de cultivos.

La ONU también ha mostrado su preocupación al respecto. Su División del Agua ha desarrollado a lo largo de su historia diferentes esfuerzos para mejorar el acceso al agua potable y para asegurar su conservación. La Agenda 21 (ONU, 1992) indicaba que los países debían perseguir la máxima reutilización y reciclado racional de los residuos. Más específicamente recogía la necesidad de fomentar proyectos de reutilización de aguas residuales para disminuir las presiones sobre los recursos hídricos convencionales, aumentar la disponibilidad de agua y asegurar su abastecimiento.

Además estableció ocho Objetivos de Desarrollo del Milenio para el año 2015 (ONU, 2000). El objetivo número 7 era asegurar la sostenibilidad ambiental mediante una mejora de la gestión del agua para reducir su consumo, en la cual la reutilización y regeneración podrían desempeñar un papel fundamental.

Ante el inminente cumplimiento de la fecha límite para la consecución de los Objetivos de Desarrollo del Milenio, y tras la Conferencia Rio+20, la comunidad internacional está negociando y acordando unos nuevos objetivos, denominados Objetivos de Desarrollo Sostenible.

El Programa Internacional de Hidrología de la UNESCO ha propuesto un único objetivo global del agua: asegurar la seguridad del agua para a su vez, lograr y asegurar el desarrollo sostenible. Para lograr el cumplimiento de este objetivo, se han propuesto un total de cinco objetivos específicos. El segundo de ellos establece: *“para el 2030 reducir el consumo de agua para riego agrícola un 20%, un 20% el consumo de agua industrial y un 15% el consumo de agua doméstico y aumentar la productividad del agua un 50% en todos los sectores, mediante la gestión de la demanda del agua, empleo de cultivos con menores requerimientos hídricos, tecnologías ahorradoras de agua y el incremento de la reutilización segura de las aguas residuales”* (UNESCO-International Hydrological Programme, 2014).

Sin embargo, no ha sido esa la primera vez que se decide resaltar el papel de la reutilización, ya que por ejemplo, en las conclusiones de los informes realizados por la División del Agua de la ONU del año 2012 sobre desarrollo (ONU, 2012a, b, c) aparece la necesidad de emplear aguas regeneradas para el riego, y así disminuir la demanda de agua potable y ahorrar costes.

En el año 2015 se cumple el plazo de la ONU para alcanzar los Objetivos de Desarrollo del Milenio. Por ello la División del Agua de la ONU ha publicado un informe sobre el estado de la gestión de las aguas residuales (UN-Water, 2015), cuya sección 5 versa sobre el agua residual como recurso. El informe recoge que la reutilización de aguas residuales está muy extendida, aunque en muchos emplazamientos no se hace de forma planeada ya que el agua empleada no está tratada, o de haber sufrido un tratamiento, éste ha sido pobre y escaso. En este sentido remarca la necesidad de “caminar” hacia una reutilización más planificada, ya que el agua residual puede actuar como una fuente resistente a las sequías; suponer una fuente de nutrientes en agricultura; fertilizar el suelo; y puede ser una fuente de calor y energía.

2. REUTILIZACIÓN

Numerosos organismos internacionales han sugerido, en los últimos años, la reutilización y la regeneración de aguas residuales como posibles soluciones para combatir el problema de escasez hídrica. De acuerdo al R.D. 1620/2007 se entiende por reutilización, la *“aplicación, antes de su devolución al dominio público hidráulico y al marítimo terrestre para un nuevo uso privativo de las aguas que, habiendo sido utilizadas por quién las derivó, se han sometido al proceso o procesos de depuración establecidos en la correspondiente autorización de vertido y a los necesarios para alcanzar la calidad requerida en función de los usos a que se van a destinar”*. Y

se entiende por aguas regeneradas, las “*aguas residuales depuradas que, en su caso, han sido sometidas a un tratamiento adicional o complementario que permite adecuar su calidad al uso al que se destinan*”.

Los síntomas más frecuentes de escasez hídrica son la degradación medioambiental en términos tanto de cantidad como de calidad, el descenso de los niveles piezométricos de las aguas subterráneas y un incremento en los conflictos relacionados con la distribución del agua, durante la cual algunos colectivos se ven favorecidos a expensas de otros. En este sentido, la reutilización y regeneración de aguas residuales puede disminuir la degradación ambiental ya que implica, generalmente, una reducción del vertido de contaminantes, una recuperación de los niveles de los acuíferos y ayuda a combatir conflictos sociales (ONU, 2003; Asano *et al.*, 2007; Jiménez y Asano, 2008b).

Pero las actividades de reutilización y regeneración no sólo presentan beneficios en estas cuestiones, sino que además, presentan otras ventajas tales como el aumento de los recursos hídricos disponibles; la mejora en la gestión del agua al destinarse el agua reutilizada/regenerada a usos que requieren baja calidad del agua, reservando así el agua de mayor calidad para el consumo humano; la mejora del uso de los nutrientes contenidos en las aguas depuradas; y garantiza el suministro regular de agua, especialmente en áreas afectadas por la escasez hídrica (Angelakis y Bontoux, 2001; EEA, 2001^a; Asano *et al.*, 2007; Jiménez y Asano, 2008b).

2.1. Notas históricas

Las prácticas de reutilización no surgen en los siglos XX o XXI, siendo su aplicación es mucho más antigua. Así, desde hace más de 5.000 años, se han llevado a cabo actividades de reutilización de aguas residuales. Inicialmente, en la civilización Minoica (Creta - Grecia) en el año 3.000 a.C se empleaba el agua residual para el riego de cultivos, ejerciéndose así una reutilización de forma directa (Angelakis y Spyridakis, 1996; Angelakis *et al.*, 2005).

Un hito destacable en la evolución de la reutilización sucede a mediados del siglo XIX. En ese momento tuvo lugar el desarrollo de los sistemas de saneamiento en Francia, Inglaterra y EE.UU, los cuales concentraban el agua residual en un punto, para posteriormente verterla o bien en algún cauce fluvial (lo que es conocido como reutilización indirecta) o bien directamente sobre el terreno. Este tipo de aplicaciones acarreó graves problemas de salud pública, a pesar de lo cual su uso se mantuvo hasta principios del siglo XX, momento en el cual se desarrollaron los sistemas modernos de depuración de aguas. Estas tecnologías de depuración permitieron que a *posteri* se llevará a cabo una reutilización de aguas residuales más segura (Asano *et al.*, 2007).

Ya en el siglo XX, a partir de la década de los 60 empieza a aumentar el interés por la reutilización de aguas residuales, como respuesta a una mayor demanda derivada del incremento en la población, del crecimiento económico, de los cambios en los estilos de vida y de un mayor uso de agua para riego (Fischer *et al.*, 2006; Asano *et al.*, 2007). Esta necesidad se ve agravada en aquellos países que sufren problemas de escasez hídrica y/o en los cuales hay un desfase temporal y/o espacial entre la oferta y la demanda de agua. Todo ello conlleva la aparición de numerosas normativas que regulan la reutilización y la regeneración de aguas residuales, así como el surgimiento de numerosos proyectos de reutilización.

2.2. Marco legislativo y evolución de la reutilización

A diferencia de lo que ocurre con el agua potable, no existen criterios universales sobre la calidad que debe poseer el agua reutilizada o regenerada. Este hecho es debido fundamentalmente a tres causas: a) la reutilización es aplicada a diferentes usos, cada uno con sus propias características y restricciones; b) se trata de una práctica en desarrollo; y finalmente, c) su desarrollo ha sido local, para satisfacer las necesidades de cada localización, condiciones difícilmente extrapolables a otros emplazamientos (Jiménez y Asano, 2008a).

En los siguientes apartados se hace un breve resumen de las normativas, regulaciones y proyectos más destacados y con mayor influencia en el ámbito internacional, europeo y español. Hay que resaltar la falta de información en relación a las aguas residuales, y no sólo sobre su reutilización, sino también sobre su generación, tratamiento y uso, tal y como indican Sato *et al.* (2013).

2.2.1.Ámbito internacional

En las décadas de los 60 y los 70 se desarrollaron en EE.UU numerosos proyectos de investigación y proyectos piloto relacionados con la reutilización y regeneración, cuyos resultados fueron muy valiosos desde el punto de vista del diseño de sistemas de tratamiento y de la evaluación del riesgo para la salud. Estos proyectos se llevaron a cabo, fundamentalmente, en zonas sometidas a escasez hídrica o con acceso limitado a las aguas subterráneas (US-EPA, 2012).

Uno de los ejemplos más conocidos es el del proyecto *Pomona Virus Study*, desarrollado en el condado de Los Ángeles (Parkhurst, 1977), cuyos hallazgos y soluciones fueron considerados en la elaboración de los “Criterios para la regeneración de aguas residuales” (*Wastewater Reclamation Criteria, State of California*, 1978). Esta normativa se conoce con el nombre de “*California Title 22*” y ha inspirado los estándares de reutilización de muchos países en el Norte

de África, Oriente Medio, Europa y otros estados de EE.UU (Bouwer, 1999; EEA, 2001a; Bixio *et al.*, 2005; Jiménez y Asano, 2008a).

Algunas organizaciones internacionales están interesadas en la estandarización de las prácticas de reutilización. El caso más destacado lo constituye la Organización Mundial de la Salud (*World Health Organization - WHO*), la cual ha publicado varias guías en los últimos 25 años con el fin de convertir la práctica de reutilización de aguas residuales en agricultura y acuicultura en un hábito seguro desde el punto de vista de la salud (WHO, 1989, 2006).

Jiménez y Asano (2008a) concluyeron que en el año 2008 existían proyectos de reutilización y/o regeneración en 47 países, de los cuales 12 reutilizaban aguas residuales, 7 reutilizaban aguas tanto residuales como depuradas, y 34 únicamente aguas depuradas. Pertenecientes a este último grupo destacan EE.UU, Arabia Saudí, Egipto e Israel como los países que mayores esfuerzos están destinando a la regeneración de aguas residuales (Figura 1. 3). España es el único país europeo que aparece en este gráfico, con el 0.82% del volumen global regenerado.

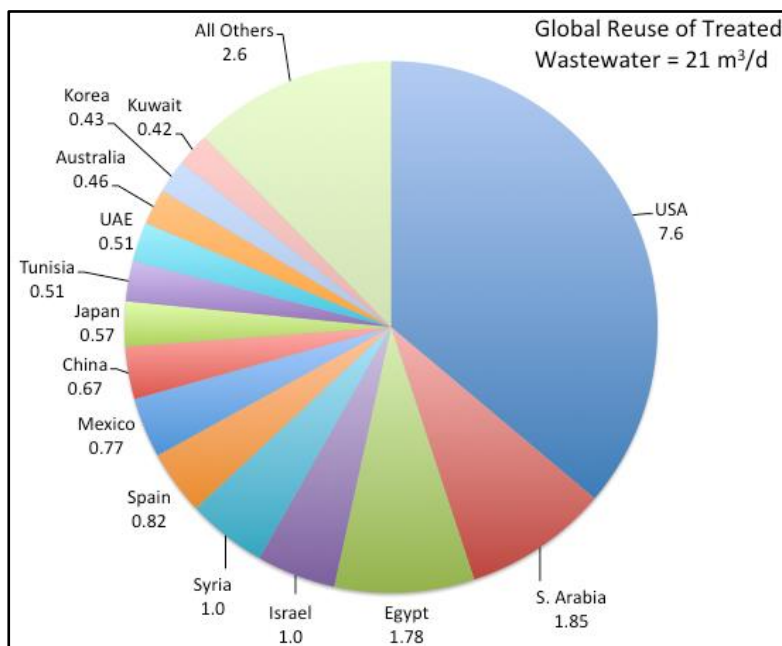


Figura 1. 3. Distribución de países con los mayores volúmenes de aguas reutilizadas. Fuente: National Research Council of the National Academics (2012).

Aunque en la actualidad existen diferentes proyectos relacionados con la reutilización, son pocos los países que han establecido leyes que la regulen. Entre los casos más conocidos se encuentran EE.UU, Australia, Japón, Israel y algunos países de la Unión Europea (Jiménez y Asano, 2008b).

2.2.2. *Ámbito europeo*

Como ya se ha mencionado, en los últimos 100 años la reutilización ha comenzado a ser regulada por diferentes estados y a ser integrada dentro del ciclo del agua (Asano y Levine, 1996). En el ámbito europeo, la primera vez que se hace un intento de regularización de la reutilización es en el año 1991, fecha de aprobación de la Directiva 91/271/CEE sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas (D.O.C.E., 1991). En su artículo 12 se establece que “*las aguas residuales se reutilizarán cuando proceda*”. Pero en ese documento no se establecían volúmenes de agua susceptibles de reutilización ni los parámetros de calidad de agua necesarios en este tipo de actividades.

En la Figura 1. 4 se recogen aquellas normativas, planes e informes cuya importancia se ha considerado necesaria resaltar por su vinculación con la evolución de la gestión de la reutilización en Europa.

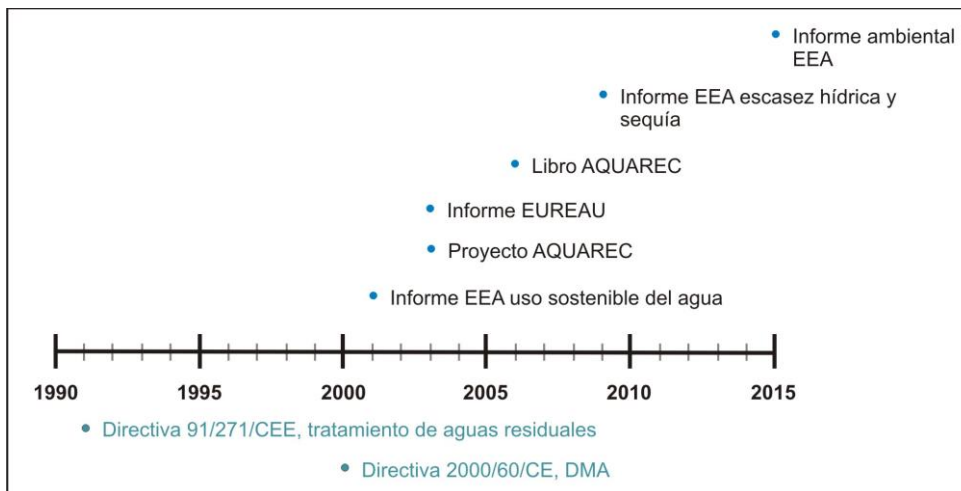


Figura 1. 4. Principales directivas sobre el agua (bajo la barra cronológica) y principales documentos y proyectos relacionados con la gestión del agua a nivel europeo (sobre la barra cronológica).

En líneas generales a finales de los años 90, la reutilización distaba mucho de ser una práctica común y extendida en el ámbito europeo (Angelakis *et al.*, 1999). Nueve años después de la aprobación de la directiva 91/271/CEE sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas, se aprueba la Directiva Marco del Agua (DMA), Directiva 2000/60/CE (D.O.C.E., 2000).

Desde el punto de vista de la conservación de los recursos hídricos, la DMA es una de las normativas más ambiciosas aprobadas por la Unión Europea, y su promulgación supuso un punto de inflexión en la gestión y conservación de éstos. Esta directiva hace mención directa a la reutilización en el Anexo VI parte B apartado X al recoger un listado de medidas de carácter

complementario, entre las que se incluyen “medidas de eficacia y reutilización, entre otras, el fomento de tecnologías de eficiencia hidráulica en la industria y técnicas de riego economizadoras de agua”. Cada estado miembro debe decidir si las incluye o no en sus planes y programas.

Desde el punto de vista de la gestión integral del agua, la DMA planteaba un reto muy ambicioso que dio lugar a la proliferación de numerosos estudios, entre los que se incluyen los relacionados con la reutilización. Así, Hochstrat *et al.* (2006) estimaron que la reutilización de aguas en Europa podría duplicar su volumen, pasando de los 750 Mm³/año en el año 2000, año de publicación de la DMA, a 1.540 – 4.000 Mm³/año en el año 2025.

Durante los años posteriores a la publicación de la DMA, la UE ha destinado diferentes esfuerzos a implantar y evaluar el grado de reutilización y regeneración en Europa. Por ejemplo, la Agencia Ambiental Europea (E.E.A. – *European Environmental Agency*) publica varios informes sobre este tema. Los primeros datan del año 2001 y recogen la necesidad de contemplar la reutilización de las aguas depuradas (EEA, 2001a, b, c). En el informe del año 2009 se hace hincapié en la necesidad de adoptar nuevas medidas para mejorar la eficiencia del uso del agua entre las que se encuentra el uso de aguas regeneradas (EEA, 2009). No obstante, en su informe más reciente tan sólo hace una breve reseña a esta problemática (EEA, 2015).

Otro informe muy relevante por las conclusiones mostradas es el elaborado por la Federación Europea de Asociaciones Nacionales de Servicios del Agua (*EUREAU – European Federation of National Associations of Water Services*). Indica que los países miembros de la Unión Europea deberían regular la reutilización y el reciclaje de agua y fomentar proyectos en este campo, para situarse como líderes mundiales de esta tecnología y así ser exportadores de la misma (EURAQUA, 2004).

Las fuertes sequías que azotaron a Europa en los años 2004 - 2005, pusieron de manifiesto la estrecha interacción entre disponibilidad de recursos hídricos, economía y sociedad, y la necesidad de una estrategia común europea para este tipo de fenómenos. La UE publicó una comunicación sobre escasez hídrica y sequía que contempla la reutilización como una posible solución al problema en Europa (Comisión de las Comunidades Europeas, 2007).

La reutilización no solo se ha fomentado únicamente con la publicación de normativa o informes, sino que el Quinto Programa Marco de la Comisión Europea financió un proyecto en el año 2003 denominado “*Integrated concepts for reuse of upgraded wastewater*” (AQUAREC) (EUGRIS, 2015). Todo el conocimiento generado se materializó con la publicación de un libro titulado “*Water reuse system management. Aquarec*” (Bixio y Wintgens, 2006).

A modo de resumen, se puede establecer que todas las políticas y los esfuerzos de los diferentes organismos europeos tratan de cubrir los siguientes objetivos (Angelakis y Durham, 2008):

- Fomentar la educación ambiental y la integración del factor humano en el ciclo hidrológico
- Lograr que la reutilización de aguas residuales sea una práctica común en la gestión de los recursos hídricos, y que no sea sólo una solución en casos de emergencia.
- Fomentar la implantación y el desarrollo de nuevos proyectos de reutilización que aumenten el conocimiento y las recomendaciones sobre esta práctica.
- Lograr la viabilidad de los proyectos de reutilización desde un punto de vista ambiental, social y económico.
- Crear incentivos financieros que aumenten la capacidad de reutilización en cada país.
- Promocionar proyectos de innovación que promuevan la cohesión y el liderazgo internacional para exportar la tecnología.

A pesar de ello, el volumen real reutilizado o regenerado dista mucho del potencial estimado, aspecto destacado en la revisión realizada por la Comisión Europea (Comisión Europea, 2012). Entre las causas más destacadas se encuentran: la necesidad de crear un sistema de gestión del agua más integrado y flexible; la falta de aceptación entre los usuarios, lo que impide que se convierta en una práctica habitual; y la falta de accesibilidad a la información e incluso la existencia de información contradictoria (Bixio *et al.*, 2008; Jiménez y Asano, 2008b).

2.2.3.Ámbito estatal

De acuerdo a Iglesias *et al.* (2010) son tres las causas que han fomentado el desarrollo de los sistemas de reutilización y regeneración en los últimos 10 años en España. Se trata de: a) la Directiva 91/271/CEE que potenció el desarrollo de las EDAR; b) el desarrollo de tecnologías de regeneración de los efluentes depurados; y c) la aprobación del R.D. 1620/2007 en el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. Estos tres hitos serán comentados a lo largo de este apartado

En la Figura 1. 5 se recogen las principales normativas que han tenido relación directa o indirecta con la reutilización o regeneración de aguas residuales, así como los principales hitos que han condicionado no sólo la aparición de nueva normativa, sino también la evolución de la reutilización en España.

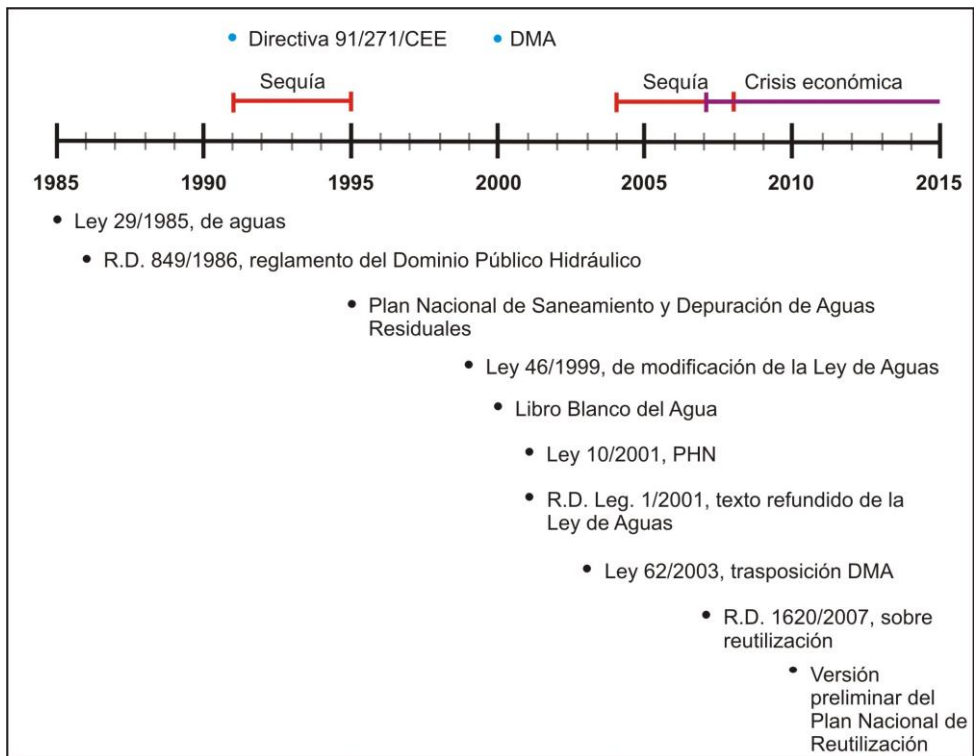


Figura 1. 5. Principales hitos (sobre la barra cronológica) que han influido en la elaboración y aprobación de normativa y planes hídricos en el ámbito estatal (bajo la barra cronológica).

La primera mención al término “reutilización” en el ordenamiento jurídico español aparece con anterioridad a la aprobación de la Directiva 91/271/CEE, en la ya derogada Ley 29/1985 de Aguas (Figura 1. 5). Esta ley indica en su artículo 101 que “*el Gobierno establecerá las condiciones básicas para la reutilización directa de las aguas, en función de los procesos de depuración, su calidad y los usos previstos*” (B.O.E., 1985), aspecto ampliado en el Reglamento del Dominio Público Hidráulico aprobado en el año 1986 (B.O.E., 1986), donde se establecen los requisitos para obtener una concesión de reutilización de aguas residuales.

No obstante España sufría un problema más apremiante que consistía en una inadecuada e insuficiente depuración de las aguas. En este sentido la Directiva 91/271/CEE (D.O.C.E., 1991) y su trasposición al ordenamiento jurídico mediante el Plan Nacional de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales supusieron un gran impulso (B.O.E., 1995).

Durante el periodo 1991-1995 España sufrió una grave sequía (Figura 1. 5) que impuso la búsqueda de alternativas en la gestión hídrica y la actualización de la Ley de Aguas, por haberse revelado ésta poco operativa y resolutiva durante este periodo. Por ello se aprobó la Ley 46/1999, que modificaba la Ley de Aguas y en la cual se indicaba la necesidad de otorgarse rango legal al

régimen jurídico de la reutilización por potenciar la eficiencia en el uso del agua (B.O.E., 1999). Para paliar en cierta medida esta carencia, la ley permitía declarar obras de interés general aquellas cuyo objetivo fuera la reutilización de aguas en zonas con problemas hídricos.

Con anterioridad al año 2000, fecha en la que tuvo lugar la publicación del Libro Blanco del Agua por parte del Ministerio de Medio Ambiente (MMA, 2000) y la DMA, la reutilización había sido mayoritariamente considerada en su modalidad indirecta: en un punto del río una depuradora vertía sus efluentes, y aguas abajo esas mismas aguas depuradas, diluidas por el caudal del río, eran tomadas para abastecer nuevas demandas. El Libro Blanco del Agua supuso un cambio de perspectiva, e indicaba que *“la reutilización no es un fin en sí misma, sino un medio para alcanzar el verdadero fin, que no es otro sino el uso racional de los recursos naturales”*, y debía ser estudiada en cada caso atendiendo a los recursos técnicos, energéticos y económicos.

Un año después, en el 2001, se aprueba el Plan Hidrológico Nacional (PHN) (B.O.E., 2001a). Se trata de una ley favorable al uso de recursos hídricos alternativos como los procedentes de la desalación y de la reutilización de aguas residuales.

En este mismo año se efectuó la última modificación de la Ley de Aguas, mediante la entrada en vigor del R.D. Legislativo 1/2001, por el que se aprobaba el texto refundido de la Ley de aguas (B.O.E., 2001b). A modo de ampliación de la regulación de las prácticas de reutilización incluida en la Ley 46/1999, en este nuevo documento se dedica un capítulo completo (el capítulo III) a la reutilización de aguas depuradas. Concretamente, el artículo 109 recoge el régimen jurídico de la reutilización e indica que el gobierno debe establecer las condiciones básicas para llevar a cabo esta actividad, así como los posibles usos a los que destinar las aguas reutilizadas. Sin embargo, no es hasta el año 2007 cuando se ve cumplido este requisito, con la entrada en vigor del Real Decreto 1620/2007, en el que se establece el régimen jurídico para la reutilización de aguas depuradas (B.O.E., 2007), basado en las guías de la WHO (Iglesias *et al.*, 2010).

En este Real Decreto se esclarecen las responsabilidades de la Administración Pública, así como las de los titulares de las concesiones y las de los usuarios finales. De esta manera la reutilización del agua debería pasar a ser una alternativa real para la gestión y conservación del recurso hídrico en España. De hecho, en normativas posteriores como en el R.D. 1514/2009 se normalizaba la recarga artificial de acuíferos con aguas reutilizadas (B.O.E., 2009).

En el transcurso de los 7 años entre la publicación del texto refundido de la ley de aguas y el R.D. sobre reutilización de aguas, España sufrió una grave sequía entre los años 2004 – 2008 que determinó la evolución de la política hídrica en España. Una de las primeras consecuencias de la sequía fue la presentación del Programa A.G.U.A (Actuaciones para la Gestión y Utilización del

Agua) por parte del Ministerio de Medio Ambiente (MAGRAMA, 2015) mediante el cual se pretendía lograr una mejora en la gestión y en la reutilización del agua.

Esta sequía también supuso el escenario propicio para la aprobación de la ley 11/2005 por la que se modifica la Ley 10/2001 del Plan Hidrológico Nacional (B.O.E., 2005). Entre otros aspectos, esta ley aprobaba un paquete de medidas estructurales de inversión y de gestión de carácter urgente. En el Anexo III se recoge un conjunto de actuaciones declaradas de interés general, mientras que en el Anexo IV se indican las actuaciones a acometerse con carácter prioritario. En ambos casos, la mayoría de las actuaciones son de reutilización, como por ejemplo, las actuaciones complementarias de reutilización de aguas residuales en el Campo de Dalías, de reutilización de aguas residuales en el Mar Menor o de reutilización de aguas residuales en el sistema Vinalopó-Alacantí.

Además en el año 2007 se finalizaron los Planes Especiales de Actuación en Situación de Alerta y Eventual Sequía, y se formaron comités de expertos en la materia. Estos expertos indicaron que “*la reutilización directa del agua es un componente esencial de la gestión integrada de los recursos hídricos*”, declaraciones recogidas en la Versión Preliminar del Plan Nacional de Reutilización de Aguas elaborado por el Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino (MARM, 2011). Hay que subrayar que este proyecto aún no ha visto la luz y tampoco hay fecha estimada para su publicación, retraso posiblemente vinculado a la fuerte crisis económica en la que se encuentra inmersa España (Figura 1. 5), que ha obligado a la paralización de numerosas iniciativas.

Resulta significativo que en el año 2006 el Ministerio de Educación y Ciencia seleccionara el proyecto CONSOLIDER “*Tratamiento y Reutilización de Aguas Residuales para una Gestión Sostenible (TRAGUA)*” para su financiación en la convocatoria de programas CONSOLIDER-INGENIO 2010. Su objetivo fundamental era abordar el problema de la reutilización desde diferentes perspectivas, entre las que se incluía tratamientos, calidad y evaluación, riego y recarga e impacto socioeconómico. La financiación recibida permitió la realización de parte de esta *Tesis Doctoral*.

Como se ha mostrado a lo largo de los dos últimos apartados de este capítulo, existe suficiente legislación y guías que justifiquen la ejecución de proyectos de reutilización. Sin embargo, estas normativas y recomendaciones presentan fundamentalmente dos problemas que dificultan el desarrollo de la tecnología. Por un lado, en la mayoría de las ocasiones se trata de leyes basadas en el principio “*más vale prevenir que curar*”, e imponen fuertes restricciones de calidad que dificultan el uso del agua regenerada. Por otro lado, algunas normativas como por ejemplo la DMA, son de carácter “blando”, es decir, establecen los principios para lograr una gestión sostenible del agua, pero no los medios para llegar a ella.

A pesar de las dificultades en la utilización del agua regenerada, en la actualidad España es uno de los líderes europeos en materia de reutilización y regeneración de aguas residuales. En el año 2008 más de 150 proyectos de reutilización de aguas residuales habían sido desarrollados en España, localizados fundamentalmente en las Islas Canarias, Murcia, Barcelona, Costa Brava y Vitoria (Angelakis y Durham, 2008).

En el mismo año 2008, el Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino encargó al CEDEX la recopilación de información sobre todos los proyectos de regeneración y la creación de una base de datos que almacenara la información. Los resultados se resumen en el estudio de Iglesias *et al.* (2010). Estos autores estimaron que al año se regeneraban 368,2 Hm³/año de aguas residuales, lo que suponía, aproximadamente, el 10,6% del volumen total de aguas depuradas.

En la Figura 1. 6 se puede observar como la distribución del volumen regenerado no es homogénea en todas las comunidades autónomas. Los dos archipiélagos y las comunidades del sur y sureste de la península (destacando Murcia y la Comunidad Valenciana) presentan el mayor volumen de aguas, posiblemente debido a que es un recurso estratégico.

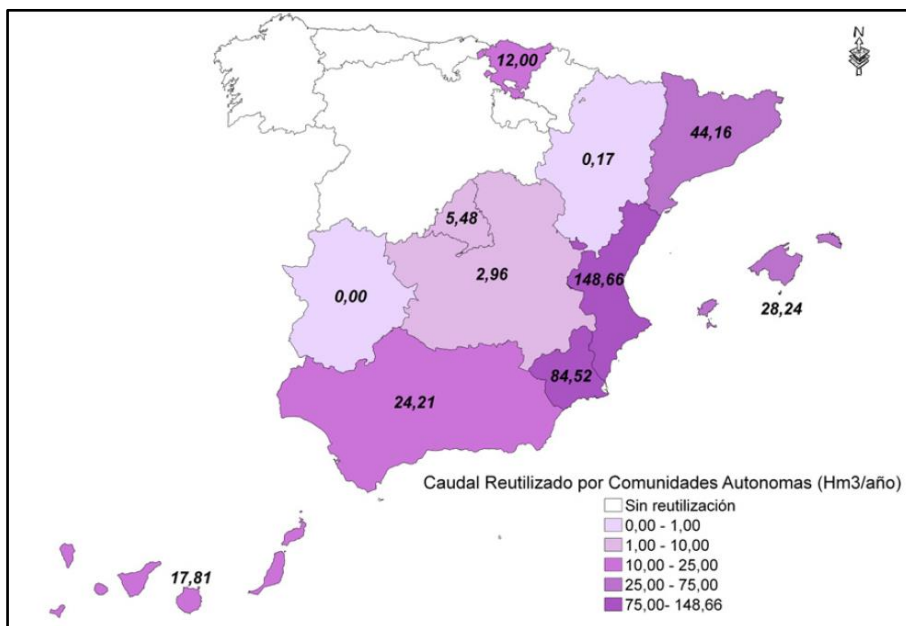


Figura 1. 6. Volumen anual de aguas regeneradas clasificado por comunidades autónomas. Fuente: Iglesias *et al.* (2010).

No debe conducir a error los volúmenes presentados por Canarias. Se trata también de una de las comunidades con mayor volumen de regeneración en relación al volumen total de aguas

depuradas, pero al representarse los datos en volumen absoluto, parece cobrar menor importancia de la real.

Esta información parece contradecirse con la expuesta en el trabajo realizado por Palacios-Díaz *et al.*, (2008). En él se indica que, desde la publicación del R.D. 1620/2007, en las Islas Canarias el volumen de aguas regeneradas aplicadas en agricultura presentaba una tendencia al descenso.

Con la aprobación de los Planes Hidrológicos de Cuenca, la mayoría de los cuales han entrado en vigor entre el 2013 y el 2014 (p.e. B.O.E., 2013a, b, 2014), cabe esperar un resurgimiento de las actividades de reutilización, ya que todos ellos las consideran como prácticas necesarias para una gestión más eficaz de los recursos hídricos. A este resurgir de la reutilización apuntan los trabajos presentados en la Conferencia Anual 2015 de la ONU-Agua, celebrada en Zaragoza.

3. USOS DE LAS AGUAS REGENERADAS

No existe una clasificación estándar de carácter internacional de los usos que se pueden dar a las aguas regeneradas, o de aquellos usos en los que se puede realizar una reutilización de aguas, aunque en líneas generales se consideran los usos recogidos en el R.D. 1620/2007: urbano, agrícola, industrial, recreativo y ambiental.

En la Figura 1. 7 se pueden observar diferentes patrones de reutilización de distintas partes del mundo. A grandes rasgos, en Europa, Israel y California, el uso con mayor porcentaje de reutilización lo constituye el riego de cultivos, mientras que en Australia destaca el uso urbano con un 40% del total al igual que en Japón, donde supone el 38% del volumen total reutilizado.

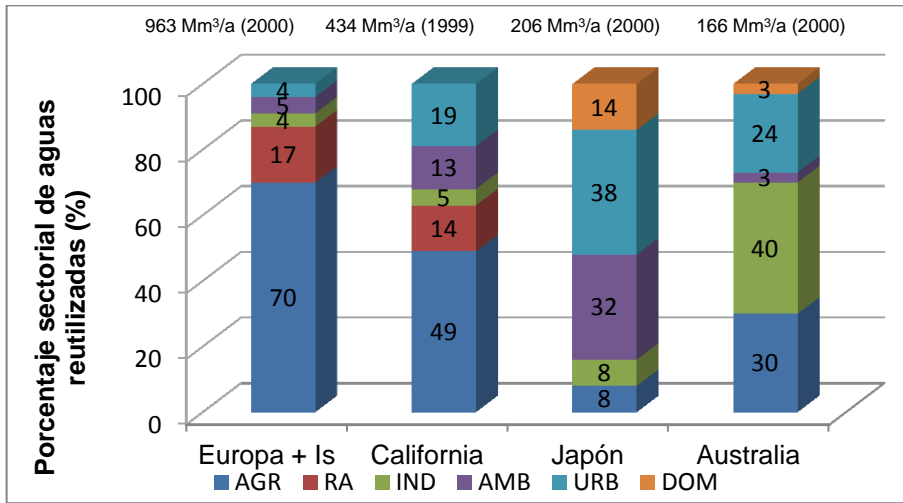


Figura 1. 7. Comparación de los patrones de reutilización en diferentes regiones del mundo. (Is: Israel; AGR: riego de cultivos; RA: recarga de acuíferos; IND: industrial; AMB: ambiental; URB: urbano; y DOM: doméstico). Adaptado de: Hochstrat *et al.* (2008).

De acuerdo con el estudio de Bixio *et al.*, (2008), el uso al que mayor número de proyectos europeos se están destinando es el urbano, en el que se incluyen los usos ambientales y la recarga artificial de acuíferos (Figura 1. 8).

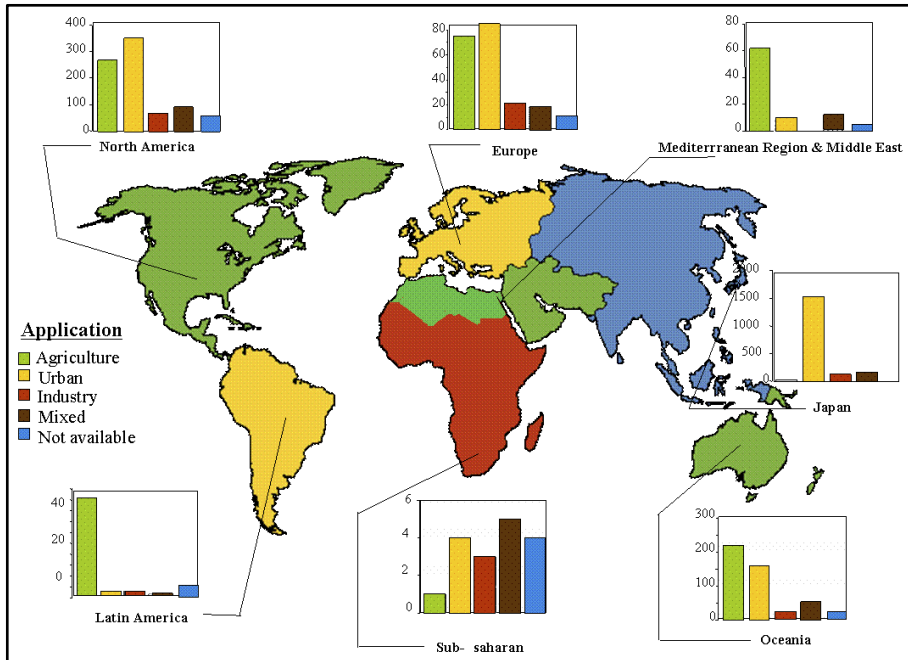


Figura 1. 8. Distribución de proyectos de reutilización, clasificados por tipo de actividad de reutilización. Fuente: Bixio *et al.* (2008).

Analizando el caso europeo con mayor detalle se comprueba que los usos a los que se destina el agua regenerada varían geográficamente. Según el estudio de Sato *et al.* (2013), en el sur de Europa el uso predominante es el riego de los campos de cultivo, representando un 44% del total de los proyectos de reutilización, seguido de los usos ambientales con un 37%. Por el contrario, en el norte del continente europeo, el 51% de los proyectos de reutilización se destinan a usos ambientales seguidos de los usos industriales (33%).

En el caso de España, el 71% del volumen regenerado es destinado al riego de cultivos, el 17% a usos ambientales, el 7% a los recreativos, el 4% a usos urbanos y tan sólo un 0,3% es empleado en las industrias (Iglesias *et al.*, 2010).

De todos los posibles usos citados, nos centraremos en adelante en la regeneración de aguas residuales para la recarga artificial de acuíferos, como un caso concreto de los usos ambientales, por ser en este uso el motivo de los trabajos realizados en esta *Tesis Doctoral*.

3.1. Recarga artificial de acuíferos

La recarga natural de los acuíferos es muy lenta, por lo que la explotación de los acuíferos para riego, abastecimiento industrial y consumo humano está provocando un rápido descenso de los niveles de agua como consecuencia del desequilibrio entre la recarga y la extracción. En la Figura 1. 9 se puede observar como hay numerosas unidades hidrogeológicas, sobre todo en el SE peninsular, donde el volumen de extracción es mayor al volumen de recarga natural de los acuíferos, con el consiguiente descenso de los niveles piezométricos.

La extracción continuada puede conducir, en el medio-largo plazo, a un agotamiento de los recursos hídricos subterráneos. En este escenario, la recarga artificial de acuíferos está cobrando cada vez mayor importancia en la gestión integral del agua.

Los principales objetivos que se pretenden cubrir con esta actividad son (Asano, 1985):

- Disminuir, parar o revertir los descensos de los niveles de los acuíferos
- Proteger los acuíferos costeros frente a la intrusión salina
- Almacenar aguas superficiales y aguas regeneradas para futuros usos

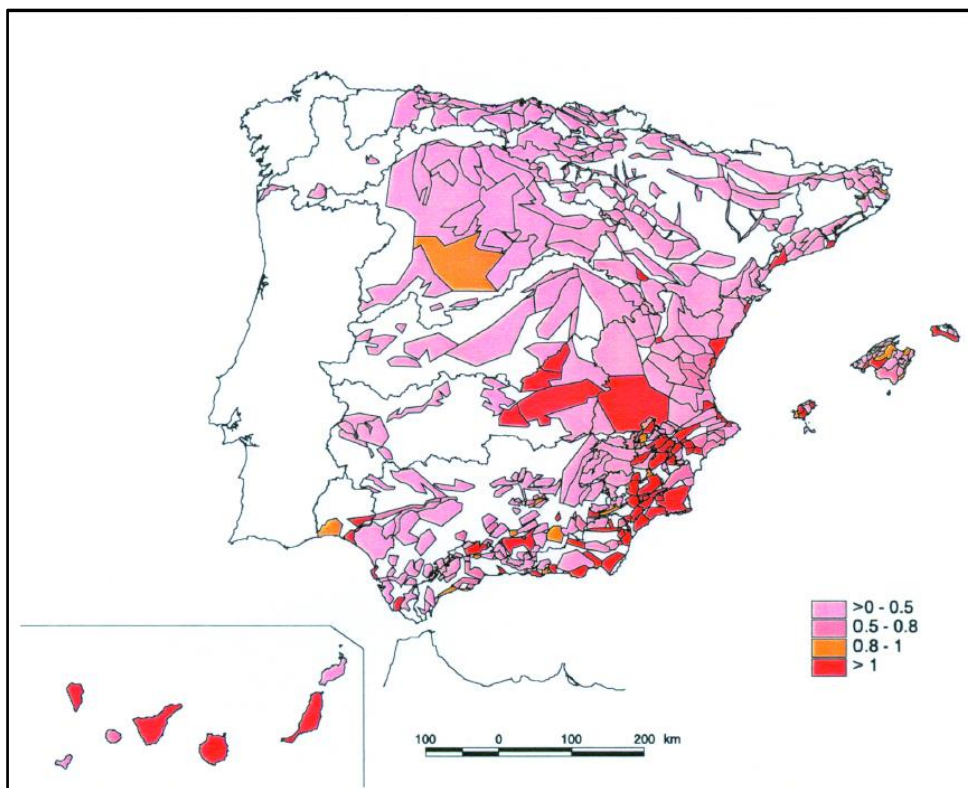


Figura 1. 9. Relación bombeo-recarga natural en las diferentes unidades hidrogeológicas. Fuente: MMA (2000).

La recarga artificial de acuíferos ha sido propuesta también como una respuesta a las problemáticas de disminución de los caudales fluviales, los bajos niveles embalsados, la pérdida de humedales y los efectos ecológicos adversos en el marco de evaluación “Fuerzas motrices, Presiones, Estado, Impacto y Respuesta (*DPSIR – Driving force, Pressure, State, Impact and Response*). Además de suponer una buena solución para estas problemáticas presentan una serie de ventajas entre las que destacan (Asano, 1985; Asano y Cotruvo, 2004):

- El coste de la recarga artificial es inferior al precio que tendría una balsa/embalse para un volumen equivalente.
- El acuífero sirve como medio natural de distribución del agua, ahorrándose coste de tubería.
- No hay pérdidas por evaporación.
- No hay problemas de olores ni crecimiento de algas. Además, el agua al interactuar con la zona no saturada ve mejorada su calidad.

La relevancia de estas ventajas ha hecho que diferentes organismos, como por ejemplo la EEA y las confederaciones hidrográficas, aconsejen la práctica de la recarga artificial en los proyectos de gestión integrada del agua. Así la EEA indica que se debe priorizar este tipo de actividad frente a la desalación, los embalses y los trasvases por no poseer sus impactos negativos (elevados requerimientos energéticos, inundaciones, pérdida de hábitats, concentración de contaminantes y producción de salmueras entre otros) (Angelakis y Bontoux, 2001) y por presentar dos ventajas fundamentales (WWF, 2007a, b; EEA, 2009):

- Se trata de una fuente de agua poco afectada por los períodos de sequía.
- En algunos tipos de recarga artificial, la concentración de contaminantes en el agua de recarga se ve reducida al atravesar la zona no saturada y se ve diluida al mezclarse con las aguas subterráneas.

Una cuestión crucial en la recarga artificial es el tipo de agua que debe o puede emplearse en esta actividad. De acuerdo a la EEA puede llevarse a cabo con agua de río, agua de lluvia o aguas depuradas (EEA, 2009).

Existen diferentes métodos de recarga en función del tipo de acuífero y de la profundidad a la que se encuentre el nivel freático y los materiales permeables a través de los cuales tendrá lugar la infiltración del agua de recarga. Estos son (Bouwer, 1999; Todd y Mays, 2005):

- Sistema superficial. Para suelos permeables, acuíferos libres y zona no saturada con bajo porcentaje de arcillas.
- Cuencas excavadas. Para alcanzar los materiales permeables cuando en posiciones suprayacentes a los mismos se encuentran suelos poco permeables.
- Zanjas de infiltración.
- Pozos de gran diámetro.
- Pozos de inyección. Para suelos impermeables, zonas no saturadas también impermeables y/o acuíferos confinados.

Los trabajos realizados en esta *Tesis Doctoral* se centran en el denominado “Lecho Permeable Reactivo” que es un tipo de sistema de tratamiento y remediación superficial o subsuperficial que aplica a la regeneración de aguas de recarga. Se ha elegido este tipo de tecnología por dos razones: primero porque los sistemas superficiales son los más empleados junto con los pozos de recarga (p.e. Brown y Signor, 1974; Signor *et al.*, 1970; Todd, 1959), y segundo, porque en

Europa existe una firme apuesta por los sistemas superficiales de infiltración como técnica más utilizada en la recarga artificial de acuíferos (Figura 1. 10).

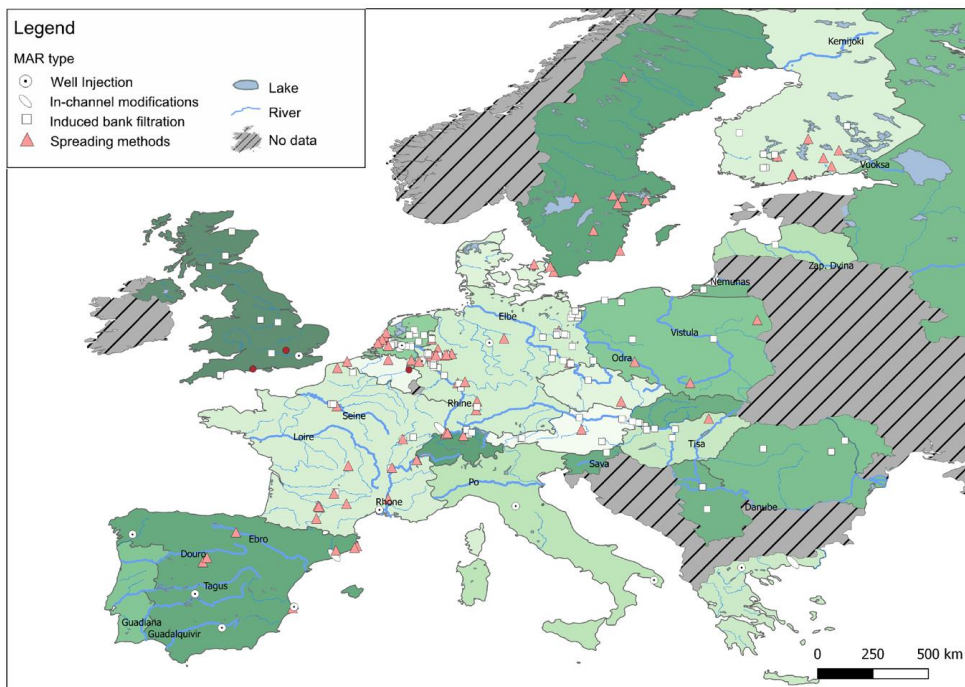


Figura 1. 10. Localización de proyectos de recarga artificial de acuíferos (MAR – *Managed Aquifer Recharge*). Fuente: Schleibler *et al.* (2014).

La fuerte apuesta europea por la recarga de acuíferos, no sólo se manifiesta por la presencia de más de 300 instalaciones de recarga artificial, sino también por la formación de un consorcio denominado “*DEMEAU – Demostrando las Tecnologías del futuro para hacer frente a los contaminantes emergentes en agua potable y depuración*” apoyado por el Séptimo Programa Marco de la Unión Europea. Entre los objetivos del consorcio se encuentra potenciar las prácticas de recarga artificial de acuíferos (<http://demeau-fp7.eu/>).

4. LECHOS PERMEABLES REACTIVOS

Las tecnologías que pueden regenerar las aguas depuradas son numerosas, se dividen en dos grandes grupos: intensivas y extensivas. En el grupo de las primeras se encuentran: reactores secuenciales discontinuos, procesos de membranas, biodiscos, bioreactores con membranas, sistemas físico-químicos de coagulación-floculación, intercambio iónico, adsorción en carbono y desinfección avanzada (cloración, oxidación avanzada, radiación ultravioleta y ozonización). Dentro de las tecnologías extensivas se encuentran los sistemas de lagunaje, los sistemas de

humedales y los de infiltración-percolación donde se enmarcarían los lechos permeables reactivos (Salgot y Folch, 2003, Asano *et al.*, 2007, Bixio *et al.*, 2008).

A lo largo del siglo XX, especialmente en la segunda mitad, se ha producido una fuerte expansión de las plantas depuradoras en detrimento de los tratamientos convencionales y/o extensivos, denominados también de flujo lento. Pero en las dos últimas décadas ha aumentado el interés por estas tecnologías, especialmente para su implementación en pequeñas poblaciones, por sus bajos requerimientos en costes de construcción, operación y mantenimiento (Ortega de Miguel *et al.*, 2012).

La tecnología de lechos permeables reactivos aplicada a la recarga superficial combina, con algunas diferencias y particularidades, dos técnicas conocidas: el sistema de tratamiento suelo-acuífero (SAT – *Soil Aquifer Treatment*) y las barreras permeables reactivas (PRB. – *Permeable Reactive Barriers*) (Figura 1. 11).

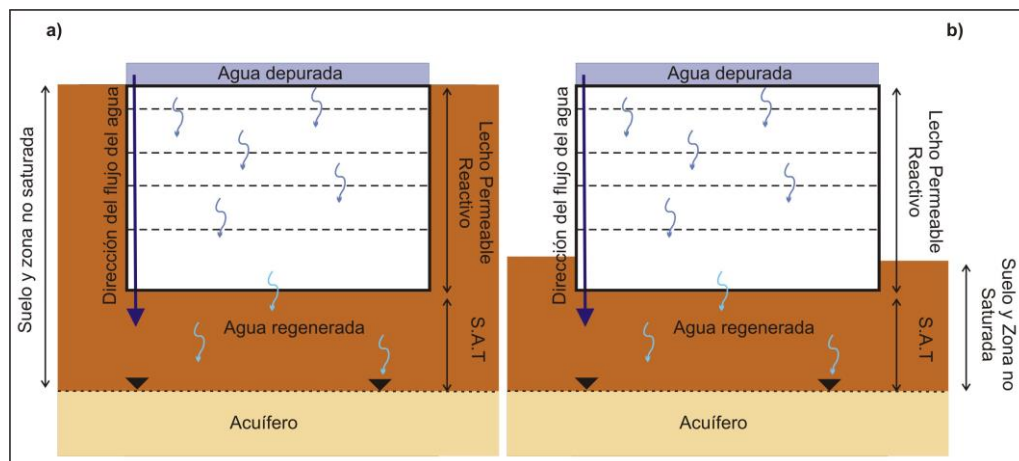


Figura 1. 11. Esquema de los lechos permeables reactivos: a) excavados en el terreno; b) instalados sobre el terreno.

En la primera de las técnicas, el agua depurada se vierte sobre la superficie del terreno, para que se infiltre por el mismo hasta llegar al acuífero. Durante la infiltración del agua a través del suelo y de la zona no saturada tienen lugar una serie de procesos físicos, químicos y biológicos que mejoran su calidad (Bouwer, 1999). Se trata de la técnica más simple, antigua y la más aplicada de todas las relacionadas con recarga artificial (Todd y Mays, 2005).

La diferencia fundamental entre los lechos permeables reactivos y el SAT es que en los primeros no sólo actúa el suelo en la descontaminación de las aguas, sino también un conjunto de materiales reactivos que son instalados sobre el mismo.

En cuanto a la PRB se trata de una zona pasiva de tratamiento subsuperficial “in-situ” , formada por materiales reactivos que transforman o inmovilizan los componentes no deseados en el agua cuando ésta fluye a su través. No se trata de una barrera para el agua, pero sí para los contaminantes, los cuáles son tratados fundamentalmente a través de dos mecanismos: su sorción en los materiales reactivos o la modificación de su comportamiento y biodisponibilidad al variar las condiciones físico-químicas del agua que los contienen (Ott, 2000).

Existen dos diferencias fundamentales entre las PRB y los lechos permeables reactivos. La primera de ellas consiste en que las PRB se instalan verticalmente mientras que los lechos permeables son de carácter horizontal. La segunda de las diferencias es que los lechos no interceptan ningún flujo de agua subterránea que deba ser descontaminada, sino que sobre ellos se vierte el efluente concreto a tratar, en este caso, las aguas depuradas.

La tecnología de PRB se ha aplicado para tratar un amplio espectro de contaminantes, demostrándose que es muy efectiva tanto en la descontaminación de compuestos orgánicos (por ejemplo, organoclorados), como en el caso de sustancias inorgánicas (por ejemplo, radionucleidos, metales pesados, nitratos, fosfatos, etc.) (Powell *et al.*, 1998; US-EPA, 1999; Blowes *et al.*, 2000; Ott, 2000; Simon y Meggyes, 2000; ITRC, 2005, 2011). Por extensión, los lechos permeables reactivos pueden ser también aplicados a la eliminación de este amplio espectro de contaminantes, siempre y cuando se elija el material reactivo adecuado para ello.

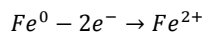
La técnica de las PRB es considerada como una de las alternativas más viables, por su relación coste/resultado, en la descontaminación y regeneración “in-situ” de aguas subterráneas. Sus principales ventajas son el funcionamiento en modo pasivo, y el mínimo mantenimiento, pudiendo llegar a ser su vida útil de varios años (US-EPA, 1999; Blowes *et al.*, 2000; Ott, 2000).

En el caso español, el R.D. 1620/2007 recoge como alternativas para la recarga artificial de acuíferos con aguas regeneradas la percolación localizada a través del terreno y la inyección directa, ambos contemplados dentro de los usos ambientales de las aguas regeneradas (B.O.E., 2007). La primera de las alternativas mencionadas constituye el contexto legal para la recarga de acuíferos con aguas residuales regeneradas mediante infiltración a través de lechos permeables reactivos.

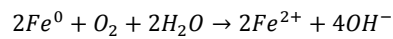
4.1. Materiales reactivos

Los lechos permeables reactivos pueden estar constituidos por un gran número de materiales. Por ello, resulta crucial realizar una buena elección de los mismos: el material reactivo seleccionado controla la calidad del efluente de salida del sistema de regeneración, al determinar los contaminantes que serán retenidos.

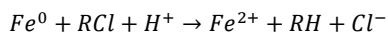
Uno de los materiales de aplicación más extendida en las PRB es el hierro cero-valente (Fe^0 o ZVI – *Zero Valent Iron*) debido, fundamentalmente, a su elevada capacidad de eliminación o estabilización de contaminantes mediante su poder reductor (Ott, 2000; Gillham *et al.*, 2010). Algunos de los compuestos tratados son compuestos clorados, compuestos halogenados orgánicos volátiles, nitrobenceno, Cr (IV y VI), As, etc. mediante alguna de las reacciones mostradas en las Ecs. 1. 1, 1. 2, 1. 3, 1. 4 y 1. 5 (Powell *et al.*, 1998).



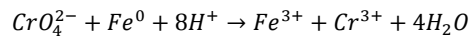
Ec. 1. 1. Reacción de oxidación del Fe^0 .



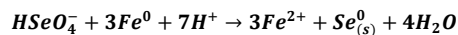
Ec. 1. 3. Reacción de oxidación del Fe^0 con el agua.



Ec. 1. 2. Reacción de reducción de organoclorados.



Ec. 1. 4. Reacción de reducción del Cr (VI).



Ec. 1. 5. Reacción de reducción y precipitación del Se (VI).

El carbón activo también es un material empleado en numerosas aplicaciones ambientales e industriales. Se trata de una forma de grafito con una estructura amorfa, muy porosa y con un enorme rango de tamaño de poros. Este material se puede obtener de la activación de cáscaras de coco, carbón (antracita, carbón bituminoso, lignita), madera carbonizada, coque, serrín, etc. Las propiedades de sorción de este material se deben a su elevada área superficial, a su estructura microporosa y a su gran reactividad superficial (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006). Como consecuencia de estas propiedades el carbón activo se ha empleado, mayoritariamente en la eliminación de metales pesados, metaloides y compuestos orgánicos (Moreno-Castilla, 2004; Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).

La turba también es un material utilizado en este tipo de dispositivos, es un tipo de humus que se forma en las condiciones anaerobias propias de los medios saturados en agua. Se trata de un material complejo que contiene lignina y celulosa como compuestos mayoritarios. Estos componentes contienen grupos funcionales polares, tales como alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y éteres, que pueden formar enlaces químicos. Debido a su carácter polar, el potencial específico de adsorción de metales y moléculas polares orgánicas es muy elevado (Brown *et al.*, 2000). Además en la turba la retención y eliminación de contaminantes se ve posibilitada por la acción conjunta de los microorganismos y de sus propiedades fisicoquímicas, entre las que destaca su alta capacidad de intercambio catiónico (CIC) (Couillard, 1994).

Otro material que debe ser considerado es la zeolita. Bajo este término se incluye un grupo de aluminosilicatos hidratados cristalinos de cationes alcalinos y alcalinotérreos. En estructura cristalina, sus tetraedros están dispuestos de manera que dan lugar a cavidades y a un sistema de canales interconectados los cuales están íntimamente relacionados con sus propiedades y su comportamiento, entre las que despunta su elevada CIC. Se trata de un eficaz adsorbente de metales y amonio entre otros (Boettinger y Ming, 2002; Wang y Peng, 2010).

Finalmente, un grupo importante de materiales empleados en diferentes técnicas de descontaminación, son las arcillas. El término “minerales de la arcilla” designa a un amplio conjunto de minerales de pequeño tamaño de partícula (menor de 2 mm), perteneciente a la subclase de los filosilicatos. Son aluminosilicatos hidratados con estructura en capas, con espaciamiento y cationes o moléculas contenidos en los espacios interlaminares característicos para cada mineral. La principal propiedad que las hace válidas para este tipo de tratamientos es su elevada CIC, y en algún caso, CIA.

Entre los minerales de la arcilla más comúnmente empleados en descontaminación se encuentran la caolinita, montmorillonita, illita, vermiculita y sepiolita. Son especialmente eficaces en la adsorción de cationes como los metales o el amonio (Dixon y Schulze, 2002).

La necesidad de eliminación de una gran variabilidad de compuestos en el agua depurada, entre los que se incluyen los microcontaminantes orgánicos, hace pensar que la mejor solución para la obtención de mejores rendimientos y calidades de agua tratada será la instalación lechos permeables reactivos compuestos, intercalando varios niveles con distintos tipos de reactivos.

5. CALIDAD DEL AGUA

A lo largo de este capítulo se han enumerado las principales ventajas de la reutilización y regeneración de aguas residuales. Sin embargo, el agua residual puede constituir tanto un problema como un recurso: que se trate de uno u otro va a depender de la gestión que de ella se realice (Hanjra *et al.*, 2012; UN-Water, 2015). La regeneración de aguas residuales es una solución técnica y económicamente viable, pero si las actividades de regeneración de aguas residuales no se planifican adecuadamente, pueden conllevar importantes riesgos (p.e. Levine y Asano, 2004; Toze, 2006a) ya que el agua depurada transporta numerosos contaminantes (

Tabla 1. 1). Así, si el agua no es tratada debidamente, puede propagar enfermedades o puede generar problemas ambientales tras las actividades de regeneración (Toze, 2006a; Godfree y Godfree, 2008).

En la Tabla 1. 1 se muestra la composición característica de aguas depuradas que han sido sometidas a un tratamiento secundario y que por lo tanto, son susceptibles de ser empleadas en proyectos de regeneración.

Tabla 1. 1. Concentración típica de un efluente secundario. Fuente: Metcalf y Eddy (2003).

	Concentración (mg/L)		Concentración (mg/L)
Demanda Biológica de Oxígeno	13,00	As	2,50
Carbono Orgánico Total	14,00	B	420,00
NH₄⁺	9,5,	Cd	1,20
NO₃⁻	1,4,	Cr	2,00
Nitrogeno Kjeldahl	13,9	Cu	4,30
PO₄³⁻	3,4,	Fe	180,00
SO₄²⁻	309,00	Pb	8,00
Cl⁻	238	Mn	39,00
Ca²⁺	66,7	Hg	0,10
Na⁺	198	Ni	4,00
Mg²⁺	39,3	Microcontaminantes orgánicos	variable

Ya Asano y Levine (1996) ponían de manifiesto las incógnitas existentes en relación a diversos aspectos de la reutilización, como son los riesgos para la salud, el destino de los contaminantes orgánicos, inorgánicos y microbiológicos y la viabilidad a largo plazo de los sistemas de reutilización. También estos autores indicaban la necesidad de mejorar la aceptación pública y los métodos de tratamiento, control y seguimiento.

Aunque tradicionalmente la regulación de la calidad de las aguas destinadas a reutilización o regeneración se ha centrado exclusivamente en los parámetros microbiológicos, en los últimos años ha crecido el interés en el estudio y la regularización de componentes químicos como son los metales pesados, el nitrógeno, el fósforo o los microcontaminantes orgánicos (Salgot *et al.*, 2006; Toze, 2006b). Si bien las concentraciones en algunos de ellos (metales y microcontaminantes orgánicos) pueden no ser muy elevadas, la exposición a estas sustancias puede desarrollar efectos crónicos a largo plazo por bioacumulación, en caso de no ser eliminadas de las aguas depuradas.

Es muy importante tener en cuenta tales contaminantes cuando se pretenden desarrollar actividades de recarga artificial de acuíferos, en zonas donde se extraen coetáneamente aguas

subterráneas para abastecimiento de agua potable, o cuando las aguas se destinan para el riego de cultivos.

El R.D. 1620/2007 recoge las calidades mínimas que debe presentar el agua reutilizada en caso de los usos urbano, industrial, riego agrícola, recreativo y ambiental (B.O.E., 2007). En el anexo I A del mencionado Real Decreto se regulan los criterios de calidad para cada uno de los usos previstos de las aguas regeneradas.

En la Tabla 1. 2 se muestran estos criterios de calidad aplicables a las aguas destinadas a reutilización en usos ambientales, entre los que se encuentra la recarga artificial de acuíferos por percolación localizada a través del terreno, clase en la que se encuadrarían los lechos permeables reactivos. Se puede comprobar como el R.D. regula los aspectos sanitarios (contenido en nematodos intestinales y *Escherichia coli*) y el contenido en nitrógeno (NO_3^- y N_T) de las aguas, estableciendo que el resto de parámetros deben cumplir lo establecido en el R.D 16115/1992 sobre vertido de aguas residuales (B.O.E., 1992).

Tabla 1. 2. Criterios de calidad para la reutilización de aguas destinadas a usos ambientales. Fuente: B.O.E. (2007).

USO DEL AGUA PREVISTO	VALOR MÁXIMO ADMISIBLE (VMA)				
	NEMATODOS INTESTINALES	<i>ESCHERICHIA COLI</i>	SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN	TURBIDEZ	OTROS CRITERIOS
1. USOS AMBIENTALES					
CALIDAD 5.1 a) recarga de acuíferos por percolación localizada a través del terreno	No se fija límite	1.000 UFC/100 mL	35 mg/L	No se fija límite	N_T^1 : 10 mg N/L NO_3 : 25 mg NO_3 /L
CALIDAD 5.2 a) recarga de acuíferos por inyección directa	1 huevo/10 L	0 UFC/100 mL	10 mg/L	2 UNT	Art. 257 a 259 del RD 849/1986
CALIDAD 5.3 a) Riego de bosques, zonas verdes y de otro tipo no accesibles al público b) Silvicultura	No se fija límite	No se fija límite	35 mg/L	No se fija límite	OTROS CONTAMINANTES contenidos en la autorización de vertido de aguas residuales: se deberá limitar la entrada de estos contaminantes al medio ambiente. En el caso de que se trate de sustancias peligrosas deberá asegurarse el respeto de las NCAs.
CALIDAD 5.4 a) Otros usos ambientales (mantenimiento de humedades, caudales mínimos y similares)	La calidad mínima requerida se estudiará en cada caso				

Por tanto, no sólo resulta crucial la calidad de las aguas a la entrada en el sistema, sino que también lo es la calidad a la salida del mismo, una vez finalizado su tratamiento en el lecho permeable reactivo. Es conveniente resaltar que el cumplimiento de los límites establecidos en el R.D. no asegura la no contaminación o el no deterioro de la calidad del agua subterránea en los casos de actividades de recarga artificial, ya que no sólo los nitratos pueden causar problemas de calidad en las aguas subterráneas, sino también la materia orgánica que llegue al acuífero, los fosfatos, los microcontaminantes orgánicos, los metales, etc (Salgot *et al.*, 2006; Toze, 2006b; WHO, 2006; Casas *et al.*, 2012). Por ello, en los planes hidrológicos de algunas cuencas hidrográficas, como es el caso de la demarcación del Guadiana, se indica que “*el promotor de la actuación de recarga deberá presentar un estudio hidrogeoquímico que valore la posible afección de la recarga sobre el estado químico de las masas de agua subterránea y los usos del agua establecidos en el entorno*” (B.O.E., 2013a).

6. OBJETIVOS

El objetivo general de esta *Tesis* es estudiar la capacidad sortiva de tres materiales reactivos (carbón activo, zeolita (clinoptilolita) y palygorskita) para su aplicación en la regeneración de aguas depuradas en actividades de recarga artificial de acuíferos.

Se pretende identificar qué contaminantes presentes en un agua residual doméstica son retenidos por cada uno de los materiales, determinar la magnitud del fenómeno de retención y analizar su carácter en términos de reversibilidad e irreversibilidad.

Para alcanzar dicho objetivo, es necesario plantear una serie de objetivos específicos, cuya consecución permitirá extraer los resultados y conclusiones requeridos. Tales objetivos específicos son:

- Caracterización de las propiedades del carbón activo, la zeolita y la palygorskita. Propiedades como por ejemplo las propiedades físico-químicas, la porosidad y la superficie específica, que son determinantes en el proceso de sorción (*Capítulo III*).
- Estudio, en condiciones de equilibrio estático, de la capacidad y velocidad de sorción y el fenómeno de desorción de varios contaminantes inorgánicos presentes en las aguas depuradas, así como del Carbono Orgánico Disuelto en el carbón activo, la zeolita y la palygorskita (*Capítulo IV*).

- Estudio de los parámetros de sorción de los contaminantes inorgánicos seleccionados y del carbono orgánico disuelto en los tres materiales reactivos en condiciones saturadas y de equilibrio dinámico (*Capítulo V*).
- Definición del tipo y la intensidad de la interacción de un grupo seleccionado de microcontaminantes orgánicos, presentes en las aguas depuradas, con el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita en ensayos de tipo estático (*Capítulo VI*).
- Análisis de las interacciones involucradas en el proceso de retención de los diferentes contaminantes estudiados en el carbón activo, la zeolita y la palygorskita (*Capítulo IV y V*).

Asociado con el objetivo general y con los objetivos específicos, durante el transcurso de la investigación se han planteado diferentes cuestiones en relación a la sorción de contaminantes y los lechos permeables reactivos. Se presenta a continuación una lista de estas preguntas:

- ✓ *¿Qué características poseen el carbón activo, la zeolita (clinoptilolita) y la palygorskita, que resulten determinantes de los procesos de sorción?*

Esta cuestión será solventada parcialmente en el *Capítulo III* de esta *Tesis*. Para ello se analizarán aspectos tales como los físico-químicos y composicionales de los tres materiales; la sorción de nitrógeno y su relación con la porosidad, superficie específica, etc.; análisis mediante difracción de rayos X o microscopía electrónica de barrido ambiental.

Pero para dar respuesta a esta pregunta también es necesario llegar a los resultados descritos en los *Capítulos IV, V y VI*. En ellos se analiza el proceso de sorción con mayor detalle, estableciéndose relaciones entre los fenómenos de sorción observados y las características analizadas de los materiales reactivos.

- ✓ *¿Qué contaminantes adsorbe cada uno de los materiales reactivos estudiados?*

Esta cuestión será tratada en diferentes apartados de la *Tesis*. La parte referente a los contaminantes inorgánicos y el Carbono Orgánico Disuelto presentes en las aguas depuradas, se analizará en el *Capítulo IV*, mientras que la sorción de microcontaminantes orgánicos presentes en las aguas depuradas se estudiará en el *Capítulo VI*. En ambos casos, la problemática será abordada mediante la realización de ensayos de sorción tipo *batch*, o de equilibrio estático, empleando para ello los diferentes materiales reactivos y un agua depurada sintética de características similares a la que se encontraría en el lugar de instalación del lecho permeable reactivo. Además, se aplicarán diferentes modelos de sorción para entender con mayor profundidad las interacciones que están teniendo lugar entre adsorbato y adsorbente.

- ✓ *¿Qué tipología de cinética de sorción caracteriza la retención de los contaminantes en el carbón activo, la zeolita y la palygorskita? ¿Cuál es la etapa limitante de la cinética?*

Este aspecto se evaluará nuevamente con los análisis de los resultados obtenidos mediante la realización de ensayos cinéticos (*Capítulo IV*). Aunque únicamente será evaluado para los contaminantes inorgánicos y el Carbono Orgánico Disuelto. Además mediante la aplicación de diferentes modelos cinéticos se podrá determinar el fenómeno limitante del proceso de sorción, entendiendo como tal no sólo el proceso de sorción propiamente dicho, sino también el transporte en el seno de la fase acuosa, la difusión laminar y la difusión intrapartícula.

- ✓ *Los contaminantes retenidos, ¿podrían ser desorbidos y liberados al medio tras un episodio lluvioso?*

Por semejanza al problema planteado en la cuestión inmediatamente anterior, este aspecto será abordado en dos capítulos de la Tesis: mientras que el *Capítulo IV* será el referente para los contaminantes inorgánicos y el Carbono Orgánico Disuelto, el *Capítulo VI* lo será para los microcontaminantes orgánicos. En los ensayos desarrollados en dichos capítulos se empleará o bien CaCl_2 o bien agua sintética de lluvia para analizar la posible desorción de los compuestos previamente retenidos en los materiales reactivos, evaluándose así su posible reincorporación a la fase acuosa, y con ello, la posible contaminación de las aguas subterráneas. Además se analizará el fenómeno de histéresis, el cual arrojará luz sobre la reversibilidad o irreversibilidad del proceso de sorción.

- ✓ *¿Qué tipo de interacciones son las responsables de la sorción de los contaminantes estudiados?*

Se intentará dar respuesta a esta pregunta tanto en el *Capítulo IV* como en el *Capítulo VI*, tras el análisis conjunto de los ensayos de sorción-desorción. En el *Capítulo IV* se identificarán las interacciones que tienen lugar entre los materiales reactivos y los contaminantes inorgánicos y Carbono Orgánico Disuelto, mientras que en el *Capítulo VI* se tratará el tema de los microcontaminantes orgánicos.

- ✓ *En el caso de la sorción de los microcontaminantes orgánicos, ¿influye únicamente la cantidad de materia orgánica presente o puede haber otro tipo de superficies involucradas en el proceso?*

Tradicionalmente se ha considerado que la sorción de los contaminantes orgánicos se producía, mayoritariamente, en la fracción orgánica de los suelos o materiales, por lo que si la cantidad de

esta fracción es mínima, cabría esperar una mínima sorción de dichos contaminantes. En el *Capítulo VI* se evaluará la existencia de otras fases, como las superficies minerales, que puedan ejercer una influencia en el proceso de sorción de contaminantes orgánicos.

- ✓ *¿Los contaminantes muestran el mismo comportamiento en condiciones de equilibrio estático que en condiciones de equilibrio dinámico?*

En el *Capítulo IV* se analizarán los resultados obtenidos tras los ensayos de equilibrio estático (ensayos tipo *batch*) mientras que en el *Capítulo V* se analizará la parte correspondiente al equilibrio dinámico (ensayos en columna), y se llevará a cabo la comparación entre los dos tipos de experimentos.

Además con la consecución del conjunto de los objetivos e hitos planteados se pretende dar respuesta a otras dos cuestiones más:

- ✓ *¿Resulta útil, eficaz e interesante instalar un lecho permeable reactivo compuesto por niveles alternos de carbón activo, zeolita (clinoptilolita) y palygorskita?*

Tras el análisis y la integración de los resultados de los diferentes capítulos se dará respuesta a este punto (*Capítulo VII*). Debe considerarse la posibilidad de que alguno de ellos resulte prescindible debido a su baja o nula capacidad de retención de contaminantes presentes en el agua residual a regenerar. En este supuesto, se ofrecerán recomendaciones en cuanto a los materiales reactivos a emplear.

- ✓ *¿Qué contaminantes suponen la mayor amenaza para la vida útil del lecho permeable reactivo? ¿Y para la calidad de las aguas subterráneas?*

La respuesta a esta pregunta se hallará en el *Capítulo VI* ya que para poder resolverla es necesario integrar los resultados obtenidos en todos los capítulos de la *Tesis*.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Angelakis, A. N., Bontoux, L. (2001) Wastewater reclamation and reuse in Eureau countries. *Water Policy* **3**, 47–59.
- Angelakis, A. N., Durham, B. (2008) Water recycling and reuse in (EUREAU) countries: Trends and challenges. *Desalination* **218**(1–3), 3–12.
- Angelakis, A. N., Koutsoyiannis, D., Tchobanoglous, G. (2005) Urban wastewater and stormwater technologies in ancient Greece. *Water Res.* **39**(1), 210–220.
- Angelakis, A. N., Marecos Do Monte, M. H. F., Bontoux, L., Asano, T. (1999) The status of wastewater reuse practice in the Mediterranean basin: need for guidelines. *Water Res.* **33**(10), 2201–2217.
- Angelakis, A. N., Spyridakis, S. (1996) The status of water resources in Minoam times: a preliminary study. In: *Diachronic Climatic Impacts on Water Resources with Emphasis on Mediterranean Region*, Eds. Angelakis, Issar. Heidelberg (Alemania): Springer-Verlag, 161–191.
- Asano, T. (1985) *Artificial recharge of groundwater*. Butterworth-Heinemann. 608 p.
- Asano, T., Burton, F. L., Leverenz, H. L., Tsuchihashi, R., Tchobanoglous, G. (2007) *Water Resuse: issues, technologies, and applications*. (Metcalf, Eddy, Eds.). New York (EE.UU): McGraw Hill. 1461 p.
- Asano, T., Cotruvo, J. A. (2004) Groundwater recharge with reclaimed municipal wastewater: health and regulatory considerations. *Water Res.* **38**(8), 1941–1951.
- Asano, T., Levine, A. D. (1996) Wastewater reclamation, recycling and reuse: past, present and future. *Water Sci. Technol.* **33**(10-11), 1–14.
- B.O.E. (1985) Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. Madrid: Boletín Oficial del Estado (BOE). 25123-25135.
- B.O.E. (1986) Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el reglamento del Dominio Público Hidráulico que desarrolla los títulos preliminar, I, IV, V, VI, VII de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. Boletín Oficial del Estado (BOE). 15500-15537.
- B.O.E. (1992) Real Decreto 1315/1992, de 30 de octubre, por el que se modifica parcialmente el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, que desarrolla los títulos preliminar, I, IV, V, VI y VII de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas, aprobado por el Real Decreto. Madrid: Boletín Oficial del Estado (BOE). 40563-40565.
- B.O.E. (1995) Resolución de 28 de abril de 1995, de la Secretaría de Estado de Medio Ambiente y Vivienda, por la que se dispone la publicación del Acuerdo del Consejo de Ministros de 17 de febrero de 1995, por el que se aprueba el Plan Nacional de Saneamiento y Depurac. Boletín Oficial del Estado (BOE). 13808-13824.
- B.O.E. (1999) Ley 46/1999, de 13 de diciembre, de modificación de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. Madrid: Boletín Oficial del Estado (BOE). 43100-43113.
- B.O.E. (2001a) *LEY 10/2001, de 5 de julio, del Plan Hidrológico Nacional*. España: Boletín Oficial del Estado (BOE), 24228–24250. 24228-24250.
- B.O.E. (2001b) Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas. Madrid: Boletín Oficial del Estado (BOE). 26791-26817.
- B.O.E. (2005) *LEY 11/2005, de 22 de junio, por la que se modifica la Ley 10/2001, de 5 de julio, del Plan Hidrológico Nacional*. España: Boletín Oficial del Estado (BOE), 21846–21856. 21846-21856.
- B.O.E. (2007) Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. Boletín Oficial del Estado (BOE). 50639-50661.
- B.O.E. (2009) Real Decreto 1514/2009, de 2 de octubre, por el que se regula la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro. Boletín Oficial del Estado (BOE). 88201-88215.
- B.O.E. (2013a) Real Decreto 354/2013, de 17 de mayo, por el que se aprueba el Plan Hidrológico de la parte española de la Demarcación Hidrográfica del Guadiana. Boletín Oficial del Estado (BOE). 37464-38228
- B.O.E. (2013b) Real Decreto 355/2013, de 17 de mayo, por el que se aprueba el Plan Hidrológico de la Demarcación Hidrográfica del Guadalquivir. Boletín Oficial del Estado (BOE). 38229-38551.
- B.O.E. (2014) Real Decreto 129/2014, de 28 de febrero, por el que se aprueba el Plan Hidrológico de la parte española de la Demarcación Hidrográfica del Ebro. Boletín Oficial del Estado (BOE). 19421-19615.

- Bixio, D., Heyder, B. De, Cikurel, H., Muston, M., Miska, V., Joksimovic, D., Schäfer, A. I., Ravazzini, A., Aharoni, A., Savic, D., Thoeye, C. (2005) Municipal wastewater reclamation : where do we stand ? An overview of treatment technology and management practice. *Water Sci. Technol. Water Supply* **5**(1), 77–85.
- Bixio, D., Thoeye, C., Wintgens, T., Ravazzini, A., Miska, V., Muston, M., Chikurel, H., Aharoni, A., Joksimovic, D., Melin, T. (2008) Water reclamation and reuse: implementation and management issues. *Desalination* **218**(1-3), 13–23.
- Bixio, D., Wintgens, T. (2006) *Water reuse system management manual*. Aquarec. Bruselas (Bélgica): European Commission. 646 p.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Benner, S. G., McRae, C. W. T., Bennett, T. A., Puls, R. W. (2000) Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. *J. Contam. Hydrol.* **45**(1–2), 123–137.
- Boettinger, J. L., Ming, D. W. (2002) Zeolites. In: *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, Eds. Dixon, Schulze. Madison (USA): Soil Sciences Society of America, Book Serie., 585–610.
- Bouwer, H. (1999) Artificial recharge of groundwater systems design and management. In: *Hydraulic Design Handbook*, Ed. Mays. New York (EE.UU): McGraw Hill, 24.1–24.44.
- Brown, P. ., Gill, S. ., Allen, S. . (2000) Metal removal from wastewater using peat. *Water Res.* **34**(16), 3907–3916.
- Brown, R. F., Signor, D. C. (1974) Artificial recharge of groundwater systems design and management. *Ground Water*. Blackwell Publishing Ltd **12**(3), 152–160.
- Casas, A., Tapias, J., Bustamante, I. de, Iglesias, J. A., Miguel, A. de, Lillo, J., Leal, M., Candela, L., Cabrera, M. C., Palacios-Díaz, M. P., Salas, J. J., Martín, I., Mas, J. (2012) *Guía Metodológica para el uso de aguas regeneradas en riego y recarga de acuíferos*. Consolider-Tragua. 46 p.
- Comisión de las Comunidades Europeas. (2007) Afrontar el desafío de la escasez de agua y la sequía en la Unión Europea. Informe COM(2007) 414. Bruselas (Bélgica). 15 p.
- Comisión Europea. (2012) Informe sobre la revisión de la política europea de lucha contra la escasez de agua y la sequía. Bruselas (Bélgica). 11 p.
- Couillard, D. (1994) The use of peat in wastewater treatment. *Water Res.* **28**(6), 1261–1274.
- D.O.C.E. (1991) Directiva del Consejo 91/271/CEE, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. Diario Oficial de las Comunidades Europeas (DOCE). L135/40-52.
- D.O.C.E. (2000) *Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas*. Diario Oficial de las Comunidades Europeas (DOCE), L 327/1–73.
- Diop, S., M'mayi, P., Lisbjerg, D., Johnstone, R. (2008) *Vital Water Graphics - An Overview of the State of the World's Fresh and Marine Waters*. Nairobi (Kenia): UNEP, 2nd ed.
- Dixon, J. B., Schulze, D. G. (2002) *Soil mineralogy with environmental applications*. (J. B. Dixon, D. G. Schulze, Eds.). Madison (USA): Soil Science Society of America. 866 p.
- E.C. (2007) Water Scarcity and Droughts Second Interim report. Second Interim Report. DG Environment - European Commission. 93 p.
- EEA. (2001a) Sustainable water use in Europe. Part 1: Sectoral use of water. Environmental assessment report n°1. Copenague (Dinamarca). 91 p.
- EEA. (2001b) Sustainable water use in Europe. Part 2: Demand management. Environmental issue report n° 19. Copenague (Dinamarca). 94 p.
- EEA. (2001c) Sustainable water use in Europe. Part 3: Extreme hydrological events: floods and droughts. Environmental issue report n°21. Copenague (Dinamarca). 84 p.
- EEA. (2009) Water resources across Europe - confronting water scarcity and droughts. EEA Report n°2/2009. Copenague (Dinamarca). 55 p.
- EEA. (2015) The European Environment. State and Outlook 2015. Synthesis Report. Copenague (Dinamarca). 205 p.
- EUGRIS (2015). Portal for soil and water management in Europe. <http://www.eugris.info/>. Acceso: 15 enero 2015.

- EURAQUA. (2004) Towards a European Drought Policy. Discussion Document. EurAqua network of Europe's leading freshwater research organizations. 19 p.
- FAO. (2012) *Coping with water scarcity. An action framework for agriculture and food security*. Rome (Italy): FAO Water Reports. 78 p.
- Fischer, G., Tubiello, F. N., Velthuisen, H. Van, Wiberg, D. A. (2006) Climate change impacts on irrigation water requirements: Effects of mitigation, 1990–2080. *Technol. Forecast. Soc. Sci.* **74**, 1083–1107.
- Gillham, R. W., Vogan, J., Gui, L., Duchene, M., Son, J. (2010) Iron Barrier Walls for Chlorinated Solvent Remediation. In: *In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes SE - 16* SERDP/ESTCP Environmental Remediation Technology, Eds. Stroo, Ward. Springer New York, 537–571.
- Godfree, A., Godfree, S. (2008) Water reuse criteria: environmental and health risk based standards and guidelines. In: *Water Reuse: an international survey of current practice, issues, and needs*, Eds. Jiménez, Asano. Londres (Inglaterra): IWA Publishing, 351–369.
- Hanjra, M. A., Blackwell, J., Carr, G., Zhang, F., Jackson, T. M. (2012) Wastewater irrigation and environmental health: implications for water governance and public policy. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **215**(3), 255–69.
- Hochstrat, R., Wintgens, T., Melin, T. (2008) Development of integrated water reuse strategies. *Desalination* **218**(1-3), 208–217.
- Hochstrat, R., Wintgens, T., Melin, T., Jeffrey, P. (2006) Assessing the European wastewater reclamation and reuse potential — a scenario analysis. *Desalination* **188**(1-3), 1–8.
- Iglesias, R., Ortega, E., Batanero, G., Quintas, L. (2010) Water reuse in Spain: Data overview and costs estimation of suitable treatment trains. *Desalination* **263**(1-3), 1–10.
- IPCC. (2008) *Climate Change and Water. Technical Paper of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. (B. C. Bates, Z. W. Kundzewicz, S. Wu, J. P. Palutikof, Eds.). Ginebra (Suiza): IPCC. 210 p.
- ITRC. (2005) *Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New Directions*. Washington, D.C. (EE.UU). 118 p.
- ITRC. (2011) *Permeable Reactive Barrier: technology update*. Washington, D.C. (EE.UU): Interstate Technology, Regulatory Council. 179 p.
- Jiménez, B., Asano, T. (2008a) Water reclamation and reuse around the world. In: *Water Reuse: an international survey of current practice, issues, and needs*, Eds. Jiménez, Asano. IWA Publishing, 3–26.
- Jiménez, B., Asano, T. (2008b) *Water Reuse: an international survey of current practice, issues and needs*. (B. Jiménez, T. Asano, Eds.). Londres (Inglaterra): IWA Publishing.
- Levine, A. D., Asano, T. (2004) Peer Reviewed: Recovering Sustainable Water from Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* **38**(11), 201A–208A.
- MAGRAMA (2015). Actuaciones y Proyectos en el Programa A.G.U.A. <http://www.magrama.gob.es/es/>. Acceso: 15 enero 2015.
- MARM. (2011) *Plan Nacional de Reutilización de Aguas*. Madrid: Ministerio de Medio Ambiente, Rural y Marino (MARM), Versión preliminar. 54 p.
- Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. (2006) *Activated Carbon*. Elsevier Science & Technology. 536 p.
- Metcalf, Eddy. (2003) *Wastewater engineering: treatment and reuse*. New York, United States of America: McGraw Hill, 4th ed. 1819 p.
- MMA. (2000) *Libro Blanco del Agua en España*. Madrid: Ministerio de Medio Ambiente. 671 p.
- Molden, D. (2007) *Water for food, water for life: a comprehensive assessment of water management in agriculture*. London (England): Earthscan. 40 p.
- Moreno-Castilla, C. (2004) Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon N. Y.* **42**(1), 83–94.
- National Research Council of the National Academics. (2012) *Water Reuse: Potential for Expanding the Nation's Water Supply Through Reuse of Municipal Wastewater*. Washington, D.C. (EE.UU): The National Academic Press. 349 p.
- ONU. (1992) Agenda 21. United Nations Sustainable Development. Rio de Janeiro. 351 p.

- ONU. (2000) Declaración del Milenio. Resolución A/RES/55/2. Asamblea General Naciones Unidas. 10 p.
- ONU. (2002) Plan of Implementation of the World Summit on Sustainable Development. Johannesburg (South Africa). <http://www.un-documents.net/jburgpln.htm>. Acceso: 10 enero 2015.
- ONU. (2003) Water for People Water for Life. The United Nations world water development report. Barcelona. 36 p.
- ONU. (2012a) *UN World Water Development Report. Volume 1: Managing Water under Uncertainty and Risk*. Fontenoy (Francia): United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 4th ed. 380 p.
- ONU. (2012b) *UN Water Development Report. Volume 2: Knowledge Base*. Fontenoy (Francia): United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 4th ed. 392 p.
- ONU. (2012c) *UN World Water Development Report. Volume 3: Facing the Challenges*. Fontenoy (Francia): United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 4th ed. 87 p.
- Ortega de Miguel, E., Ferrer Medina, J., Salas, J. J., Aragón Cruz, C., Real Jiménez, A. (2012) *Manual para la implantación de sistemas de depuración en pequeñas poblaciones*. Madrid: Ministerio de Medio Ambiente, Rural y Marino (MARM). 455 p.
- Ott, N. (2000) Permeable Reactive Barriers for inorganics. Washington, D.C. (EE.UU). 58 p.
- Palacios-Díaz, M. P., Fernández-Vera, J. R., Fernández-Pinazo, F., Echevarria, F., Hernández-Moreno, J. M. (2008) Desalination versus Reclaimed Water Reuse under sustainability criteria: the energy point of view. *UNESCO UCI Int. Conf. Water Scarcity, Glob. Chang. Groundw. Manag.* Irvine, California (EE.UU): UNESCO.
- Parkhurst, J. D. (1977) Pomona Virus Study Final Report. Sanitation Districts of Los Angeles county. 58 p.
- Powell, R. M., Blowes, D. W., Gillham, R. W., Schultz, D., Sivavec, T., Puls, R. W., Vogan, J. L., Powell, P. D., Landis, R. (1998) *Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation*. Washington, D.C. (EE.UU), EPA/600/R- ed. 94 p.
- Salgot, M., Folch, M. (2003) La reutilización de aguas residuales. In: *Agua potable para comunidades rurales, reuso y tratamientos avanzados de aguas residuales domésticas*. Buenos Aires (Argentina): RIPDA-CYTED, 212–223.
- Salgot, M., Huertas, E., Weber, S., Dott, W., Hollender, J. (2006) Wastewater reuse and risk: definition of key objectives. *Desalination* **187**(1-3), 29–40.
- Sato, T., Qadir, M., Yamamoto, S., Endo, T., Zahoor, A. (2013) Global, regional, and country level need for data on wastewater generation, treatment, and use. *Agric. Water Manag.* **130**, 1–13.
- Schleibler, F., Hannappel, S., Sprenger, C., Hartog, N., Grützmacher, G., Reger, C., Huber, A., Rejman-Rasinska, E., Hernandez Garcia, M., Vilanova, E. (2014) Overview of European Managed Aquifer Recharge. *DEMEACU Manag. acuífer Recharg. Emerg. micropollutants*. Barcelona (España).
- Seckler, D., Amarasinghe, U., Molden, D., Silva, R. de, Barker, R. (1998) *World Water Demand and Supply, 1990 to 2025: Scenarios and Issues*. Colombo (Sri Lanka): International Water Management Institut, Research R. 40 p.
- Seckler, D., Barker, R., Amarasinghe, U. (1999) Water Scarcity in the Twenty-first Century. *Int. J. Water Resour. Dev.* **15**(1-2), 29–42.
- Signor, D. C., Growitz, D. J., Kam, W. (1970) *Annotated bibliography on artificial recharge of ground water, 1955-67*. Washington, D.C. (EE.UU): U.S. Geological Survey Water Supply Paper. 141 p.
- Simon, F. G., Meggyes, T. (2000) Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers. *L. Contam. Reclam.* **8**(2), 103–116.
- State of California. (1978) Wastewater Reclamation Criteria, An Excerpt from the California Code of Regulations, Title 22, Division 4. Berkeley (EE.UU): Environmental Health, Department of Health Services.
- Todd, D. K. (1959) *Annotated bibliography on artificial recharge of ground water through 1954*. Washington, D.C. (EE.UU): U.S. Geological Survey Water Supply Paper. 115 p.
- Todd, D. K., Mays, L. W. (2005) *Groundwater hydrology*. Phoenix (EE.UU): Wiley, 3rd ed. 636 p.
- Toze, S. (2006a) Reuse of effluent water—benefits and risks. *Agric. Water Manag.* **80**(1–3), 147–159.
- Toze, S. (2006b) Water reuse and health risks - Real vs. perceived. *Desalination* **187**(1-3), 41–51.

- UNESCO-International Hydrological Programme. (2014) Water in the post-2015 development agenda and sustainable development goals Discussion paper. Paris (Francia): UNESCO. 11 p.
- UN-Water. (2015) Wastewater Management. A UN-Water Analytical Brief. 54 p.
- UN-Water, FAO. (2007) Coping with water scarcity. Challenge of the twenty-first century. 29 p.
- US-EPA. (1999) *Field applications of in situ remediation technologies: Permeable reactive barriers*. Washington, D.C. (EE.UU): US-EPA, EPA 542-R-. 114 p.
- US-EPA. (2012) Guidelines for Water Reuse. EPA/600/R-12/618. Washington, D.C. (EE.UU). 643 p.
- Wang, S., Peng, Y. (2010) Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* **156**(1), 11–24.
- WHO. (1989) Health Guidelines for the Use of Wastewater in Agriculture and Aquaculture. Ginebra (Suiza). 74 p.
- WHO. (2006) *WHO Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater. Volume II: Wastewater use in agriculture*. France: World Health Organization. 196 p.
- World Economic Forum. (2014) *Global Risks 2014*. Ginebra (Suiza): World Economic Forum, 9th ed. 196 p.
- WWF. (2007a) *Desalination: option or distraction for a thirsty world?* Gland (Switzerland): WWF Global Freshwater Programme. 52 p.
- WWF. (2007b) *Pipedreams? Interbasin water transfers and water shortages*. (W. G. F. Programme, Ed.) Soc. Sci. Med. Zeist (the Netherlands), Vol. 42. 48 p.

Capítulo II

Enfoque metodológico

8. ASPECTOS GENERALES

El diseño de un lecho permeable reactivo puede ser analizado desde el enfoque que se le otorga al diseño de una PRB, el cual consta de los siguientes estudios (Gavaskar *et al.*, 1998, 2000, Gavaskar, 1999, ITRC, 2011):

- Estudio de caracterización de la zona de estudio para la instalación. Es importante conocer la zona de estudio en términos de tipos de contaminantes presentes, distribución de los mismos, conductividad hidráulica tanto en la zona no saturada como en la saturada, profundidad del nivel freático y aspectos geotécnicos de la zona. Estos parámetros determinarán el tipo de materiales a emplear, su emplazamiento, etc. Además deben considerarse tanto el marco físico como las regulaciones locales que le afectan.

Especial relevancia tiene la definición de un modelo de flujo así como una descripción de las unidades hidrogeológicas y de la hidrogeología de la zona. También debe estudiarse la geoquímica y la microbiología de la zona porque condicionan los procesos de atenuación/remediación natural (precipitación, adsorción, biodegradación, etc.) y pueden tanto facilitar como impedir el proceso de descontaminación. En este sentido, también es esencial realizar un profundo análisis del suelo y de la zona no saturada sobre los que se instalará el lecho permeable reactivo. Propiedades tales como el contenido en materia orgánica, la textura o el contenido en oxi-hidróxidos de Fe, Al y Mn van a determinar los procesos de atenuación de la contaminación.

- Selección y caracterización de los materiales reactivos. La elección del material o materiales debe realizarse en función de los contaminantes que sean objeto de eliminación tanto en lo relativo a su naturaleza como a su concentración. Por ello el éxito o fracaso de un lecho permeable reactivo depende en gran medida de este paso. Una vez seleccionado el material se debe realizar una adecuada caracterización del mismo, ya que ayudará al correcto desarrollo y al adecuado análisis de los estudios mencionados a continuación.
- Velocidades de reacción y reactividad de los materiales. Es imprescindible conocer si los materiales reaccionan con los contaminantes de interés y a qué velocidades lo hacen. En este punto, son básicos y fundamentales los ensayos de laboratorio de tipo *batch* y en columna. A partir de ellos se pueden obtener parámetros para el dimensionamiento del lecho permeable reactivo. En este sentido resulta de gran utilidad la modelización,

tanto del flujo como del transporte reactivo. Esta herramienta puede ayudar en la optimización del diseño del sistema. Estrechamente relacionado con este aspecto se encuentra el concepto de vida útil del sistema, entendido como el periodo de tiempo que el lecho puede durar conservando sus características y ejerciendo su función descontaminadora.

Todos los estudios mencionados hasta el momento permiten establecer una adecuada localización, configuración, dimensionamiento y construcción del lecho permeable reactivo.

- Actividades de monitoreo y seguimiento. Son imprescindibles para comprobar el cumplimiento de los requisitos de calidad indicados en la normativa local. Además resultan indispensables para comprobar el rendimiento del tratamiento y estudiar si se están cumpliendo los objetivos establecidos con el proyecto.
- Coste. Aunque los lechos permeables reactivos se caracterizan por un bajo coste debido a que son un tratamiento pasivo y por lo tanto requieren poca energía y mantenimiento a largo plazo, el análisis de valor presente es un paso necesario. El coste del mismo determinará si se lleva a cabo este tipo de tratamiento o si debe elegirse otro.

De todos estos pasos, el resto de capítulos del presente trabajo se van a centrar en caracterizar los materiales reactivos que formarán el lecho permeable reactivo así como en determinar las velocidades de reacción y reactividad de los materiales mediante el desarrollo de diferentes ensayos de laboratorio: de equilibrio estático o ensayos tipo *batch* y de equilibrio dinámico o ensayos en columna.

9. SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES REACTIVOS

Como se ha expuesto en el *Capítulo I*, en el mercado existe una gran variedad de materiales reactivos susceptibles de ser empleados en sistemas de tratamiento de afino y/o regeneración en efluentes de depuradora. Para la selección de los materiales más adecuados es imprescindible tener en cuenta los siguientes aspectos (Gavaskar *et al.*, 2000):

- Reactividad. El material debe poder ser capaz de degradar/modificar, eliminar y/o retener el contaminante designado dentro de un tiempo de residencia aceptable. Dado que el número y naturaleza de contaminantes a eliminar en las actividades de

regeneración es muy variable, lo idóneo es emplear materiales reactivos lo menos selectivos posibles.

- Comportamiento hidráulico. La selección del tamaño de partícula del medio reactivo debe encontrar el equilibrio entre la relación reactividad-conductividad hidráulica, al ser estos generalmente contrapuestos (a mayor conductividad, menos tiempo de contacto del agua con el material, y por tanto, menor reactividad).
- Estabilidad física y química. Lo ideal es que el material reactivo mantenga sus propiedades de reactividad y conductividad hidráulica con el tiempo. Para que esto se produzca debe analizarse la capacidad del lecho para dar lugar a la formación de precipitados con oclusión de poros y sellado de superficies y/o la saturación de las posiciones de sorción, lo cual depende de las propias características del medio reactivo así como de la naturaleza del agua a tratar.
- Compatibilidad medioambiental. Los subproductos generados durante la degradación no deben tener efectos nocivos por sí mismos en el medio ambiente. Dado que los propios materiales reactivos pueden acumular contaminantes, han de ser susceptibles de poder integrarse en procedimientos de gestión de residuos.
- Disponibilidad y precio. El material reactivo debe estar fácilmente disponible en grandes cantidades y a un precio adecuado a las disponibilidades económicas del proyecto.

La elección de los materiales reactivos a emplear para la realización de esta *Tesis Doctoral* se ha basado en:

- Su reactividad. Para ello se realizó una búsqueda exhaustiva de los materiales disponibles comercialmente y se efectuó una minuciosa revisión bibliográfica (no mostrada en este documento) de los trabajos existentes de sorción de contaminantes por cada uno de ellos.
- Disponibilidad y precio, ya que el lecho permeable reactivo se instala en la EDAR de una pequeña población, donde los recursos económicos son muy limitados. Además resultaba imprescindible que el material fuese fácilmente adquirible. Para ello, se consultaron a diferentes empresas distribuidoras de materiales reactivos.

Tras la realización de estos dos análisis, la solución adoptada ha sido emplear carbón activo, zeolita (clinoptilolita) y la palygorskita, también conocida como atapulgita.

10. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES REACTIVOS

Tanto el carbón activo, como la zeolita y la palygorskita, son estructuras complejas en términos de tamaño de partícula, forma y estructura, por lo que su completa caracterización supone un reto interesante en los estudios relacionados con la sorción de contaminantes (Boettinger y Ming, 2002, Singer, 2002, Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).

En líneas generales, cuando se adquiere un material, el distribuidor facilita información de sus propiedades. Esta información supone un buen punto de partida, pero en la mayoría de los casos surge la necesidad de realizar una nueva o más minuciosa caracterización porque los análisis facilitados por el proveedor son incompletos y/o están realizados con técnicas desactualizadas.

La caracterización adicional realizada no solo resulta de ayuda en la comprensión de los fenómenos implicados en la eliminación de contaminantes por cada material, sino que además posibilita la comparación de unos materiales con otros, y en base a ello, elaborar hipótesis relacionadas con los diferentes comportamientos mostrados por el carbón activo, la zeolita y la palygorskita. Asimismo, posibilita la comparación de resultados con otros trabajos.

Por ello, el objetivo del *Capítulo III* de esta *Tesis* es realizar una profunda caracterización de los materiales indicados. Para ello se han realizado diferentes análisis y determinaciones, como por ejemplo, adsorción de nitrógeno, determinación de propiedades físico-químicas, determinación del potencial de carga cero o análisis de la capacidad de intercambio catiónico. Todos los análisis de caracterización realizados son descritos y analizados en el capítulo mencionado.

11. VELOCIDADES DE REACCIÓN Y REACTIVIDAD DE LOS MATERIALES

Para estudiar las velocidades de reacción y la reactividad de los materiales, una de las técnicas más aplicadas a escala global son los estudios de sorción, que consisten, a grandes rasgos, en el estudio de la tendencia de un contaminante disuelto en la fase acuosa a ser retenido en la fase sólida.

Para conocer con detalle los procesos de sorción es fundamental considerar dos aspectos: el equilibrio y la cinética. El estudio de dichos procesos se suele llevar a cabo empleando un reactor químico. El más básico y simple es el reactor ideal de tipo tanque: se trata de un contenedor perfectamente agitado para asegurar la homogeneidad del contenido del reactor en términos de concentración y temperatura. Estos reactores pueden ser operados en modo *batch* (no hay flujo

ni de entrada ni de salida) o en modo de flujo (Brantley *et al.*, 2008). Los trabajos desarrollados en los *Capítulos IV y VI* se han basado en reactores tipo *batch*.

El segundo gran grupo de reactores químicos está constituido por los reactores tubulares ideales. La diferencia elemental con los reactores tipo tanque es que el fluido se mueve creando un gradiente continuo de concentraciones de los contaminantes y de los subproductos (en caso de que existan). En el *Capítulo V* de esta *Tesis* se describen los experimentos en los que se ha empleado un reactor tubular, consistente en una columna rellena de material granular (denominado en la bibliografía reactor de lecho fijo) para analizar el comportamiento de los tres materiales reactivos en contacto con agua depurada sintética (Brantley *et al.*, 2008).

11.1. Ensayos tipo *batch*

Este tipo de ensayos, también conocidos como ensayos de equilibrio estático o ensayos de sorción discontinuos constituyen una herramienta de análisis sencilla, rápida y barata (Fetter, 1999). Ofrecen información muy valiosa respecto a los contaminantes que pueden o no ser retenidos en un determinado material, y también sobre la degradación de contaminantes recalcitrantes. En el *Capítulo IV* se describe el procedimiento aplicado y se recogen los resultados obtenidos con los ensayos de este tipo, con el fin de determinar la capacidad de sorción y desorción de los materiales reactivos de algunos de los contaminantes inorgánicos presentes en las aguas depuradas. Por su parte, en el *Capítulo VI* se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de sorción y desorción de los microcontaminantes orgánicos objeto de eliminación en los tratamientos de regeneración de aguas depuradas.

Es necesario indicar que precisamente de la sencillez de operación de estos ensayos de equilibrio estático surge la principal de sus limitaciones: los resultados obtenidos de este tipo de experimentos deben ser interpretados con cautela en su extrapolación a condiciones de flujo continuo o a condiciones de operación reales.

Los ensayos de equilibrio estático descritos en esta *Tesis* se pueden clasificar en tres categorías, las cuales son descritas a continuación: ensayos cinéticos, ensayos de sorción propiamente dichos y ensayos de desorción.

11.1.1. Ensayos cinéticos

La cinética es la rama de la química que estudia los cambios producidos con el tiempo en las propiedades químicas o en las concentraciones de determinados reactivos, los cuales están fundamentalmente relacionados con las velocidades de reacción. La importancia de estos análisis

radica en el hecho de que el proceso de sorción es dependiente del tiempo y mediante este tipo de ensayos se puede determinar la velocidad de eliminación de un determinado compuesto, la cual a su vez determina el tiempo de residencia necesario para alcanzar el equilibrio en una reacción de sorción (Azizian, 2004). Además, a partir de esta información se pueden dimensionar los equipos de la propia instalación (Hameed *et al.*, 2008).

Generalmente, los experimentos revelan que las velocidades de sorción en suelos y sedimentos son rápidas, del orden de minutos u horas. Pero en ocasiones estas reacciones presentan “colas” que se prolongan durante días o incluso semanas. Por ello resulta fundamental establecer el tiempo de equilibrio de las reacciones (Sposito, 2008).

En el *Capítulo IV* se profundiza tanto en la realización e interpretación de modelos cinéticos como en su análisis e interpretación.

11.1.2. Ensayos de sorción

Una vez conocido el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de sorción entre los contaminantes presentes en la fase acuosa y los diferentes materiales reactivos, se ha procedido al estudio de sorción propiamente dicho, ya que el destino de los contaminantes en el medio ambiente depende su distribución entre la fase acuosa, líquida y sólida (p.e. suelo o materiales reactivos). Los procesos involucrados en esta distribución son numerosos. Entre ellos, se encuentran la penetración o la absorción en una fase y la acumulación en la interfase. Así, de forma genérica se emplea el término sorción, definido como el conjunto de procesos a través de los cuales la materia es distribuida entre las fases líquida, gaseosa y sólida. Se trata por tanto de un término que engloba muchos procesos: adsorción, absorción, intercambio catiónico, etc (Brantley *et al.*, 2008). Sin embargo, en este trabajo *a priori* no se van a separar los distintos fenómenos, sino que todos ellos van a ser tratados bajo el término sorción, ya que desde un punto de vista práctico lo relevante es estudiar si un determinado contaminante es o no eliminado de las aguas, independientemente del proceso involucrado.

A través de este tipo de ensayos se van a determinar aquellos contaminantes susceptibles de sorción en cada uno de los materiales. Así mismo, se va a analizar la cantidad máxima que cada material puede sorber del contaminante en cuestión.

En la interpretación de los resultados obtenidos de estos análisis es esencial el desarrollo de las isothermas de sorción, por ejemplo de Freundlich y de Langmuir, cuyo fundamento y aplicación se desarrolla en los *Capítulos IV* y *VI*.

11.1.3. Ensayos de desorción

La información relativa a la sorción de contaminantes no es la única relevante en el estudio de la regeneración de aguas depuradas mediante lechos permeables reactivos. La desorción también constituye un estudio clave, ya que un contaminante retenido en un material reactivo puede ser desorbido y por ello, movilizado, si cambian las condiciones físico-químicas del medio. En consecuencia, y tras sufrir un proceso de desorción, un contaminante podría alcanzar las aguas subterráneas, dando lugar a la contaminación de las mismas. Por lo tanto los experimentos de desorción tipo *batch* resultan útiles en la obtención de información sobre la movilidad de los contaminantes y su distribución entre los distintos compartimentos ambientales (agua, suelo o material reactivo y aire).

Mediante estos análisis y el cálculo del índice de histéresis se evalúa si un determinado contaminante (inorgánico u orgánico) ha sido retenido por el carbón activo, la zeolita o la palygorskita de manera reversible o irreversible. Los resultados de este estudio se encuentran en los *Capítulos IV y VI*.

Finalmente, y una vez completados y analizados todos los estudios de sorción-desorción y cinéticos, se ha realizado una interpretación de los posibles mecanismos de sorción involucrados en la retención de los contaminantes considerados. Atendiendo a las características tanto de los materiales reactivos, expuestas en el *Capítulo III*, como a las propiedades de los contaminantes considerados, se han indicado los mecanismos de sorción que con mayor probabilidad podrían estar involucrados en la sorción de dichos contaminantes. Estas interpretaciones se encuentran en el *Capítulo IV* para el amonio, los fosfatos y el carbono orgánico total y mientras que el caso de los microcontaminantes orgánicos se recoge en el *Capítulo VI*.

11.2. Ensayos en columna

Los ensayos en columna también son conocidos como ensayos de equilibrio dinámico o ensayos continuos. Este tipo de estudios resultan especialmente útiles para determinar la velocidad de sorción en unas condiciones de flujo muy similares a las que se pueden encontrar en la zona de estudio y en la zona de implementación del lecho permeable reactivo (Phillips, 2009).

Generalmente para el diseño de un lecho permeable reactivo se prefiere realizar ensayos en columna, frente a los ensayos *batch*, por los siguientes motivos:

- Los parámetros de diseño deben determinarse en condiciones de flujo dinámico, debido, entre otros motivos, a la evolución que sufren los contaminantes y los materiales reactivos a lo largo de la propia columna con el paso del agua contaminada.

- Las vidas medias medidas en ensayos en columna suelen poseer una fiabilidad más elevada que aquellas obtenidas de los ensayos de equilibrio estático.
- La sorción de carácter no lineal que suele tener lugar en los lechos permeables reactivos es mejor simulada en las columnas
- En los ensayos discontinuos de tipo *batch* se suele producir una acumulación de los productos de las reacciones. Por el contrario en condiciones de flujo continuo, parte de estos subproductos son transportados y pueden aparecer en el efluente del sistema, condición más representativa de las condiciones de operación reales.

En el *Capítulo V* de la *Tesis* se describen los experimentos realizados con un reactor de lecho fijo relleno de cada uno de los materiales reactivos estudiados. A través de cada una de las columnas se ha infiltrado, hasta alcanzar la saturación, agua depurada sintética empleando un flujo similar al determinado en campo mediante ensayos de infiltración.

12. BIBLIOGRAFÍA

- Azizian, S. (2004) Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J. Colloid Interface Sci.* **276**(1), 47–52.
- Boettinger, J. L., Ming, D. W. (2002) Zeolites. In: *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, Eds. Dixon & Schulze. Madison (USA): Soil Sciences Society of America, Book Serie., 585–610.
- Brantley, S. L., Kubicki, J., White, A. (2008) *Kinetics of Water-Rock Interaction*. (S. L. Brantley, J. Kubicki & A. White, Eds.). Springer. 834 p.
- Fetter, C. W. (1999) *Contaminant Hydrogeology*. Long Grove, Illinois: Waveland Press, Inc., 2nd ed. 500 p.
- Gavaskar, A. R. (1999) Design and construction techniques for permeable reactive barriers. *J. Hazard. Mater.* **68**(1–2), 41–71.
- Gavaskar, A. R., Gupta, N., Sass, B. M., Janosy, R., O'Sullivan, D. (1998) Permeable barriers for groundwater remediation: Design, construction, and monitoring. *Environ. Prog. American Institute of Chemical Engineers* **17**(4), 176.
- Gavaskar, A. R., Gupta, N., Sass, B. M., Janosy, R. J., Hicks, J. (2000) Design guidance for application of Permeable Reactive Barriers for groundwater remediation. Ohio (EE.UU). 167 p.
- Hameed, B. H., Tan, I. A. W., Ahmad, A. L. (2008) Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chem. Eng. J.* **144**(2), 235–244.
- ITRC. (2011) Permeable Reactive Barrier: technology update. Washington, D.C. (EE.UU): Interstate Technology & Regulatory Council. 179 p.
- Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. (2006) *Activated Carbon*. Elsevier Science & Technology. 536 p.
- Phillips, D. H. (2009) Permeable reactive barriers: A sustainable technology for cleaning contaminated groundwater in developing countries. *Desalination* **248**(1-3), 352–359.
- Singer, A. (2002) Palygorskite and Sepiolite. In: *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, Eds. Dixon & Schulze. Madison (USA): Soil Sciences Society of America, Book Serie., 555–583.
- Sposito, G. (2008) *The chemistry of soils*. New York, USA: Oxford University Press, 2nd ed. 325 p.

Capítulo III

Caracterización de los materiales reactivos

1. INTRODUCCIÓN

La adsorción es un proceso utilizado como técnica simple y eficaz para eliminar sustancias no deseadas de aguas contaminadas, residuales, depuradas, etc. Son muchos los materiales empleados como adsorbentes de sustancias tanto orgánicas como inorgánicas, entre los que cabe destacar el carbón activo (p.e. McKay y Bino, 1990; Reed *et al.*, 2000; Hussain *et al.*, 2007; Mestre *et al.*, 2007), las arcillas (Abollino *et al.*, 2003; Putra *et al.*, 2009; Zhu *et al.*, 2009), las zeolitas (Çelik *et al.*, 2001; Jorgensen y Weatherley, 2003; Hedström y Rastas Amofah; 2008, Rossner *et al.*, 2009), las turbas (Couillard, 1994; Viraraghavan y de Maria Alfaro; 1998, Ringqvist *et al.*, 2002), el hierro cero-valente (Cantrell *et al.*, 1995; Hulshof *et al.*, 2006; Gillham *et al.*, 2010) y los residuos industriales y agrícolas (Mohan y Singh, 2002; Wang y Wu, 2006; Halim *et al.*, 2010).

Todos estos materiales han sido empleados en diferentes trabajos como constituyentes únicos de una PRB en la descontaminación de aguas subterráneas (p.e. Park *et al.*, 2002; Ritter *et al.*, 2002; di Natale *et al.*, 2008; Wilkin *et al.*, 2008; Neupane y Donahoe, 2012). Sin embargo, y tal y como se ha indicado en el *Capítulo I*, la eficacia del tratamiento de descontaminación se ve incrementada si en lugar de un único material reactivo en el lecho permeable reactivo se emplean varios, que actúen complementándose unos a otros.

En este trabajo que estudia la aplicabilidad de diferentes materiales como componentes de un lecho reactivo permeable en la regeneración de aguas residuales en actividades de recarga artificial de acuíferos, se han elegido tres materiales reactivos por su disponibilidad, coste y propiedades coadyuvantes en la sorción de sustancias no deseadas en el agua. Estos son: el carbón activo, la zeolita y la palygorskita.

Cada uno de los materiales estudiados posee una estructura diferente y compleja. Esta estructura tiene una relación directa con las propiedades de cada uno de ellos. Algunas de las propiedades que hacen que cada uno de dichos materiales tenga un comportamiento adsorbente dado son la forma, el tamaño, la porosidad y la composición.

Por ello, la caracterización de esas propiedades en cada uno de ellos es básica para la comprensión de los fenómenos físicos y químicos que tienen lugar al poner en contacto dichos materiales con agua depurada en el proceso de regeneración. Una vez conocida las propiedades del material puede establecerse la naturaleza del mismo así como sus posibles aplicaciones.

1.1. Carbón activo

El término carbón activo, en su sentido más amplio, hace referencia a un conjunto de materiales procesados de carbono con estructura microcristalina. Su composición elemental típica es C (88%), O (6 - 7%), S (1,0%), H (0,5%), N (0,5%) y cenizas (4 - 3%) (Bansal y Goyal, 2005). La fabricación del carbón activo implica dos fases: la carbonización en una atmósfera inerte de la materia prima a temperaturas inferiores a 800 °C y la activación del producto carbonizado. Por lo tanto, dependiendo de la materia prima de la que se parta y del proceso de activación empleado, las propiedades del carbón activo serán diferentes. En líneas generales, se trata de materiales con una estructura porosa muy desarrollada y con una gran área superficial.

Tras el proceso de carbonización, los átomos de carbono se agrupan de manera aleatoria dando lugar a pilas de capas reticuladas planas y aromáticas. Estas capas aromáticas están dispuestas de manera irregular, dejando intersticios libres que dan lugar a poros tras el proceso de activación (Figura 3. 1b).

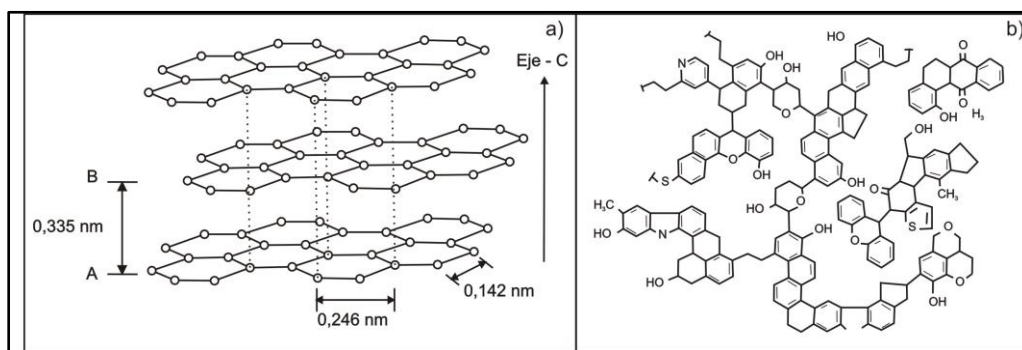


Figura 3. 1. a) Esquema de la estructura del grafito, precursor del carbón activo; b) Representación esquemática de la estructura del carbón activo (adaptado de Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006)

Todas las estructuras carbonosas responden a una disminución paulatina del grado de orden de un cristal hexagonal de grafito hasta alcanzar, en los casos más extremos, carbonos porosos con estructuras muy desordenadas o carbonos vítreos de porosidad cerrada. Por lo tanto, el carbón activo posee una estructura reticular parecida a la del grafito pero menos ordenada (Figura 3. 1) (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).

En líneas generales, el carbón activo es un adsorbente muy potente que se ha empleado para la eliminación de olor, sabor, color, compuestos orgánicos e inorgánicos en diferentes sectores: depuración de aguas, recuperación de solventes, purificación de aire, industria alimentaria, industria química, hidrometalurgia, etc (p.e. Rouquerol *et al.*, 1999; Yang, 2003; Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006; Rodríguez-Reinoso, 2008).

En el presente trabajo de investigación se ha utilizado el carbón activo granular ORGANOSORB R de tamaño de partícula 2,36 – 0,6 mm (tamaño de malla 8 - 30) suministrado por Desotec S.A. (Bélgica). Se trata de un carbón activo fabricado a partir de hulla y activado químicamente.

1.2. Zeolita

Las zeolitas naturales son materiales cristalinos formados por redes tridimensionales de aluminosilicatos hidratados. Se trata de minerales del grupo de los tectosilicatos. Su unidad estructural fundamental es el tetraedro en cuyo centro se encuentra un ion de silicio (Si) o aluminio (Al), con cuatro átomos de oxígeno (O) en los vértices (Figura 3. 2) (Breck, 1974). La estructura cristalina de la zeolita es compleja. Los tetraedros pueden estar unidos de una gran variedad de maneras, lo que da lugar a un sistema complejo de canales y cavidades (Breck, 1974; Boettinger y Ming, 2002). Además las zeolitas contienen poros de tamaño molecular (50 – 120 nm) lo que le confiere su propiedad de tamizador molecular (Armbruster y Gunter, 2001).

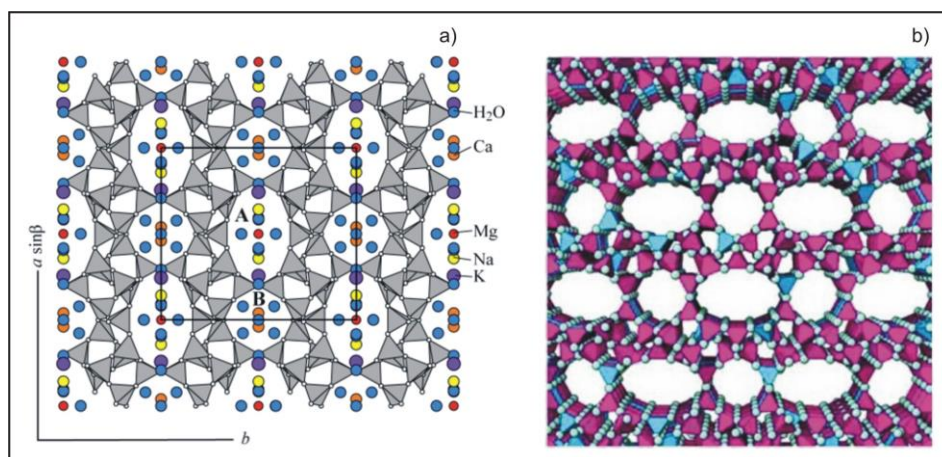


Figura 3. 2. a) Estructura atómica esquemática (IZA, 2013) y **b)** estructura pseudo 3D de la clinoptilolita (Boettinger y Ming, 2002).

La sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} genera una estructura cargada negativamente. Esta carga es compensada con cationes mono o divalentes tanto hidratados como deshidratados que se adsorben a la superficie del mineral. Normalmente se trata de cationes alcalinos o alcalinotérreos que pueden ser sustituidos por otros cationes (p.e. metales o amonio) dando lugar a una de sus propiedades más características, la denominada capacidad de intercambio catiónico (Boettinger y Ming, 2002).

El uso de las zeolitas en aplicaciones ambientales está muy extendido debido a sus propiedades adsorbentes (intercambio catiónico, adsorción, selectividad iónica y tamizador molecular).

Tradicionalmente se ha usado para eliminar amonio o metales de las aguas, y en pocas ocasiones se ha estudiado su potencial como adsorbente de aniones y compuestos orgánicos (Kesraoui-Ouki *et al.*, 1994; Hedström, 2001; Caputo y Pepe, 2007; Wang y Peng, 2010).

La zeolita empleada ha sido Zeolita Natural AQUA, suministrada por ZeoCat Soluciones Ecológicas S.L.U. (Barcelona) con tamaño de partícula 1-2 mm. Se trata de una clinoptilolita, con una fórmula química general $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (Breck, 1974). Las clinoptilolitas son el grupo de zeolitas más comunes en las formaciones sedimentarias (Boettinger y Ming, 2002).

1.3. Palygorskita

La palygorskita, también conocida como atapulgita, es un filosilicato de magnesio formado por cadenas dobles y continuas de tetraedros de sílice unidas por aluminio y magnesio en coordinación octaédrica. Las cadenas forman una red tridimensional de capas discontinuas unidas entre sí por la inversión de los tetraedros de SiO_4 y por un conjunto de enlaces de tipo Si-O-Si. Esta estructura le confiere a la palygorskita dos propiedades características: la primera de ellas es la falta de hinchamiento, a diferencia de otras arcillas como por ejemplo la montmorillonita, al estar formada por redes tridimensionales; y la segunda es la forma acicular de la partícula, determinada por la alineación de los tetraedros a lo largo del plano y de los enlaces Si-O-Si (Haden, 1963; Haden y Schwint, 1967). Las láminas formadas por capas tetraédricas y octaédricas (en estas últimas con Mg y Al en coordinación octaédrica) se extienden paralelas a lo largo del eje X, y en el eje Y el espaciado entre láminas es equivalente a dos capas tetraédricas y una octaédrica (Figura 3. 3). Así, el patrón de repetición de su estructura es de tipo 2:1. En este marco, los canales son de tipo rectangular y paralelos al eje Y. La capa octaédrica es discontinua en cada inversión de tetraedros. Los átomos de oxígeno se encuentran en las esquinas de las capas, por lo que la coordinación y el balance de cargas se realiza a lo largo de los canales mediante protones, agua y un pequeño número de cationes intercambiables (Galan, 1996). La presencia de poros y canales junto con el fino tamaño de partícula hacen que tenga una elevada superficie específica.

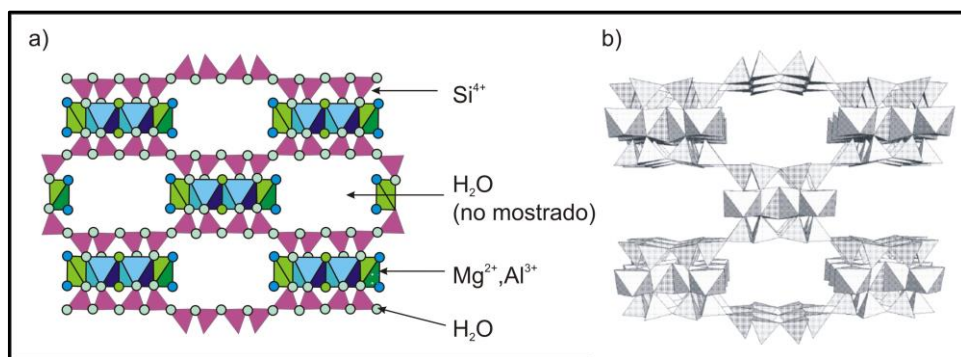


Figura 3. a) Estructura atómica esquemática (adaptado de Dixon y Schulze (2002)) y **b)** estructura pseudo 3D de la palygorskita (tomado de McKeown *et al.* (2002)).

El interés por este tipo de mineral radica en sus propiedades como adsorbente, coloide y catalizador. Estas propiedades constituyen la base de muchas aplicaciones tecnológicas tales como filtros, refinería, agentes decolorantes, etc (Haden, 1963; Galan, 1996).

En este trabajo se ha empleado palygorskita suministrada por MYTA, Minería y Tecnología Industrial S.A. (Zaragoza), de granulometría 0,5 – 4,76 (malla 4/20) y con fórmula general $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$.

2. OBJETIVOS

El objetivo general de este capítulo es estudiar un conjunto de propiedades (p.e. propiedades físico-químicas, porosidad, superficie específica, conductividad hidráulica, etc.) del carbón activo, la zeolita y la palygorskita, relacionadas directa o indirectamente con el fenómeno de sorción. El conocimiento de estas propiedades es fundamental para comprender y explicar el funcionamiento y la aplicación de los tres materiales en un lecho permeable reactivo.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Propiedades químicas y físico-químicas

Se han realizado análisis químicos con el objetivo de conocer la composición química de cada uno de los materiales considerados y de estudiar la relación Si/Al de la zeolita. Se ha determinado el porcentaje de óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{T})}$, MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , V_2O_5) mediante Fluorescencia de Rayos X (XRF – *X-Ray Fluorescence*), incluyéndose además la pérdida de peso en ignición de volátiles y agua (*Loss of Ignition* – LOI).

La determinación de los elementos traza (Au, Ag, As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Ir, Mo, Na, Ni, Rb, Sb, Sc, Se, Sr, Ta, Th, U, W, Zn, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu) se ha realizado mediante un Análisis Instrumental de Activación de Neutrones (INAA – *Instrumental Neutron Activation Analysis*) y el contenido en carbono orgánico se ha analizado mediante Espectroscopia Infrarroja (IR – *Infrared Spectroscopy*). Todos los análisis se han llevado a cabo en los laboratorios ActLabs (Canadá).

Por otro lado, los carbones activos no están formados únicamente por átomos de carbón, sino que suelen contener heteroátomos de N, H o S entre otros. La relación carbono – heteroátomo determina en numerosas ocasiones las propiedades sorptivas del carbón activo. Por ello se ha determinado la cantidad de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en una muestra de carbón activo mediante un análisis elemental CHNS. Previo al análisis, la muestra ha sido molida con un mortero de ágata.

El equipo empleado en la determinación ha sido un Analizador Elemental CHNS, modelo Elemental vario EL III, localizado en el laboratorio de Investigación del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos. El análisis ha consistido en una combustión catalítica a 1.150 °C en óxido de wolframio para convertir los elementos C, H, N y S en CO₂, H₂O, NO_x y SO_x. La determinación cuantitativa de cada elemento se ha llevado a cabo mediante un detector de conductividad térmica (TCD – *Thermal Conductivity Detector*).

En relación a las propiedades físico-químicas, en los tres materiales se ha medido el pH y la conductividad eléctrica de los materiales en una suspensión con una relación material:agua de 1:2,5 y 1:5 respectivamente (UNE 77305:1999; UNE 77308:2001).

La determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) así como de las Bases de Cambio (BC) se ha realizado de acuerdo al método propuesto por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (*United States Department of Agriculture*) (U.S.D.A., 1972). El análisis de la CIC consiste en lavados de etanol y saturación de la muestra con acetato sódico y posterior sustitución del sodio por amonio del acetato amónico. Las BC se determinan saturando la muestra con acetato amónico tras el lavado de la misma con etanol para eliminar el exceso de sales. En ambos casos en el sobrenadante resultante se han analizado los elementos de interés (Na⁺ para la CIC y Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ en el caso de las BC) mediante Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS – *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) con el equipo ICP-MS 7700X de Agilent del Instituto IMDEA Agua (Alcalá de Henares – Madrid).

La CIC es una de las propiedades que mayor influencia tiene sobre la capacidad de sorción de los materiales, fundamentalmente de la zeolita y la palygorskita (Sposito, 2008). En cuanto a las BC, se han determinado el Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} por ser las más importantes (Duchaufour, 1978).

Finalmente se han analizado los oxihidróxidos (o amorfos) de hierro, aluminio y silicio por formar parte también del complejo adsorbente (Duchaufour, 1978). El análisis consiste en la extracción de los óxidos de carácter amorfo y de los óxidos hidratados empleando como reactivo el ácido oxálico (McKeague y Day, 1966). Tras 4 h de agitación y la posterior filtración del sobrenadante, se mide la concentración de Si, Al y Fe mediante ICP-MS (IMDEA Agua).

3.2. pH_{pzc}

El pH tiene un papel fundamental en los procesos de sorción ya que influye en la especiación química de algunos elementos y en las posiciones químicamente activas del adsorbente, al generar una carga variable en la superficie de la fase sólida, que será positiva o negativa dependiendo del valor del pH. Así, la carga neta de un material dependerá del balance entre la carga permanente negativa (derivada de las sustituciones isomórficas) y la carga variable (dependiente del pH). Esa carga neta desempeña un papel crucial en la sorción y conocer su comportamiento puede ayudar a explicar dicho fenómeno. Por ello, se ha definido el punto de carga cero (pzc – *point of zero charge*, pH_{pzc}) como aquel valor de pH al cual la carga superficial neta de una partícula es igual a cero, bajo unas determinadas condiciones de temperatura y presión (Sposito 1998; Sposito 2008; Fiol y Villaescusa 2009).

La determinación del pH_{pzc} se ha realizado mediante una valoración potenciométrica (Schwarz *et al.*, 1984; Órfão *et al.*, 2006). Para ello se han puesto en contacto 0,20 g de material reactivo con 40 mL de electrolito de cloruro de sodio (NaCl) 0,1 M ajustado a diferentes pH (rango de pH entre 3 y 10) en matraces Erlenmeyer de 50 mL. El ajuste de pH del electrolito se ha llevado a cabo empleando ácido clorhídrico (HCl) o hidróxido de sodio (NaOH), en ambos casos con una concentración 0,1 M. Todas las suspensiones se han agitado a 140 rpm y 25 °C durante 24 h. Transcurridas las 24 h, se ha medido el pH final de la disolución. Los análisis se han realizado por triplicado para cada uno de los materiales estudiados.

3.3. Determinación de grupos ácidos y básicos del carbón activo

Una de las características más importantes del carbón activo es su carácter anfótero. Para determinar cuantitativamente los grupos funcionales ácidos y básicos se han realizado valoraciones con ácidos y bases de diferentes fuerzas siguiendo la metodología propuesta por Boehm (1966 y 2002) y estandarizada por Goertzen *et al.* (2010) y Oickle *et al.* (2010). Para la

determinación de los grupos ácidos se ha puesto en contacto 1 g de carbón activo con 100 ml de bases de diferentes fuerzas: bicarbonato sódico (NaHCO_3) 0,1 M, carbonato sódico (Na_2CO_3) 0,1 M y NaOH 0,1M y se han agitado durante 24 h a 25 °C y 140 rpm. Tras filtrar el sobrenadante, se ha realizado una valoración del mismo con HCl 0,1 M empleando el valorador Titrand 809 de Metrohm disponible en el laboratorio de aguas de IMDEA Agua (Alcalá de Henares).

Para la cuantificación de las bases el procedimiento ha sido similar, empleándose como solución equilibrante HCl 0,1 M. La valoración se ha realizado con NaOH 0,1 M. Todos los ensayos se han realizado por triplicado, tomándose como valor final la media de las tres repeticiones.

El comportamiento ácido de los carbones activos se relaciona con la presencia de grupos funcionales de oxígeno (grupos carboxilo, fenoles y lactonas) en la superficie de los mismos. El NaHCO_3 neutraliza únicamente los grupos carboxílicos de la superficie del carbón, el Na_2CO_3 tanto los ácidos carboxílicos como los lactónicos y el NaOH es la base más ácida y neutraliza todos los ácidos Brønsted (ácidos carboxílicos, lactónicos y fenoles). Por lo tanto, de la diferencia de los grupos neutralizados con el NaHCO_3 y el Na_2CO_3 se obtienen las lactonas y de la diferencia de la neutralización del NaOH y del Na_2CO_3 se obtienen los grupos fenoles (Boehm, 1966, 2002).

3.4. Difracción de Rayos X

La mineralogía se ha analizado mediante Difracción de Rayos X (DRX) de muestras en polvo resultantes de la molienda con el molino RETSCH de mortero RM100, localizado en los laboratorios del Área de Geología de la Universidad Rey Juan Carlos (URJC), Móstoles - Madrid. El equipo empleado ha sido el Difractómetro de polvo Philips PW3040/00 X'Pert MPD/MRD, con ánodo de Cu y monocromador secundario, equipado con un sistema informático automatizado de adquisición de datos, disponible en el Centro de Apoyo Tecnológico (CAT) de la URJC.

Las condiciones de operación han sido con rendija de divergencia automática con longitud irradiada de 15 mm, máscara de 15 mm, rendija antidispersión automática, rendija de recepción de 0,10 mm, colimadores de 0,04 rad, detector proporcional de gas (Xenón), potencia de tubo de rayos X de 2,2 kW, con tensión de 45 kV e intensidad de 40 mA, velocidad goniómetro de 0,02 grados/s y tiempo por paso de un segundo.

Debido a que todos los minerales y materiales cristalinos poseen un patrón de DRX único (Hardy y Tucker, 1988), es posible realizar su identificación mediante la comparación del patrón obtenido con aquellos ya identificados y presentes en las bases de datos. La identificación de los minerales se ha realizado empleando la versión 1.3

del software X'Pert Graphics & Identify que permite comparar los resultados obtenidos en la difracción con los datos de fases cristalinas recogidos en la base de datos del Comité Adjunto de Estándares para la Difracción en Polvo (JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction*) del Centro Internacional para los Datos de Difracción (ICDD – *International Centre for Diffraction Data*). Esta organización internacional es la encargada de recoger y actualizar los datos de la difracción en polvo. Para la lectura de las fichas incluidas en dicha base de datos se ha empleado el programa PCPDF WIN en la versión 2.01 (1998).

3.5. Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental y Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X

La caracterización morfológica y textural, junto con parte de la identificación mineralógica, se ha realizado mediante el Microscopio Electrónico de Barrido en régimen Ambiental (ESEM – *Environmental Scanning Electron Microscope*) Philips XL30 ESEM, disponible en el CAT de la URJC.

Las muestras han sido colocadas sobre discos conductores adhesivos de carbón, de 0,25 mm de grosor. Las condiciones de trabajo utilizadas permiten un control de la presión dentro de la cámara de 0,5 - 0,7 torr, equivalente a una humedad relativa inferior al 5%. El voltaje de aceleración utilizado ha sido de 20 - 25 kV y la intensidad de la corriente es 20 - 40 μ A.

Las muestras han sido observadas utilizando el Detector de Electrones Retrodispersados (BSED - *Backscatter Electron Detector*) y el Detector de Electrones Secundario en fase Gaseosa (GSED - *Gaseous Secondary Electron Detector*). El primero de los detectores indicados (BSED) permite diferenciar variaciones de composición química (por diferencia de peso atómico) en la superficie de la muestra o entre éstas, mientras que el segundo (GSED) posibilita el estudio de la microtopografía (morfológica) y la textura de la superficie de la partícula (Trewin, 1988).

El análisis composicional de la fase sólida se ha llevado a cabo mediante un Espectrómetro de Dispersión de Rayos X (EDAX – *Energy Dispersive X-Ray Analysis*). Los límites de detección del espectrómetro se sitúan en 0,10 ppm para los elementos cuyo peso atómico es mayor que el del Na (22,99 g/mol) y 0,40 ppm para los elementos de menor peso atómico.

Para completar la caracterización morfológica y textural se ha empleado el Microscopio Electrónico de Barrido Nova NanoSEM 230, capaz de obtener imágenes de ultra alta resolución. Este microscopio también se encuentra disponible en el CAT de la URJC.

Como en el caso del ESEM, las muestras se han colocado sobre discos conductores adhesivos, de 0,25 mm de grosor. Se ha operado en condiciones de bajo vacío, en las que la presión se ha regulado entre 0,075 y 1,5 torr (10 – 200 Pa). El voltaje aplicado ha sido -4 kV.

3.6. Isotermas de adsorción-desorción de N₂

La isoterma de adsorción-desorción de cada uno de los tres materiales estudiados se ha determinado mediante el análisis de la adsorción de N₂ en el laboratorio de Petrofísica del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) (Madrid) empleando el equipo ASAP 2020 de Micromeritics. Se ha trabajado con N₂ a 77° K (-196,15 °C). Con anterioridad al análisis, las muestras han sido desgasificadas en dos fases, ambas a 90 °C. La primera fase consiste en alcanzar un vacío de 10 μmmHg, mientras que en la segunda fase se ha mantenido este vacío durante 720 min.

Para un sistema gas/sólido mantenido a temperatura constante por debajo de la temperatura crítica del gas, el volumen de gas adsorbido depende de la presión relativa del gas. De esta forma la rama de adsorción de la isoterma se obtiene incrementando la presión relativa del sistema (p/p_0) de acuerdo a una rampa de presiones previamente definida. Por su parte la rama de desorción de la isoterma se obtiene disminuyendo la presión relativa. Representando en una gráfica la cantidad de gas adsorbido (cm³/g) frente a la presión relativa (p/p_0) se obtiene la isoterma de adsorción-desorción de un determinado material y a una temperatura constante.

Una vez realizada la desgasificación, la isoterma completa se ha generado a partir de 32 puntos de presión relativa ascendente y 23 puntos de presión relativa descendente, entre las presiones relativas 0,01 – 0,995 para la rama de adsorción y 0,995 – 0,14 para la rama de desorción. El tiempo de equilibrado ha sido de 10 segundos.

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ permiten la clasificación de los materiales en una de las seis categorías establecidas por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*) y mostradas en la Figura 3. 4 (Sing *et al.*, 1985): I – sólidos microporosos, II – sólidos no porosos o macroporosos, III - sólidos no porosos o macroporosos que interactúan de forma débil con el nitrógeno, IV – sólidos mesoporosos, V - sólidos mesoporosos que interactúan de forma débil con el nitrógeno, y VI – sólidos cristalinos.

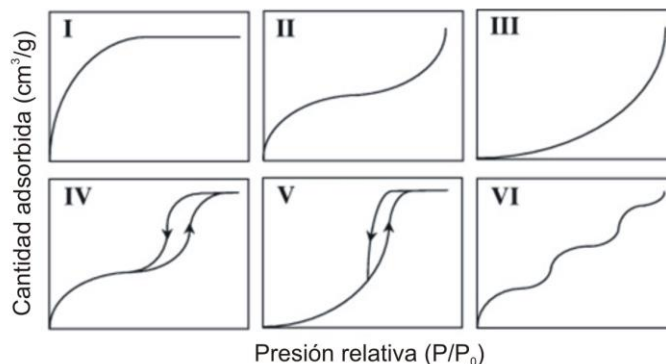


Figura 3. 4. Clasificación IUPAC de las isothermas de adsorción (tipos I-VI) (Sing *et al.*, 1985).

De acuerdo a la clasificación propuesta por Dubinin (1960), adoptada posteriormente por la IUPAC (IUPAC, 1972), se entiende por microporos aquellos que tienen un diámetro de poro inferior a 2 nm, por mesoporos aquellos cuyo diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm y por macroporos aquellos cuyo diámetro es mayor a 50 nm.

Otro aspecto esclarecedor de la estructura porosa de los materiales susceptible de estudio mediante las isothermas de adsorción-desorción de N_2 es la presencia o ausencia de un lazo de histéresis. Este fenómeno se da cuando la rama de adsorción y desorción no coinciden.

En la Figura 3. 5 se expone la clasificación realizada por la IUPAC de los cuatro tipos dominantes de los lazos de histéresis, siendo H1 característico de agregados de partículas esféricas y de materiales mesoporosos con una limitada distribución de tamaño de poros; H2 se observa en materiales de tamaño de poro y morfología no muy bien definida, como por ejemplo el gel de silicio ; H3 aparece en materiales formados por partículas laminares; y H4 se asocia a materiales microporosos y a sólidos con poros reticulares muy estrechos (Sing *et al.*, 1985; Gregg y Sing, 1997).

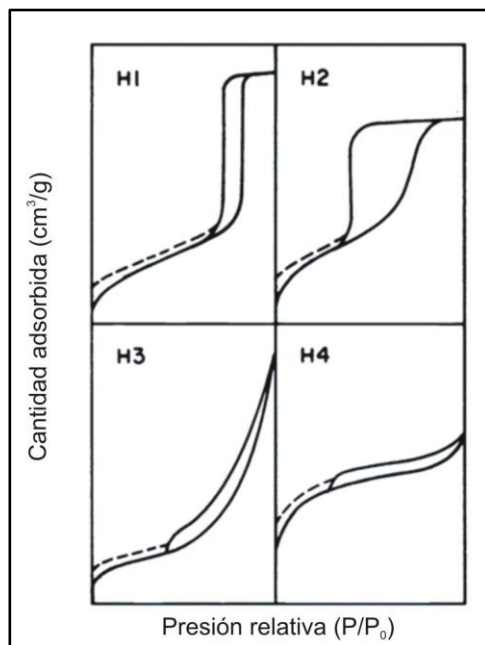


Figura 3. 5. Clasificación IUPAC de los lazos de histéresis (tipos H1-H4). La línea discontinua representa el fenómeno de histéresis a bajas presiones relativas que tienen lugar en algunos sistemas con microporos (Sing *et al.*, 1985).

El ciclo de histéresis en las isothermas adsorción-desorción aparece porque la condensación capilar se produce a una presión relativa diferente a la que se produce la evaporación. Para que una fase vapor condense y de lugar a fase líquida a presiones inferiores a la presión de saturación, es necesario que exista una fase sólida que nucleee el proceso. Dentro del poro, el nitrógeno adsorbido actúa como núcleo sobre el que se produce la condensación (Gregg y Sing, 1997).

Por el contrario, el proceso de desorción implica la evaporación del nitrógeno adsorbido y condensado, y en ese proceso el problema de la nucleación no existe ya que la fase líquida se evapora espontáneamente desde el momento en que la presión es inferior a la presión de saturación. Debido a esta diferencia en los procesos de adsorción y desorción aparece el fenómeno de histéresis (de Boer *et al.*, 1964; Ruthven, 1984; Gregg y Sing, 1997).

El origen del lazo de histéresis debe a diversos factores, siendo los más importantes la geometría del poro y el efecto bloqueo de poros durante la evaporación capilar. Otros factores menos importantes y que también pueden determinar la aparición de histéresis son la aparición de estados metaestables de la fase líquida, efecto de la tensión superficial, rugosidad, cambio en el ángulo de contacto entre la fase líquida y gaseosa, etc. (Gregg y Sing, 1997).

El bucle de histéresis se genera debido a la condensación capilar en mesoporos. La mesoporosidad se ha evaluado con el modelo de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) (Barrett *et al.*, 1951). Se aplica a materiales mesoporosos en los que tiene lugar la condensación capilar del N₂. Este modelo se basa en la ecuación de Kelvin (Ec. 3. 1), y es válido para el rango de tamaño de poros 2 – 300 nm.

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V_s}{RT r}$$

Ec. 3. 1. Ecuación de Kelvin para el estudio de la mesoporosidad.

donde p/p_0 es la presión relativa de vapor en el equilibrio; γ es la tensión superficial del líquido adsorbido (m·N/m); V_s es el volumen molar del nitrógeno líquido adsorbido (cm³/mol); r es el radio de la curvatura del menisco del líquido condensado en el poro (Å); R es la constante de los gases ideales (8,31 J/K·mol); y T la temperatura (K).

3.7. Superficie específica

La superficie específica (calculada por el método BET de Brunauer, *et al.*, 1938) se ha determinado empleando el mismo equipo y las mismas condiciones de operación que las descritas para las isotermas de adsorción-desorción, para un rango de presiones relativas variable en el cual la isoterma muestra una linealidad que representa la adsorción monocapa. Así, para estimar la cantidad de gas adsorbido necesario para la formación de una monocapa que recubre toda la superficie del material se ha utilizado la metodología propuesta por esos autores y que viene definida por la Ec. 3. 2,

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c - 1}{n_m c} \frac{p}{p_0}$$

Ec. 3. 2. Ecuación BET para el cálculo del área superficial específica (Brunauer *et al.*, 1938).

donde n es la cantidad de nitrógeno adsorbida a una determinada presión en un gramo de adsorbente (mol/g); p es la presión del vapor (mmHg); y p_0 la presión de vapor de saturación del adsorbente (mmHg); c es una constante relacionada con el calor neto de la adsorción de la monocapa; y n_m es la capacidad específica de monocapa del adsorbato, es decir, la cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie de monocapa completa de moléculas (mol/g).

Representando los valores de $\frac{p}{n(p-p_0)}$ frente a p/p_0 se obtiene una recta a partir de cuya pendiente y ordenada en el origen se calcula el valor de n_m . A partir de estos datos se obtiene la superficie específica (S_{BET}) aplicando la Ec. 3. 3.

$$S_{BET} = \left(\frac{n_m}{M}\right) N_A A_m \cdot 10^{-20}$$

Ec. 3. 3. Ecuación para el cálculo del superficie específica BET.

siendo M el peso molecular del N_2 (g/mol); N_A el número de Avogadro (mol^{-1}); y A_m el área transversal de la molécula de nitrógeno ($0,162 \text{ nm}^2$ ó $16,20 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$).

3.8. Área superficial externa y microporosidad

Como en el caso de los ensayos de superficie específica, el estudio del área superficial externa y la microporosidad se ha realizado mediante adsorción de nitrógeno en el laboratorio de Petrofísica del CIEMAT empleando para ello el equipo ASAP 2020 de Micromeritics pero trabajando en un rango de presiones relativas más bajas. Se ha trabajado con N_2 , a 1 bar de presión y a 77 K (-196,15 °C). Al igual que en los análisis de superficie específica, las muestras han sido desgasificadas a 90 °C durante 720 min, alcanzando un vacío de 100 μmmHg .

Para el estudio de la microporosidad se ha aplicado el método del *t-diagrama* desarrollado por Lippens y de Boer (1965). Consiste en comparar la isoterma del material en cuestión con una isoterma estándar de tipo II, correspondiente a un material no poroso. Permite evaluar el volumen de microporos y el área superficial. Desviaciones en la forma de la isoterma experimental respecto a la isoterma de referencia se reflejan como regiones no lineales en el *t-diagrama* e intersecciones positivas o negativas con el eje de ordenadas

Este método emplea un *t-curva* de referencia, obtenida de un conjunto de adsorbentes no porosos con una constante de BET (C) similar a la de la muestra estudiada. Consiste en representar el volumen de N_2 adsorbido a una presión relativa determinada frente al espesor estadístico t de una multicapa de referencia determinada para un material no poroso. Así se representa la *t-curva* (Lowell *et al.*, 2004).

Para calcular el espesor estadístico se ha empleado la ecuación de Harkins y Jura representada en la Ec. 3. 4.

$$t = \left[\frac{13,99}{\left(0,034 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right)\right)} \right]^{1/2}$$

Ec. 3. 4. Ecuación del espesor estadístico de Harkins y Jura (1944).

donde p es la presión del vapor (mmHg); y p_0 la presión de vapor de saturación del absorbente (mmHg).

De la pendiente de la recta del *t-diagrama* se obtiene el área superficial (S) del material microporoso (m^2/g), pero para obtener el área superficial externa (S_{ext}) el valor de S debe ser recalculado de acuerdo a la Ec. 3. 5.

$$S_{\text{ext}} = \frac{S \cdot 10^{10} \cdot d}{F \cdot 10^6}$$

Ec. 3. 5. Ecuación para el cálculo del área superficial externa.

donde d es el factor de corrección de densidad introducido en el equipo de medida ($0,0015468 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$) y F es el factor de corrección de la superficie ($1,00 \text{ m}^3$), el cual debe ser también introducido en el equipo de medida. A partir de este valor y del S_{BET} se calcula el área de microporos (S_{micro}) (m^2/g) de acuerdo a la Ec. 3. 6.

$$S_{\text{micro}} = S_{\text{BET}} - S_{\text{ext}}$$

Ec. 3. 6. Ecuación del área de microporos.

El volumen de microporos (V_{micro}) (cm^3/g) se obtiene a partir de la intersección de la *t-curva* con el eje de ordenadas de acuerdo a la Ec. 3. 7.

$$V_{\text{micro}} = 0,0015468 \cdot i$$

Ec. 3. 7. Ecuación de cálculo del volumen de microporos.

Siendo $0,0015468$ el factor que convierte el volumen del nitrógeno en condiciones estándar en el correspondiente volumen líquido e i la cantidad de gas adsorbida en la intersección con el eje de ordenadas (g/cm^3).

Teniendo todos estos valores, se puede calcular el volumen total de poros (V) (cm^3/g) al estar definido por V_{micro} , S_{ext} y t (Ec. 3. 8).

$$V = V_{\text{micro}} + 0,001S_{\text{ext}}t$$

Ec. 3. 8. Ecuación para el cálculo del volumen adsorbido en la superficie externa.

3.9. Conductividad Hidráulica

Se ha determinado la conductividad hidráulica (K) de los tres materiales estudiados empleando para ello un permeámetro de carga constante (Lambe, 1991). El permeámetro tiene unas dimensiones de 10 cm de longitud y 10 cm de diámetro interno y ha sido rellenado con cada uno de los tres materiales previamente secados. Tras el relleno del permeámetro con el material, éste ha sido saturado con un flujo de agua ascendente. Conseguida la saturación y para la realización del ensayo de permeabilidad, el flujo se ha invertido y se ha establecido una carga hidráulica relativa al depósito.

La conductividad hidráulica de cada material se ha calculado de acuerdo a la ley de Darcy (Darcy, 1856)(Ec. 3. 9).

$$Q = -KA \frac{dh}{dx}$$

Ec. 3. 9. Ley de Darcy

siendo Q el caudal (m^3/s); K la conductividad hidráulica saturada (m/s); A el área transversal (m^2); y dh/dx el gradiente hidráulico (m/m).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Composición química

En la Tabla 3. 1 se muestran los resultados de los análisis composicionales de los materiales. De los tres materiales estudiados, el carbón activo posee una composición muy diferente a la mostrada por la palygorskita y la zeolita. Casi un 55% son pérdidas producidas por la ignición durante el análisis de la muestra. Del 45% restante, los elementos más abundantes son Al y Si. Ambos son constituyentes de los minerales más comunes en la corteza terrestre (los silicatos) y que, de acuerdo a Schweinfurth (2009), se pueden encontrar como pequeños cristales o agregados en la materia prima del carbón activo: la hulla.

Tabla 3. 1. Composición química de los materiales reactivos. Analizado mediante Fluorescencia de Rayos X (XRF – *X Ray Fluorescence*) en los laboratorios ActLabs (Canadá).

	Carbón Activo	Zeolita	Palygorskita
SiO ₂ (%)	19,68	66,58	52,14
Al ₂ O ₃ (%)	10,37	12,24	15,16
Fe ₂ O _{3(T)} (%)	5,73	1,46	6,44
MnO (%)	0,05	0,02	0,06
MgO (%)	1,37	0,52	5,35
CaO (%)	4,90	3,12	1,44
Na ₂ O (%)	0,65	0,62	0,19
K ₂ O (%)	0,42	3,23	2,16
TiO ₂ (%)	0,49	0,17	0,54
P ₂ O ₅ (%)	0,32	0,03	0,04
Cr ₂ O ₃ (%)	0,01	< 0,01	0,01
V ₂ O ₅ (%)	0,02	0,01	0,02
LOI (%)	54,69	10,74	15,32
Total (%)	98,7	98,73	98,88

* Nota: los análisis elementales se presentan en forma de óxido según el acuerdo internacional adoptado en términos de análisis XRF.

El LOI obtenido para la muestra de carbón activo (54,69%) está relacionado con el alto contenido que posee en C, S y volátiles así como por presentar cierto grado de humedad. Al ser sometido a altas temperaturas (1050 °C durante 2 h) el material sufre pérdidas en forma de CO₂, H₂O, S, N y otros compuestos volátiles.

En relación a la composición química de la zeolita, el elemento con mayor presencia es el Si, seguido del Al (Tabla 3. 1). La aparición de este último está relacionada con las sustituciones isomórficas de Si⁴⁺ por Al³⁺. Otros elementos con una presencia destacable son K, Ca y Fe.

Similares resultados a los de la zeolita muestra la palygorskita, si bien la cantidad de Al que contiene ésta última es mayor (15,16 vs 12,24%). Se debe a que la palygorskita posee una capa dioctaédrica, en la cual el catión Al es el dominante. La presencia de este tipo de capa es también la responsable de que la cantidad de Si presente en la palygorskita (52,14%) sea menor a la presente en la zeolita (66,58%) (Tabla 3. 1). Además la palygorskita debe contener un mayor porcentaje de humedad, agua higroscópica y sustancias volátiles que la zeolita, ya que las pérdidas por ignición son del 15,32% frente al 10,74% de la clinoptilolita.

Uno de los parámetros más importantes que se puede obtener de los análisis geoquímicos para el estudio de las zeolitas es la relación Si/Al ya que permite la clasificación de las mismas, y a partir de ella se pueden inferir muchas de sus propiedades.

A mayor cantidad de Si⁴⁺ presente en el mineral, mayor estabilidad frente a los ácidos y mayor hidrofobicidad (Boettinger y Ming, 2002). La disminución de iones Al³⁺ da lugar a un menor contenido en cargas negativas, y por lo tanto, una menor atracción de moléculas polares como las del agua. Las zeolitas naturales presentan muchas sustituciones de Si⁴⁺ por Al³⁺, dando lugar a materiales cargados negativamente, con alta capacidad para retener cationes y con mayor hidrofilia, y menor capacidad para adsorber aniones o moléculas neutras (Boettinger y Ming, 2002).

La relación Si/Al de la zeolita natural AQUA es 5,44 lo que permite su clasificación según Flanigen (1980) como una zeolita de tipo clinoptilolita y con contenido intermedio de sílice, ya que este tipo de zeolitas se caracterizan por una relación Si/Al mayor o igual a 4 (Bish y Boak, 2001). Una vez obtenida esta clasificación, las referencias a los resultados de la zeolita en esta Tesis se realizarán empleando el término clinoptilolita.

El valor obtenido en estos análisis (5,44) es muy parecido al recogido en la bibliografía para clinoptilolitas naturales (4,70 – 5,22) (p.e. Hernández *et al.*, 2000a; Dragoi *et al.*, 2010; Rakic *et al.*, 2010). Las zeolitas naturales con contenido en sílice bajo e intermedio, comparadas con las zeolitas sintéticas con alto contenido en sílice (HSZ – *High Silica Content*) y las de tipo Socony Mobil (ZSM-5 – *Zeolite Socony Mobil 5*), presentan bajas relaciones Si/Al, lo que las confiere hidrofilia y organofobicidad. Por el contrario, zeolitas sintéticas como las Zeolitas de Alto Contenido (HSZ – *High Silica Zeolite*) y las Zeolitas Socony Mobil (ZSM) presentan elevadas relaciones de Si/Al siendo por lo tanto muy hidrofóbicas y organofílicas (Flanigen, 1980). En este tipo de zeolitas la relación Si/Al puede alcanzar valores de hasta 1000 (p.e. Anderson, 2000; Rossner *et al.*, 2009; Martucci *et al.*, 2012).

Por otro lado, en relación a la caracterización del carbón activo, en la Tabla 3. 2 se muestran los resultados del análisis elemental CHNS obtenido para dicho material. Tal y como cabía esperar, el elemento mayoritario es el carbono y se relaciona la fracción de carbón fijado (parte no volátil del carbón) en el proceso de carbonización del material original.

Tabla 3. 2. Composición elemental del carbón activo

C (%)	H (%)	N (%)	S(%)
96,06	0,81	5,01	0,71

El hidrógeno, el nitrógeno y el azufre son los heteroátomos fundamentales del carbón activo. Se puede observar que el principal heteroátomo, de los tres estudiados, en la muestra analizada de carbón activo es el nitrógeno, representando un contenido del 5,01%.

El origen de los heteroátomos (O, H, N, S, Cl, etc.) en la estructura de los carbones activos se relaciona con una combustión imperfecta del material original, o con una unión al carbón del material durante el proceso de activación. Estos heteroátomos pueden encontrarse en los bordes de las capas de grafeno, dando lugar a los grupos funcionales del carbón activo y desempeñando un papel fundamental en los procesos de sorción, o pueden estar intercalados en las capas y anillos de grafeno dando lugar a sistemas aromáticos heterocíclicos (Yang, 2003; Alfara *et al.*, 2004; Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006). La incorporación de átomos de nitrógeno al carbón activo, en forma por ejemplo de piridina, está relacionado con la obtención de carbones activos de carácter básico (Li *et al.*, 2002)

4.2. Propiedades físico-químicas

En la Tabla 3. 3 se muestran algunas de las propiedades físico-químicas de los materiales. El carbón activo posee un pH de 8,99. Se trata de una propiedad común a aquellos carbones que han sido activados empleando temperaturas superiores a los 700 °C, si bien no están claras las propiedades que confieren al carbón activo ese carácter básico (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).

Tabla 3. 3. Propiedades físico-químicas de los materiales reactivos.

Propiedades	Carbón Activo	Zeolita	Palygorskita
pH	8,99	7,64	8,40
Conductividad eléctrica (dS/m)	0,22	0,05	0,15
CIC (cmol/kg)	21,13	218,92	50,08
Bases de cambio	Na^+ (cmol/kg)	2,32	52,32
	K^+ (cmol/kg)	0,04	20,20
	Mg^{2+} (cmol/kg)	0,22	0,40
	Ca^{2+} (cmol/kg)	2,55	16,60
Amorfos	Al (%)	0,26	0,11
	Si (%)	0,08	0,07
	Fe (%)	0,13	0,01
C-Orgánico (%)	0,50	0,24	0,09

En cuanto a su CIC, el carbón activo presenta el valor más bajo de los tres materiales. Aún así, el hecho de que presente cierta capacidad de intercambio de cationes debe ser atribuido al hecho de que presenta carbono orgánico (0,50%) y por ende materia orgánica, e impurezas de algún mineral arcilloso. La presencia de minerales arcillosos se comprobará con los análisis de DRX.

En relación al carbono orgánico, se trata de un contenido no muy elevado, ya que tras un proceso de combustión, la materia orgánica es destruida y tan sólo queda el carbón inorgánico o negro (Kuhlbusch, 1995). Cabe indicar que además de la sorción de cationes (p.e. metales, amonio, etc.), también puede ser responsable de la sorción de ciertos aniones (p.e. NO_3^- y PO_4^{3-}).

En cuanto al porcentaje de sólidos amorfos, la importancia de su presencia en los materiales reactivos radica en el hecho de que van a ser los que posibiliten la sorción de aniones como NO_3^- y PO_4^{3-} por poseer grupos funcionales de superficie de carga positiva y poder así formar complejos de superficie con aniones (Duchaufour, 1978; Sposito, 2008). Por lo tanto, se espera una mayor adsorción de NO_3^- y PO_4^{3-} en el carbón activo (favorecido el proceso de adsorción además por la presencia de carbono orgánico), seguido de la zeolita y en último lugar de la palygorskita.

Tradicionalmente el carbón activo ha sido empleado para la sorción de contaminantes orgánicos (véase por ejemplo, Bansal y Goyal, 2005; Rodríguez-Reinoso, 2008; Huerta-Fontela *et al.*, 2011; Smith, 2011), no prestándole demasiada atención a sus propiedades como adsorbente de sustancias inorgánicas, pero a la vista de los resultados obtenidos en su caracterización, cabe esperar cierta afinidad del carbón activo por sustancias como el NH_4^+ , NO_3^- y PO_4^{3-} .

La zeolita es, de los tres materiales estudiados, el que presenta el valor de pH más bajo (7,64). También es el material con mayor CIC, con un valor de 218,92 cmol/kg, que prácticamente coincide con el valor encontrado en la bibliografía (220 cmol/kg) para la clinoptilolita (Boettinger y Ming, 2002; Dixon y Schulze, 2002; Wang y Peng, 2010). Este valor está relacionado con la relación Si/Al, indicador de las sustituciones isomórficas que son las que confieren la CIC a los materiales. Según este valor de CIC, la zeolita debe ser, a priori, el material que presente una mayor capacidad de sorción de cationes (p.e. metales). Han sido varios los trabajos que han relacionado la CIC de la zeolita con su capacidad para adsorber NH_4^+ y algunos contaminantes metálicos (Kesraoui-Ouki *et al.*, 1994; Hedström, 2001; Kalló, 2001; Jorgensen y Weatherley, 2003; Farkas *et al.*, 2005; Wang y Peng, 2010; Li *et al.*, 2011), por lo que a priori, este material será el que elimine más NH_4^+ de las aguas depuradas influente en el material.

En los resultados de las BC se observa un dominio de las bases monovalentes. Este hecho se debe a que las zeolitas con una relación Si/Al de 5, como es el caso de la clinoptilolita estudiada, adsorben selectivamente iones con una densidad de carga menor debido a que sus esferas de

hidratación son menores y por lo tanto, pueden situarse más próximos a los lugares cargados negativamente de las zeolitas. De acuerdo a la ley de Coulomb, la fuerza de atracción entre cargas opuestas es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre las cargas, por ello es más probable adsorber iones no hidratados como el Na^+ y K^+ que aquellos que sí lo están (Ca^{2+} y Mg^{2+}) (Boettinger y Ming, 2002; Sposito, 2008).

La palygorskita tiene un pH cuyo valor se sitúa entre básico y ligeramente alcalino. Dixon y Weed (1989) atribuyen valores altos de pH a la presencia de carbonatos en las muestras. La CIC de la palygorskita es de 50,08 cmol/kg, cercano al rango de 5-30 cmol/kg recogido en la bibliografía. La palygorskita presenta una baja CIC porque sus tetraedros presentan un número limitado de sustituciones isomórficas (Haden y Schwint, 1967; Weaver y Pollard, 1973; Singer, 2002). De las bases de cambio, la que presenta mayor concentración es el Ca^{2+} , pudiendo estar relacionado con la presencia de carbonatos, lo que explicaría también el pH básico descrito anteriormente.

4.3. pH_{pzc}

En la Figura 3. 6 se muestran los datos obtenidos de la valoración potenciométrica, a partir de los cuales se determina el valor del pH_{pzc} como aquel punto donde la diferencia entre el valor de pH inicial y el final es igual a 0. Se puede deducir que el pH_{pzc} de la zeolita es 6,90, el de la palygorskita 7,50 y el del carbón activo 7,80.

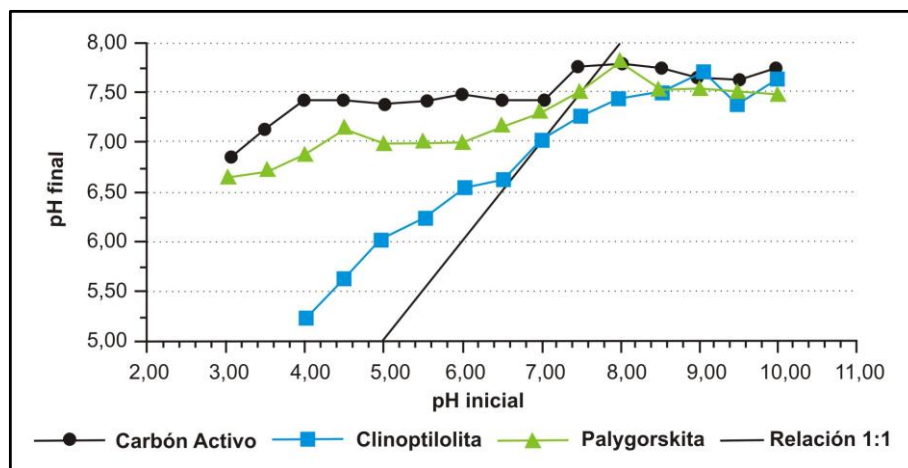


Figura 3. 6. Determinación del pH_{pzc} mediante el método de valoración potenciométrica.

El pH de las aguas depuradas de Carrión de los Céspedes a emplear en la actividad de regeneración para recarga de acuíferos tiene un valor medio de 7,57. Se trata de un valor menor al pH_{pzc} del carbón activo, superior al pH_{pzc} de la zeolita y prácticamente igual al pH_{pzc} de la palygorskita, lo cual se traduce en un carga neta positiva para el caso del carbón activo (la

superficie se encontrará protonada), una carga neta negativa para la zeolita (la superficie se encontrará desprotonada) y una carga neta prácticamente neutra para la palygorskita. Es decir, en el carbón activo se verá favorecida la sorción de moléculas cargadas negativamente, en la zeolita se atraerán las de carga positiva y en el caso de la palygorskita se encontrará en el punto de mayor capacidad de eliminación simultánea de contaminantes cargados positiva y negativamente (Sposito, 1998, 2008).

Para el caso de contaminantes orgánicos, no sólo es importante la carga que posea el material reactivo, condicionada por su pH_{pzc} y por el pH de la fase líquida, sino que también desempeña un papel fundamental la relación entre el logaritmo de la constante de disociación ácida (pK_a) y el pH de la fase líquida (Schaffer *et al.*, 2012). Aquellos compuestos básicos (por ejemplo el atenolol, Martínez-Hernández *et al.*, 2014) en las aguas depuradas de Carrión se encontrarían ionizados positivamente ($pK_a > pH$ del medio), por lo que su sorción se vería favorecida en el caso de la clinoptilolita (por estar cargada negativamente). Sin embargo, su sorción se vería dificultada en el caso del carbón activo.

Por el contrario, compuestos ácidos como el sulfametoxazol y el naproxeno, se encontrarían ionizados negativamente ($pK_a < pH$ del medio), y por lo tanto su sorción se vería favorecida en el caso del carbón activo y de la palygorskita.

Sin embargo, no todas las moléculas orgánicas que cumplan estos requisitos podrán ser adsorbidas sobre uno u otro tipo de material, ya que existen otros condicionantes para la sorción, entre ellos el tamaño de poro del material reactivo y el tamaño de la molécula orgánica.

4.4. Determinación de grupos ácidos y básicos del carbón activo

Los grupos superficiales del carbón activo formados por heteroátomos son los grupos más importantes ya que determinan muchas de sus características, tales como humectabilidad, polaridad, acidez y algunas propiedades físico-químicas como las catalíticas, eléctricas y químicas (Bansal y Goyal, 2005). Los grupos polares actúan como centros de sorción de agua y facilitan la formación de agregados de agua en la superficie del carbón activo dificultando con ello la sorción de contaminantes. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3. 4.

Tabla 3. 4. Grupos funcionales superficiales del carbón activo

		mmol/g
Grupos funcionales superficiales	Grupos carboxílicos	0,06
	Grupos lactónicos	2,81
	Grupos fenoles	0,19
Total grupos ácidos		3,06
Total grupos básicos		4,65

El carbón activo estudiado posee tanto grupos funcionales básicos como ácidos, si bien se puede observar como la cantidad de grupos básicos es mayor que la de los grupos ácidos, destacando el carácter básico de este material.

En líneas generales, la presencia de grupos ácidos en la superficie del carbón activo se relaciona con la presencia de grupos carboxilos (-COOH) e hidroxilos (-OH), tal y como se muestra de forma esquematizada en la Figura 3. 7. Por su parte, el origen de la carga superficial positiva o de la presencia de grupos básicos no es tan clara. El carácter básico del carbón activo podría estar determinado por la presencia de heteroátomos de nitrógeno, detectados en el análisis elemental CHNS cuyos resultados se muestran en la Tabla 3. 2 (Jansen y van Bekkum, 1995; Biniak *et al.*, 1997; Mangun *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2002).

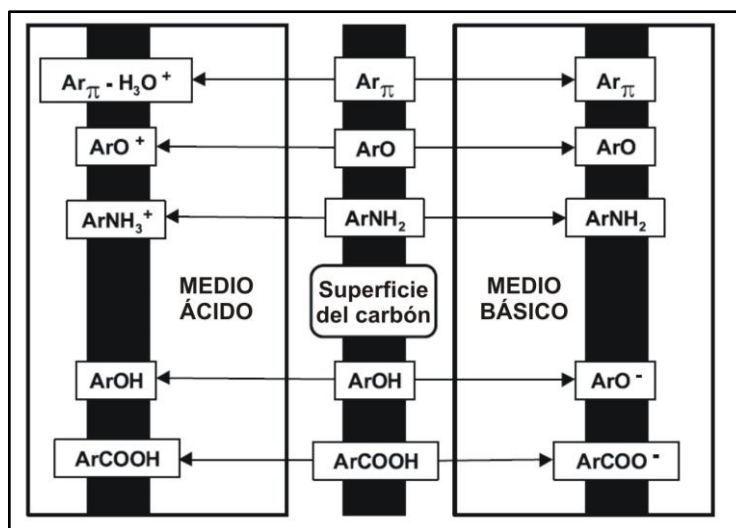


Figura 3. 7. Representación macroscópica de las características químicas de la superficie del carbón activo. (Fuente: Moreno-Castilla, 2004).

Sin embargo, el carácter básico del carbón activo no siempre puede ser atribuido a la presencia de heteroátomos de nitrógeno, ya que complejos superficiales de oxígeno de carácter básico

tales como las pironas, o la presencia de regiones ricas en electrones dentro de las capas de grafeno pueden actuar como centros básicos de Lewis (Lopez-Ramon *et al.*, 1999; Li *et al.*, 2002; Moreno-Castilla, 2004).

Tanto los resultados de la determinación de los grupos ácidos y básicos como los obtenidos del análisis elemental, explican el valor ligeramente básico del pH_{pzc} encontrado en el carbón activo (7,80, Figura 3. 6) y su valor de pH ligeramente alcalino (8,99, Tabla 3. 3).

4.5. Difracción de Rayos X

Los resultados de la DRX corroboran el carácter amorfo del carbón activo estudiado, caracterizado por la presencia de picos muy anchos y poco definidos en torno a 2θ de 26 y 43 (distancias basales de $3,36$ y $2,03$ Å respectivamente) (Figura 3. 8a). Dichos picos son similares a los picos de estructuras carbonosas cristalinas del grafito de acuerdo al JCDPS y a los resultados encontrados por otros autores (Tangjuank *et al.*, 2009; Ketcha *et al.*, 2012).

En relación al amorfismo del carbón activo cabe indicar que está provocado por la ruptura múltiple de los enlaces C-C, fundamentalmente de los anillos aromáticos, al ser sometidos a elevadas temperaturas durante el proceso de activación del carbón (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006). También se han identificado óxidos y fases silicatadas como el cuarzo y la moscovita. Son los óxidos identificados, junto con la materia orgánica, los determinantes de la CIC del carbón activo obtenidos en los análisis físico-químicos recogidos en la Tabla 3. 3 ($21,13$ cmol/kg) (Dixon y Schulze, 2002).

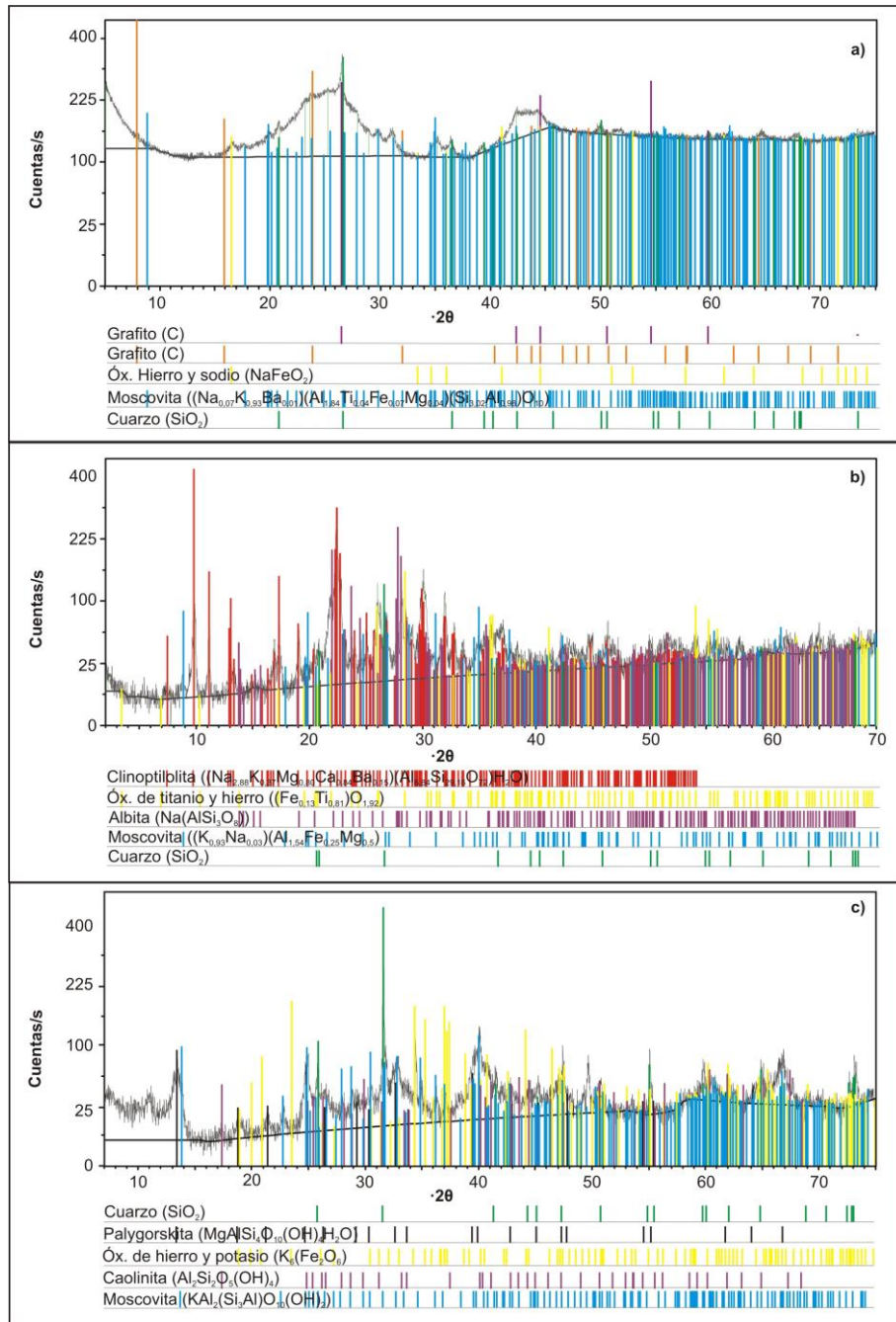


Figura 3. 8. Difractogramas interpretados de los materiales reactivos: a) carbón activo; b) zeolita; c) palygorskita.

Como se puede observar en la Figura 3. 8a, no aparece el material carbonoso de forma aislada, sino que hay presentes otras fases cristalinas tales como moscovita, cuarzo y óxidos de metales, cuya abundancia debe ser mayor al 3% para que haya sido posible su identificación mediante DRX. Hay que indicar que estas fases pueden ser las que aportan, además del Si, Al, Fe y Ca, otros elementos traza encontrados en los análisis composicionales del carbón activo (Tabla 3. 1). Estos minerales se encuentran en la lista elaborada por Schweinfurth (2009) sobre los minerales más comunes encontrados en el carbón.

En la Figura 3. 8b se muestra el difractograma de la zeolita, donde se identifica como pico de gran intensidad y característico de la clinoptilolita el situado en $10 \cdot 2\theta$ (distancia basal de $7,41 \text{ \AA}$), tal y como indica la Base de Datos de las Estructuras de la Zeolita (*Database of Zeolite Structures*) creada por la Asociación Internacional de la Zeolita (IZA – *International Zeolite Association*) (IZA, 2013). Por lo tanto, tal y como sugerían también los datos geoquímicos, la zeolita empleada es de tipo clinoptilolita.

Junto a la fracción mineral de la clinoptilolita se han encontrado tectosilicatos, filosilicatos como el cuarzo, la moscovita, la albita y óxidos de hierro (Figura 3. 8b). Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros autores, en los cuales la zeolita aparece acompañada de otras fases minerales (p.e. Man Lai, 2005; Rakic *et al.*, 2013).

Los resultados de DRX de la muestra de la palygorskita muestran un pico de gran intensidad en torno a $8,5 \cdot 2\theta$ ($10,5 \text{ \AA}$). De acuerdo a Hardy y Tucker (1988) y Poppe *et al.* (2002) y a la propia base de datos JCPDS del ICDD, éste es el pico característico de dicho mineral junto con picos de menor intensidad identificados en el difractograma y situados en torno a 20 , 27 y $34 \cdot 2\theta$ (espaciado basal de $4,48$, $3,28$ y $2,60 \text{ \AA}$ respectivamente) (Figura 3. 8c).

De acuerdo al difractograma interpretado, el material está formado fundamentalmente, además de la palygorskita propiamente dicha, por cuarzo, moscovita, caolinita y óxidos de hierro (Figura 3. 8c). Es decir, está formada por aluminosilicatos y óxidos de hierro, coincidiendo con lo obtenido en los análisis químicos de los materiales (Tabla 3.1). Estos minerales tienen un origen detrítico y suelen acompañar a la palygorskita en sus yacimientos (Haden y Schwint, 1967; Galan, 1996).

4.6. Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental

Como se puede ver en la Figura 3. 9, el carbón activo presenta una superficie con muchas heterogeneidades y variadas estructuras.

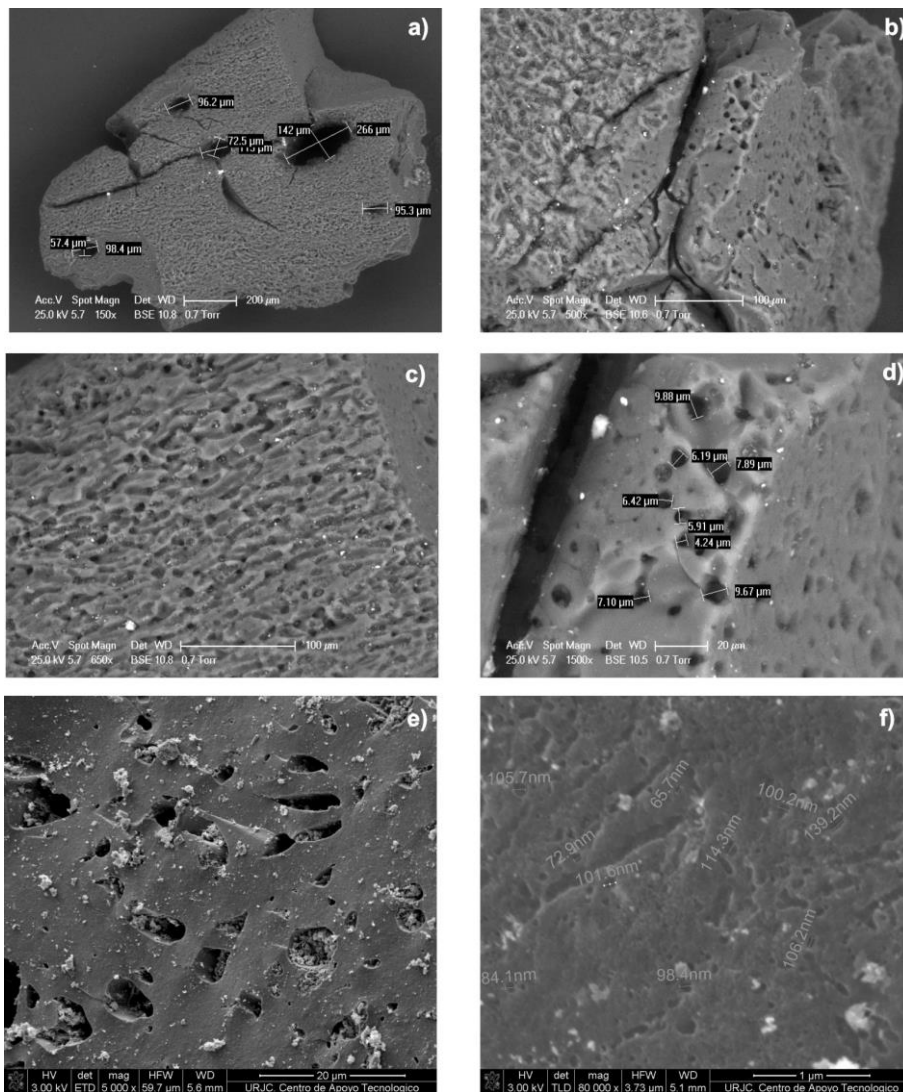


Figura 3. 9. Imágenes del carbón activo obtenidas mediante ESEM en modo retrodispersado: a) vista general de la partícula; b) detalle de grietas; c) macroporos; d) aspecto general de la superficie. Imágenes NanoSEM del carbón activo: e) superficie del carbón activo y poros rellenos de partículas; f) detalle de macroporos.

Por ejemplo, en las Figuras 3. 9a, b y c se identifican una serie de grietas producidas en el proceso de combustión de la materia prima original (hulla). Del análisis del conjunto de imágenes se deduce que es un material muy poroso y con una gran variedad de tamaños de poros. Entre ellos se encuentran los macroporos, fácilmente identificables en las imágenes obtenidas a 150,

1500 y 80.000 aumentos mostradas en las Figuras 3. 9a, d y f respectivamente. Algunos de estos poros se encuentran bloqueados por partículas metálicas, pudiendo dificultar o impedir el paso de otras moléculas (Figura 3. 9e).

En la Figura 3. 10 se puede verificar a través de las imágenes en modo retrodispersado y de los espectros elementales de los microanálisis EDAX, que el Si y el Al y otros elementos traza (Fe, Ti, etc.) se encuentran en partículas independientes (fases metálicas y silicatos) a la estructura del carbón activo, tal y como se indicaba en el apartado de propiedades físico-químicas. Además se corrobora que dichas partículas se encuentran en numerosas ocasiones bloqueando la entrada a poros y/o grietas del carbón activo.

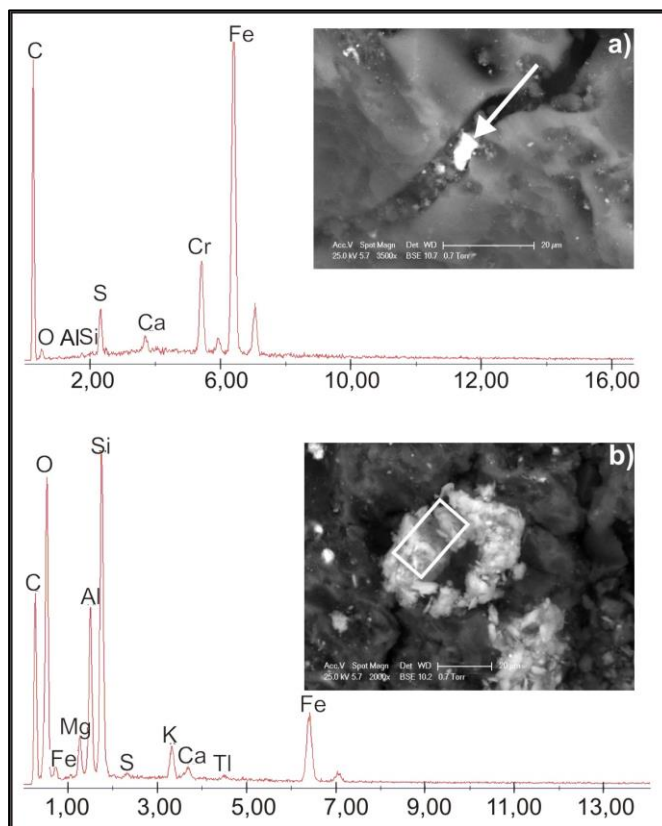


Figura 3. 10. Imágenes ESEM y espectros composicionales obtenidos por microanálisis EDAX (señalados en las fotos) de partículas en carbón activo: a) partículas metálicas ocluyendo una grieta; b) silicato (posiblemente una biotita) presente en la superficie del carbón activo.

Las imágenes ESEM de partículas de tamaño 1-2 mm de zeolita (Figura 3. 11a) muestran que este material está formado por un conjunto de masas anhedrales, que raramente muestran caras o bordes cristalinos (Figura 3. 11b,c y d). La zeolita natural y sin tratar aparece como láminas de morfología tabular, difícilmente identificables en las imágenes obtenidas. Dixon y Weed (1989) y Man Lai (2005) observaron también morfologías anhedrales en las zeolitas que estudiaron. Por otro lado en la Figura 3. 11a se puede apreciar la gran cantidad de poros que contiene la zeolita, de tamaño macroporoso.

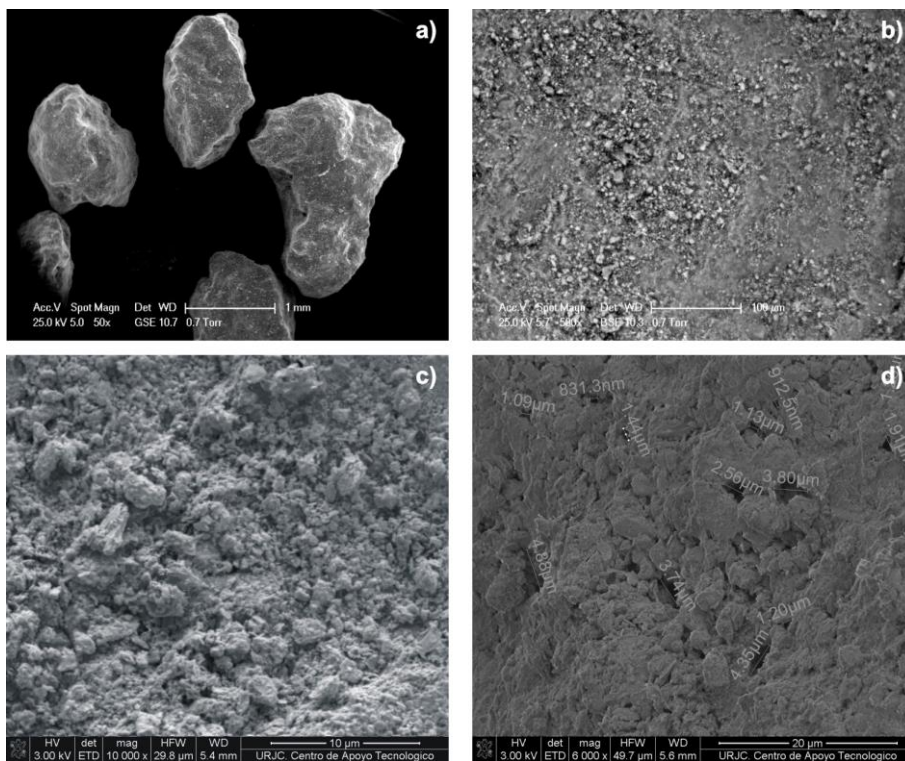


Figura 3. 11. Imágenes ESEM de la zeolita: a) vista general de la partícula; b) y c) superficie de la zeolita a 500 y 10.000 aumentos; d) presencia de macroporos.

Gracias al estudio ESEM en modo retrodisperso y a los microanálisis EDAX se ha podido observar la presencia de partículas diferentes a la clinoptilolita en la superficie de la misma (Figura 3. 12). Estas partículas contienen elementos metálicos, posiblemente presentes en forma de óxidos, coincidiendo así con los resultados de la difracción (Figura 3. 8b).

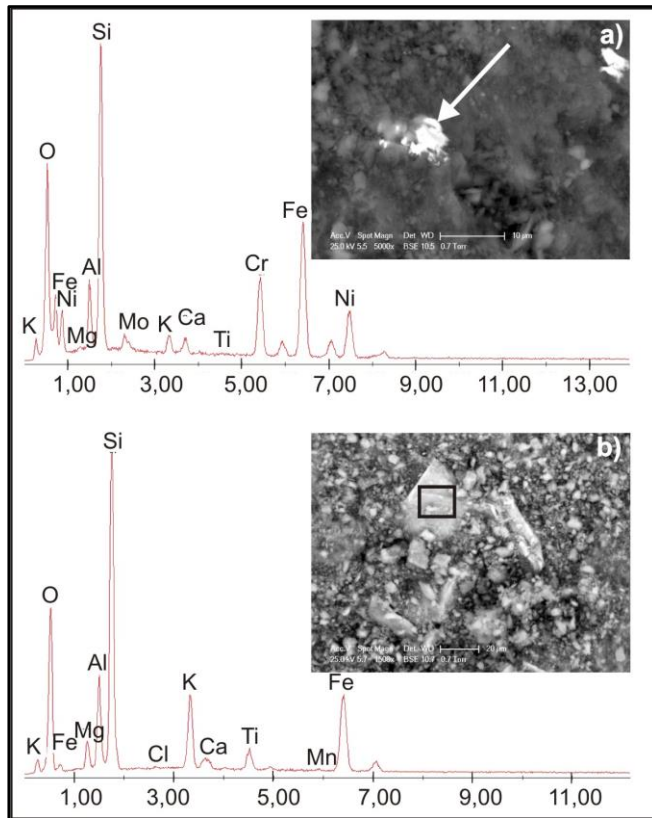


Figura 3. 12. Imagen ESEM y espectros composicionales obtenidos por microanálisis EDAX (señalados en las fotos) de partículas de óxidos metálicos localizados en la superficie de la zeolita.

Como se puede apreciar en la Figura 3. 13, la palygorskita muestra un hábito cristalino en fibras, tal y como cabía esperar de acuerdo a su estructura. Las partículas estudiadas de palygorskita son un agregado de agujas, entre las cuales se aprecian macroporos, siendo aquellos poros de tamaño superior a 50 nm de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (1972).

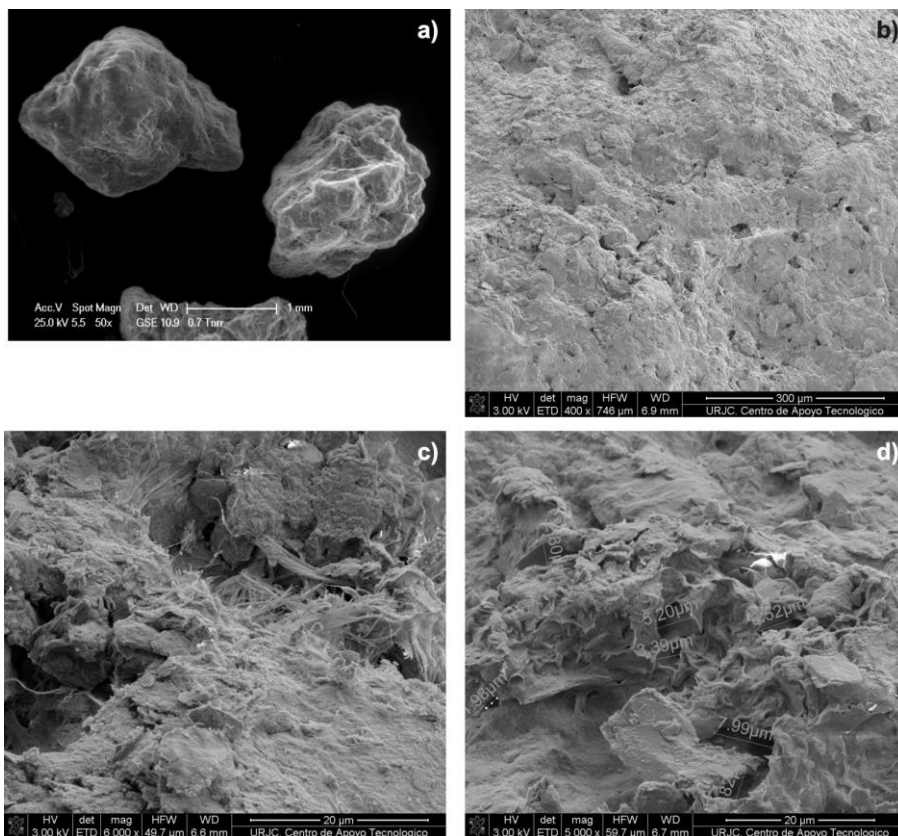


Figura 3. 13. Imágenes ESEM de la palygorskita: a) vista general de la partícula. Imágenes NanoSEM de la palygorskita: b) detalle de la superficie; c) detalle del hábito fibroso; d) detalle de los macroporos y el hábito fibroso.

Como en el caso anterior de la zeolita, la palygorskita muestra óxidos en su superficie, identificables con las imágenes ESEM en modo retrodisperso, como muestra la Figura 3. 14. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en la DRX, en los cuales se identificaba junto a la palygorskita óxidos de hierro y titanio (Figura 3. 8c).

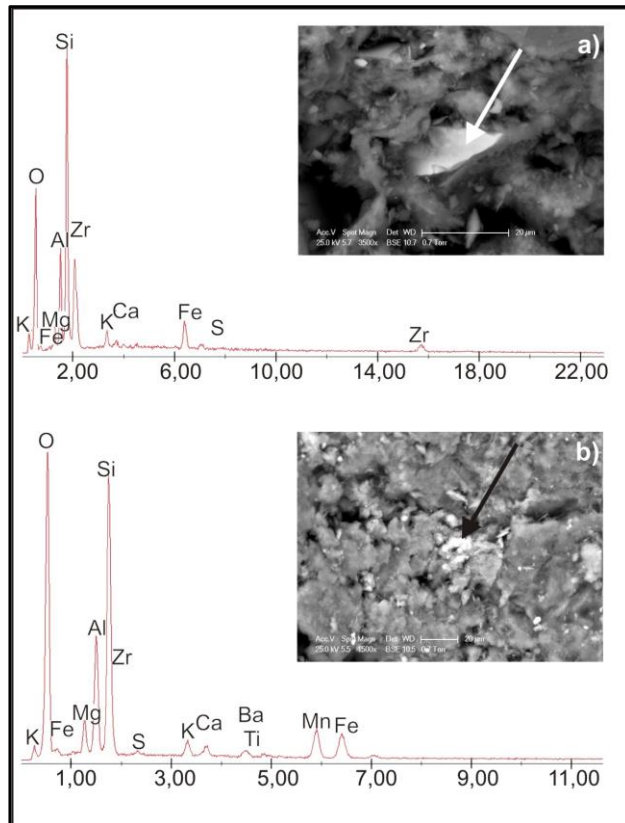


Figura 3. 14. Imágenes ESEM y espectros composicionales obtenidos por microanálisis EDAX (señalados en las fotos) de partículas metálicas presentes en la superficie de la palygorskita, a) y b).

En la Tabla 3. 5 se muestran los valores medios de microanálisis EDAX semicuantitativos obtenidos en partículas de los tres materiales. Los resultados obtenidos para el carbón activo muestran como el elemento dominante es el carbono, coincidiendo con los resultados del análisis CHNS (Tabla 3. 2).

Tabla 3. 5. Valores medios de los porcentajes en peso (% Wt) obtenidos de los microanálisis semicuantitativos EDAX.

	Carbón Activo	Zeolita	Palygorskita
C (% Wt)	87,92	< 0,40	< 0,40
O (% Wt)	8,46	50,41	48,41
Si (% Wt)	1,22	35,82	26,49
Al (% Wt)	0,83	6,84	11,06
Na (% Wt)	0,26	< 0,10	0,94
Mg (% Wt)	0,33	0,75	3,66
Ca (% Wt)	0,56	1,84	0,95
K (% Wt)	< 0,10	2,91	2,01
Fe (% Wt)	0,82	1,35	6,70
Ti (% Wt)	< 0,10	0,20	0,32
S (% Wt)	0,36	< 0,10	< 0,10

Para el caso de la zeolita y la palygorskita, el porcentaje de carbono es inferior al límite de cuantificación del equipo (< 0,40%). Se trata de un resultado lógico por tratarse de muestras de silicatos y con ausencia de impurezas de materia orgánica o carbonatos.

La relación de abundancia de porcentaje en peso de los microanálisis EDAX puede ser comparada con la de XRF, obteniéndose una relación muy similar en todos los casos Tabla 3. 6.

Tabla 3. 6. Comparación de la relación del porcentaje de abundancia de los elementos analizados por EDAX y FRX.

	Relación (%) EDAX	Relación (%) FRX
Carbón Activo	C > O > Si > Al > Fe > S > Mg > Na	Si > Al > Fe > Ca > Mg > Na
Zeolita	Si > Al > K > Ca > Fe > Mg > Ti	Si > Al > K > Ca > Fe > Na
Palygorskita	Si > Al > Fe > Mg > K > Ca > Na > Ti	Si > Al > Fe > Mg > K > Ca > Ti > Na

4.7. Isotermas de adsorción-desorción de N₂

Las isotermas de adsorción de N₂ para el carbón activo, la palygorskita y la zeolita se muestran en la Figura 3. 15. Se pueden observar diferentes comportamientos y por lo tanto deducir diferentes estructuras para el carbón activo, la zeolita y la palygorskita, presentando mayor grado de similitud entre sí estos dos últimos materiales.

La isoterma de adsorción del carbón activo (Figura 3. 15) se ajusta al tipo I de las cinco isotermas definidas por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) (Brunauer *et al.*, 1940) ampliadas a seis en 1985 por la IUPAC mostradas en la Figura 3. 4 (Sing *et al.*, 1985).

La isoterma de tipo I mostrada por el carbón activo es una isoterma característica de los sólidos microporosos con superficies externas relativamente altas. En materiales que presentan la isoterma tipo I, el factor limitante de la adsorción es la accesibilidad al volumen de microporos en lugar del área superficial externa (Gregg y Sing, 1997, Bansal y Goyal, 2005).

Este tipo de isoterma presenta una primera parte inicial cóncava de elevada pendiente. Esta sección (la primera parte de la isoterma) de la curva se corresponde con el llenado de los microporos, ya que poseen una alta energía de adsorción y por ello adsorben N₂ a bajas presiones relativas. Tras el llenado de los microporos hay una rápida estabilización de la cantidad de gas adsorbido (zona de la isoterma con menos pendiente), en torno a 0,3 p/p^0 , apareciendo una asíntota pseudohorizontal de saturación. Finalmente, adopta un ángulo de casi 90° con respecto al eje vertical. Este comportamiento es típico de un material muy puro, sin apenas mesoporos que den lugar a procesos de adsorción en multicapa o de capilaridad. Tradicionalmente, este tipo de isotermas se ha asociado al carbón vegetal, siendo uno de los precursores del carbón activo (Sing *et al.*, 1985, Gregg y Sing, 1997).

De acuerdo a la clasificación de la Figura 3. 4, las isotermas de la clinoptilolita y la palygorskita son una combinación de las isotermas tipos II y IV (Figura 3. 15). Tanto la clinoptilolita como la palygorskita presentan una zona central de la isoterma de pendiente ascendiente relacionada con la adsorción multicapa, característica típicas de las isotermas de tipo IV. Finalmente, y a p/p_0 cercanas a 1, no se alcanza la saturación de la cantidad de gas adsorbido, sino que sigue aumentando, tratándose de un proceso típico en las isotermas de tipo II. Otra propiedad característica de las isotermas de tipo IV es el lazo de histéresis, ausente en las isotermas de tipo II. Se trata por tanto de materiales que presentan tanto macroporos (isoterma tipo II) como mesoporos (isoterma tipo IV). Resultados similares fueron encontrados por Altin *et al.* en 1999 para otro filosilicato (montmorillonita).

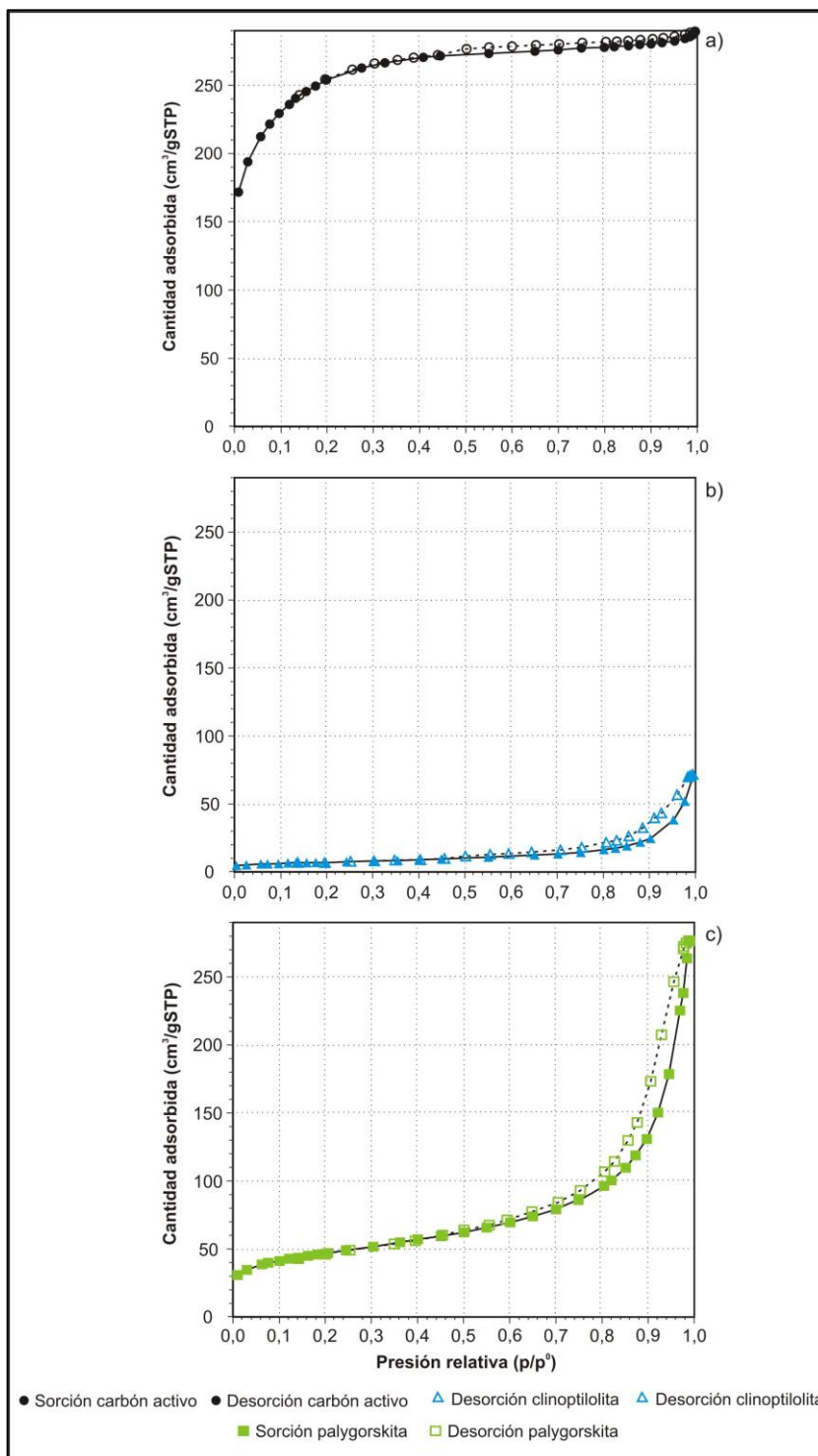


Figura 3. 15. Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K del carbón activo, la zeolita y la palygorskita.

En ninguno de los dos materiales se observa una parte inicial cóncava de elevada pendiente, por lo que la formación de la monocapa debe ser prácticamente instantánea a bajas presiones relativas. La adsorción monocapa debe estar restringida a una pequeña capa en las paredes de los poros y donde tiene lugar procesos de adsorción monocapa y multicapa.

Comparando la isoterma de tipo I del carbón activo con las obtenidas para la palygorskita y la clinoptilolita, en el primer caso debe tenerse en cuenta que la adsorción no aumenta continuamente, sino que alcanza un valor límite, el cual viene definido por la estabilización de la curva. De acuerdo a teorías clásicas de adsorción, este límite existe debido a que los poros son tan estrechos que no pueden adsorber o acumular más de una monocapa de moléculas, por lo tanto la estabilización de la curva se corresponde con el término de la formación de la monocapa (Gregg y Sing, 1997).

Otro fenómeno determinante del comportamiento de los materiales es la presencia o ausencia de histéresis y el tipo de la misma. Los tres materiales estudiados presentan histéresis en mayor o menor medida. En la Figura 3. 15 se pueden diferenciar dos tipos fundamentales de bucles: por un lado el del carbón activo y por otro el presentado por la palygorskita y la zeolita. Es común a todos los casos que la cantidad de gas adsorbida a una presión relativa dada sea mayor en la rama de desorción que en la de adsorción.

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Sing *et al.*, 1985) (Figura 3. 5), el bucle del carbón activo se corresponde con el tipo H4, mientras que el de la clinoptilolita y la palygorskita es de tipo H3. El carbón activo presenta las ramas de adsorción y desorción prácticamente horizontales y paralelas en el rango de p/p^0 0,45 - 1,0 (bucle H4) mientras que los dos materiales silicatados presentan las curvas de adsorción-desorción casi verticales en un rango de presiones similar al caso anterior (0,46 – 1 tanto para la palygorskita como para la zeolita) (bucle H3).

El cierre del lazo de histéresis en todos los casos se produce en el rango 0,4 – 0,5 p/p_0 . Este cierre se relaciona con la tensión superficial del N₂ líquido ya que se asume que a 77 K y a 0,4 p/p^0 se alcanza la presión crítica en la cual el N₂ se condensa en los poros y adquiere las propiedades y el comportamiento de un líquido (Gregg y Sing, 1997). Este mismo punto de intersección entre las isotermas de adsorción y desorción, es considerado como el fin del recubrimiento monocapa y el comienzo de la adsorción multicapa.

Cabe resaltar que a bajas presiones relativas hay ausencia de histéresis en los tres casos estudiados. Esto implica que las moléculas de N₂ pueden entrar y salir de los poros de manera reversible, ya que el cuello de los mismos es lo suficientemente grande como para que las moléculas de N₂ no sean retenidas irreversiblemente en los mismos. También puede estar relacionado con la presencia de impurezas en las cavidades que impidan el paso del N₂.

Los dos tipos de bucle encontrados en este estudio (tipo H4 del carbón activo y H3 de la clinoptilolita y de la palygorskita) se relacionan generalmente con presencia de microporos de tipo reticulado en el carbón activo y con partículas laminares para el caso de los silicatos (Sing *et al.*, 1985; Gregg y Sing, 1997; Armbruster y Gunter, 2001; Lowell *et al.*, 2004). Resultados similares para clinoptilolitas fueron encontrados por Hernández *et al.* (2000a, 2000b) y Korkuna *et al.* (2006), en éste último trabajo también para mordeditas naturales y modificadas con paladio.

Tal y como se muestra en la Figura 3. 16, en el caso ideal de un poro con paredes planas y paralelas, el ciclo de histéresis adopta una forma extrema. El radio de curvatura de un plano es infinito (paso A de la Figura 3. 16), por lo que de acuerdo a la ecuación de Kelvin (Ec. 3. 1) la condensación capilar se produce cuando la presión alcanza el valor de la presión de saturación.

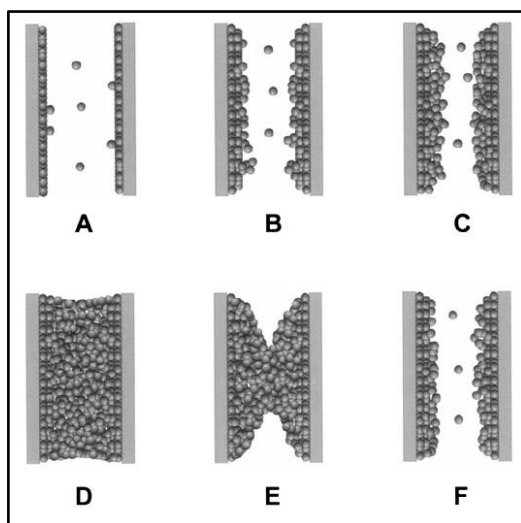


Figura 3. 16. Representación esquemática de la adsorción multicapa, del fenómeno de condensación y del proceso de evaporación. Tomado de Lowell *et al.* (2004).

Como se muestra en la Figura 3. 16 (A, B y C) y en la Figura 3. 17, alrededor de los planos se adsorbe una capa de moléculas de espesor t_m (Å). La condensación capilar en este caso se produce cuando la capa adsorbida tiene un espesor de $t = d_p/2$, siendo d_p el diámetro del poro (Å) (transición de C a D en la Figura 3. 16). En dicho momento, las capas adsorbidas a cada uno de los planos se juntan y el poro se llena completamente (D).

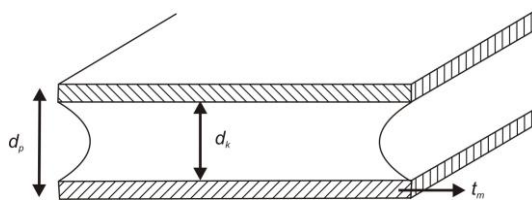


Figura 3. 17. Esquema de un poro reticulado de planos paralelos (Gregg y Sing, 1997).

Sin embargo, en el proceso de desorción (evaporación) el menisco tiene una forma cilíndrica y la evaporación se produce a una presión que viene definida por la Ec. 3. 10. Es decir, la evaporación se produce a través de la formación de un menisco en retroceso (paso E de la Figura 3. 16) y a una presión, que es menor que la presión de condensación de poro.

$$\left(\frac{p}{p_0}\right) = e^{-C/d_K}$$

Ec. 3. 10. Ecuación para el cálculo de la presión de evaporación en un poro reticulado.

Donde d_K es el diámetro interno del núcleo del poro (Å) y C_K viene definido por la Ec. 3. 11.

$$C_K = \frac{\gamma V_s}{RT}$$

Ec. 3. 11. Ecuación de cálculo del parámetro C.

donde γ es la tensión superficial del líquido adsorbido (m·N/m); V_s es el volumen molar del nitrógeno líquido adsorbido (cm³/mol); R es la constante de los gases ideales (8,31 J/K·mol); y T la temperatura (K).

Por lo tanto lo que ocurre en este caso es un proceso de formación de multicapas en el proceso de adsorción y un fenómeno de evaporación capilar en la desorción (Gregg y Sing, 1997; Lowell *et al.*, 2004).

El lazo de histéresis en el carbón activo también puede estar relacionado con la presencia de algunos poros con cuello de botella, tal y como apuntaban en su trabajo Wu *et al.* (2005). Este fenómeno fue explicado por Ruthven (1984) y también se basa en la ecuación de Kelvin (Ec. 3. 1). Bajo esta teoría de los poros con cuello de botella existen dos supuestos dependiendo de la relación entre el radio del cuello del poro (r_g) y del interior del poro (r_p) (ambos en Å) (Figura 3. 18a).

- Si $r_p/r_g > 2$, la condensación capilar comenzará por la zona de menor diámetro (cuello del poro). El poro queda temporalmente taponado. Cuando aumente la presión, el tapón es empujado hacia el interior del poro, momento en el que se igualan las presiones y se condensa el líquido tanto en el cuello del poro como en el interior del mismo.
- Si $r_p/r_g < 2$, la condensación capilar comenzará en la base del poro y llenará completamente el poro a una presión relativa correspondiente a r_p .

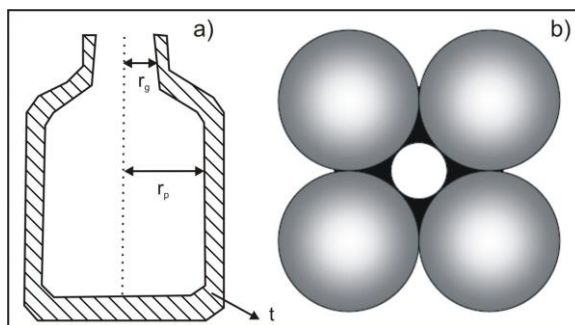


Figura 3. 18. a) Poro con cuello de botella; b) aglomerado de partículas esféricas dando lugar al espacio poroso (adaptado de Gregg y Sing, 1997).

Sin embargo, en el proceso de desorción de ambos supuestos la evaporación no comienza hasta que la presión no alcance el valor correspondiente a r_g , momento en el cual se produce el vaciado del poro obteniéndose así el fenómeno de histéresis.

El lazo de histéresis H3 no sólo ha sido relacionado con poros reticulares, sino también con materiales porosos formados por agregados (Figura 3. 18b) (Sing *et al.*, 1985; Soboleva *et al.*, 2010). En este caso la condensación empieza por la capa adsorbida a los intersticios existentes entre las partículas. A medida que la presión relativa aumenta, se produce un avance de la zona condensada hacia el interior hasta que el espacio interagregado se llene completamente. Pero durante el proceso de desorción, el sistema presenta el mismo comportamiento que en los poros con cuello de botella. Esta teoría parece tener validez en los materiales estudiados ya que de las imágenes ESEM de la zeolita y la palygorskita se concluye que ambos materiales están formados por agregados de partículas (Figura 3. 11 y Figura 3. 13).

El ciclo de histéresis está estrechamente relacionado con la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos. En la Figura 3. 19 se muestra la distribución del tamaño de poro (PSD – *Pore Size Distribution*) de acuerdo al método de BJH. El diámetro medio del tamaño de poro del carbón activo (2,12 nm), el de la clinoptilolita 17,39 nm y el de la palygorskita 12,77 nm. La PSD del carbón activo (Figura 3. 19a) muestra que sus poros tienen mayoritariamente un diámetro inferior a 2 nm, clasificándose como microporos, de acuerdo a la clasificación propuesta por Dubinin en 1960, adoptada posteriormente por la IUPAC (IUPAC, 1972). Se corroboran así los resultados obtenidos de las isothermas de adsorción de N_2 . En cuanto a los poros que se encuentran en el rango de la mesoporosidad, de acuerdo al análisis de BJH, el tamaño de poro medio es 2,12 nm, pudiendo tratarse de la cola de la distribución de los microporos.

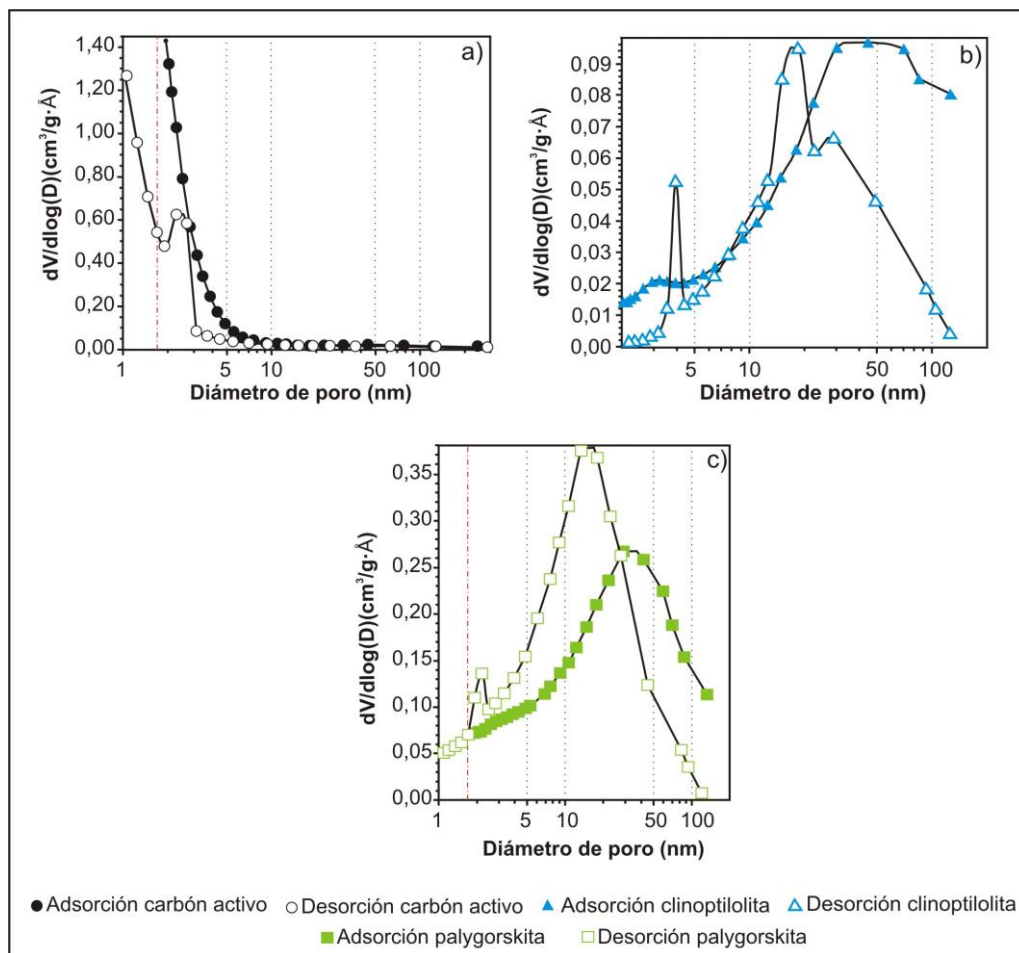


Figura 3. 19. Distribución del tamaño de poro de acuerdo al modelo BJH. Se presentan las ramas de adsorción y desorción: a) carbón activo; b) zeolita; c) palygorskita.

Cuando se observan en las isothermas los efectos provocados por la estructura de los poros (fenómenos de histéresis) es preferible trabajar en las gráficas de PSD con las ramas de adsorción, ya que no se ven afectadas por los fenómenos de condensación y evaporación capilar, y así se evitan las interpretaciones bimodales de los diámetros de poros. Es por ello que aunque se muestran ambas ramas en este trabajo, se ha preferido trabajar con los resultados ofrecidos por la isoterma de adsorción.

En el caso de la zeolita la contribución de los microporos al PSD es baja (Figura 3. 19b), ya que su propia estructura no favorece la formación de microporos. Además puede ocurrir que parte de los escasos microporos existentes contengan ciertos iones retenidos, tales como el Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , así como impurezas de otros minerales que impiden la difusión de las moléculas de nitrógeno a lo largo de los mismos.

La palygorskita (Figura 3. 19c) también presenta poros de tamaño meso y macro (mayores a 2 nm y 50 nm respectivamente) con una distribución de tamaños de poros más restringida que en el caso de la zeolita, centrada en torno a 30 nm. El volumen de poros de la palygorskita es mayor que en el caso de la zeolita (máximos de 0,25 y 0,09 cm³/g.Å respectivamente).

En la rama de desorción de los tres materiales se observa un máximo relativo de diámetro de poro en torno a 2 nm. Este máximo relativo está relacionado con la transición de fase del nitrógeno adsorbido, que pasa de una fase desordenada “fluida” a una fase más ordenada “cristalina”, sin que en realidad ese cambio guarde relación con tamaños de poros de 2 nm (Gregg y Sing, 1997; Groen *et al.*, 2003; Groen y Pérez-Ramírez, 2004).

4.8. Superficie específica

Los resultados del análisis BET se muestran en la Figura 3. 20 y en la Tabla 3. 7. De los materiales estudiados, el que presenta la mayor superficie específica es el carbón activo, con un valor de 977,48 m²/g según el método BET. El valor del área específica de los carbones activos comerciales se sitúa normalmente en el rango de 800 – 1.200 m²/g encontrándose el valor de la superficie BET muy estrechamente relacionado con la materia prima empleada y con la temperatura de activación (Ruthven, 1984; Chun *et al.*, 2004).

Aun tratándose de un valor de área superficial muy alto, podría verse aumentando si el carbón activo fuera sometido a algún tipo de tratamiento que elimine las partículas metálicas y silicatadas existentes que bloquean el acceso del nitrógeno a los poros tal y como se ha observado en la imágenes ESEM (Figura 3. 9).

Tanto la palygorskita como la clinoptilolita se caracterizan por valores bajos de área superficial (27,27 m²/g y 150,63 m²/g respectivamente) cuando son comparados con la del carbón activo (Tabla 3. 7). Sin embargo, los valores de la clinoptilolita son del mismo orden de magnitud que los resultados obtenidos por otros autores para clinoptilolitas naturales, cuyos valores se encuentran en el rango 11-16 m²/g (Bouwer, 1999; Hernández *et al.*, 2000a y b; Korkuna *et al.*, 2006).

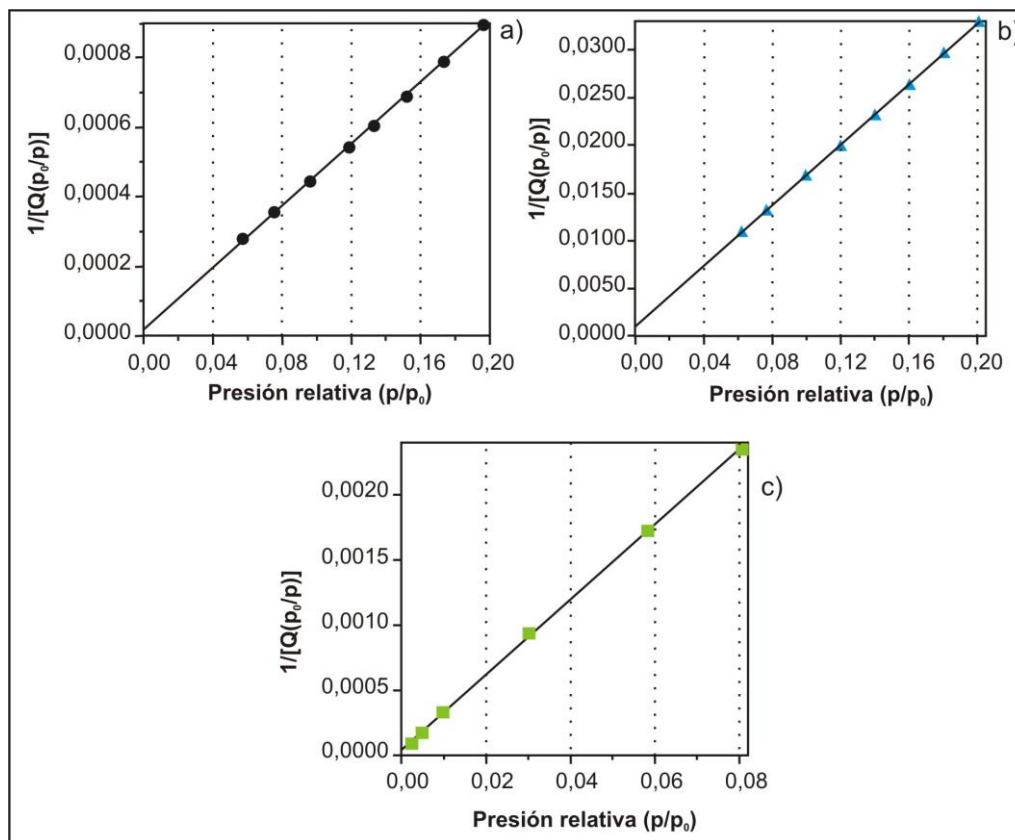


Figura 3. 20. Gráficas BET. a) carbón activo; b) zeolita; c) palygorskita.

Tabla 3. 7. Área superficial calculada por el método BET y parámetros de adsorción de N₂.

Material	Área superficial BET (m ² /g)	Constante BET (C)	R ² gráfica BET (rango p/p ⁰)
Carbón Activo	977,48 ± 7,54	241,80	0,9998 (0,05-0,20)
Zeolita	27,27 ± 0,07	174,25	0,9999 (0,06-0,20)
Palygorskita	150,63 ± 1,05	714,22	0,9999 (0,0024-0,08)

El valor del área superficial BET de la palygorskita es de los más altos dentro del grupo de minerales de la arcilla debido tanto a su morfología acicular como a la presencia de microporos y canales en su estructura cristalina. El valor aquí presentado (150,63 m²/g) es muy similar, y en algunos casos igual, a los valores encontrados en la bibliografía (125 – 170 m²/g) (Haden, 1963; Galán *et al.*, 1994; Galan, 1996; Singer, 2002).

En la Tabla 3. 7 se puede observar como el valor de la constante BET (C) tiene un valor elevado en el caso tanto del carbón activo (241,80) como de la palygorskita (714,22). Valores elevados de C se relacionan con una atracción fuerte entre adsorbato y adsorbente así como con la presencia de microporos (Gregg y Sing, 1997).

4.9. Área superficial externa y microporosidad

Los resultados de la superficie específica total y de la microporosidad obtenidos del método del *t-diagrama* se muestran en la Tabla 3. 8.

Tabla 3. 8. Características texturales determinadas por el método del *t-diagrama*.

Material	S_{ext} (m²/g)	R² t- diagrama	S_{micro} (m²/g)	V (cm³/g)	V_{micro} (cm³/g)
Carbón Activo	609,49	0,9913	367,99	0,44	0,15
Clinoptilolita	22,63	0,9999	4,64	0,08	0,01
Palygorskita	94,50	0,9998	56,13	0,28	0,024

El área de los microporos del carbón activo constituye el 37,6% del área superficial BET (977,48 m²/g, Tabla 3. 7), el de la palygorskita el 37,26% (respecto a los 150,63 m²/g, Tabla 3. 7) y el de la clinoptilolita el 17,02% (de los 27,27 m²/g, Tabla 3. 7). Similares relaciones se obtienen al comparar el volumen de poros con el de microporos: en el carbón activo constituyen el 34,09%, en la palygorskita el 8,6% y en la zeolita el 12,5%. El tipo de activación al que haya sido sometida la materia prima desempeña un papel fundamental en la relación volumen (o área de microporos) / volumen (o área total del carbón activo). En activaciones realizadas con KOH se han logrado relaciones superiores al 90% (Wu *et al.*, 2005).

Los microporos del carbón activo son los que mayor contribución tienen en el valor de su área específica, y gran parte de los procesos de sorción tendrán lugar en dichos poros. Por el contrario, la contribución de los mesoporos al valor del área superficial es baja. Sin embargo estos poros desarrollan un papel fundamental ya que sirven de vías de paso para el transporte de las moléculas desde el exterior hacia los microporos (Groen y Pérez-Ramírez, 2004). Finalmente, en relación a los macroporos, estos deben ser pocos, pero debido a su gran tamaño (> 50 nm), su contribución al volumen total de poros puede ser significativa. Además los macroporos tienen un papel fundamental en la capacidad de retención de líquidos del carbón activo (Dubinin, 1967; Bansal y Goyal, 2005; Rodríguez-Reinoso, 2008).

El valor del área específica obtenido para la clinoptilolita por el método BET y por el método del *t-diagrama* es muy similar: 27,27 m²/g y 22,63 m²/g respectivamente (Tabla 3. 7 y Tabla 3. 8). Se trata de unos valores muy bajos, y puede deberse a la presencia de cationes como el Na⁺, K⁺, Ca²⁺ o Mg²⁺ en los canales de la zeolita que impiden el paso de las moléculas de N₂. Además, como indican los análisis de DRX, la zeolita contiene impurezas de otros minerales como los óxidos de hierro y titanio, algunas arcillas y cuarzo (Figura 3. 8b). El volumen tan reducido de microporos obtenido del *t-diagrama* (0,01 cm³/g) puede estar relacionado con la mencionada falta de accesibilidad del nitrógeno a los poros. La ocurrencia de tales fenómenos de oclusión ya ha sido identificada por Hernández *et al.* (2000b), quienes comprobaron que el bajo volumen de microporos detectado estaba relacionado con la presencia de impurezas, ya que el volumen de microporos aumentaba tras un tratamiento de las muestras con ácido.

Los valores de área específica, el volumen superficial y el volumen de microporos de la palygorskita son muy superiores al de la clinoptilolita, a pesar de que ambos son silicatos. Esto se debe a que en la estructura de la palygorskita hay una red de canales, los cuales determinan mayores valores de área y volumen superficial así como del volumen de microporos (Haden, 1963; Galan, 1996).

En la Figura 3. 21 se muestran los resultados gráficos de los *t-diagramas*. Como se indicó en el apartado de metodología, la pendiente de la recta se relaciona con el S_{ext} .

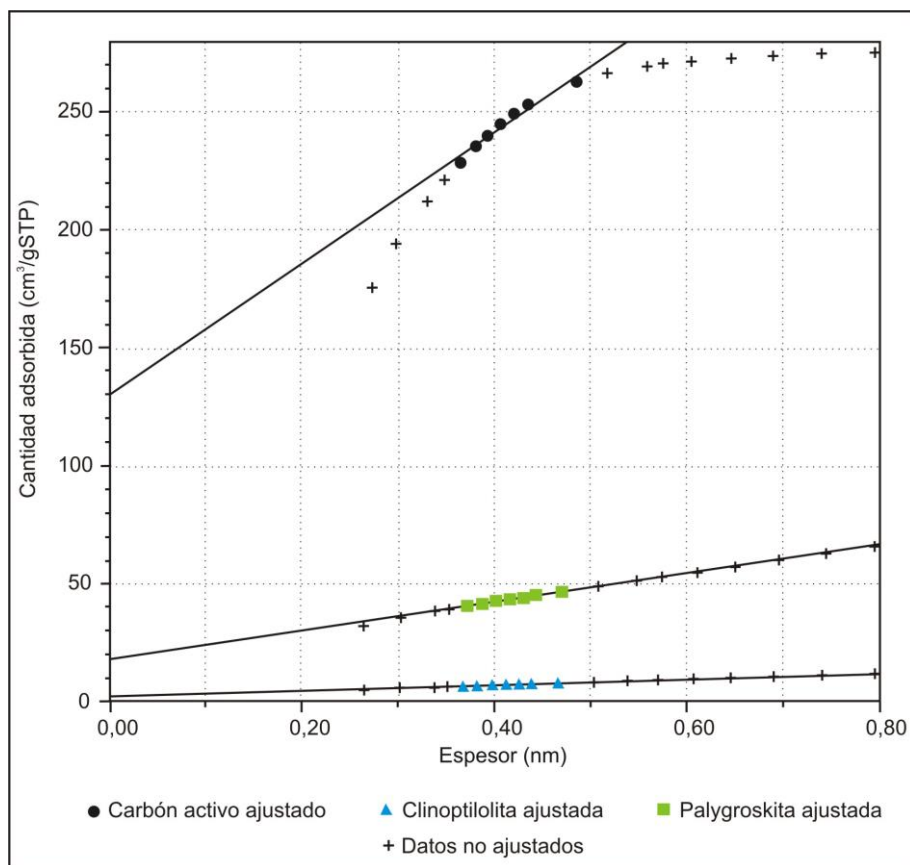


Figura 3. 21. *t*-diagrama del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita.

Como ocurría con el área BET, el material que más superficie específica total presenta es el carbón activo, seguido de la palygorskita y en último lugar de la clinoptilolita. A partir de la interpretación gráfica de estos *t*-diagramas y de la intersección de las rectas con el eje de abscisas se puede corroborar la elevada cantidad de microporos en el carbón activo y la limitada presencia de los mismos en la clinoptilolita y la palygorskita.

El *t*-diagrama del carbón activo se corresponde con aquel mostrado por los materiales microporosos, corroborándose una vez más los resultados de los ensayos de adsorción, en los cuales se obtuvo una isoterma de tipo I, que es la mostrada por este tipo de materiales. El carbón activo muestra en las altas presiones relativas una desviación respecto a la recta estándar relacionada con la presencia conjunta de micro y mesoporos (Gregg y Sing, 1997; Lowell *et al.*, 2004).

Por su parte, la zeolita y la palygorskita muestran un comportamiento muy similar y de carácter lineal. Se observa que a bajas presiones relativas hay una mayor adsorción de gas que en los

sólidos no porosos, donde la línea pasa por el origen de ordenadas. Esta mayor adsorción se debe a que la entalpía de adsorción en los microporos se ve fuertemente reforzada por la superposición de las fuerzas de adsorción de las paredes opuestas del poro. Además, puesto que la *t-curva* intercepta el eje de ordenadas en su parte positiva, se concluye que ambos materiales presentan microporos (Gregg y Sing, 1997; Lowell *et al.*, 2004).

4.10. Conductividad hidráulica (*K*)

Los materiales reactivos en el lecho permeable reactivo deben presentar un valor de *K* tal que permita el flujo adecuado de agua y el buen funcionamiento de la misma durante largos periodos de tiempo. Además, a la hora de determinar la colocación de los materiales en el lecho permeable reactivo deben seguir un orden que dificulte el estancamiento o desbordamiento del agua en unos niveles y la sequedad en otros. La conductividad también es un dato a tener en cuenta a la hora de establecer el flujo a aplicar en los ensayos de adsorción en columna. Los resultados de *K* obtenidos para los tres materiales estudiados, al cabo de una semana de ensayo se muestran en la Tabla 3. 9.

Tabla 3. 9. Conductividad hidráulica (*K*) de los materiales reactivos.

Material	<i>K</i> (cm/s)
Carbón Activo	0,0147
Zeolita	0,0014
Palygorskita	0,0081

El material que presenta un valor más elevado de *K* es el carbón activo (0,0147 cm/s) seguido de la palygorskita (0,0081 cm/s). El valor más bajo se ha encontrado en la clinoptilolita (0,0014 cm/s).

Cabe resaltar que estudios de mayor duración (varios meses) (Oweis y Khera, 1990; Man Lai, 2005), han demostrado que la conductividad hidráulica de los materiales tiende a variar cuando sobre ellos se aplica un agua con carga de contaminantes (ya sean aguas de drenaje de minas o aguas residuales). En ocasiones, la conductividad hidráulica aumenta debido a modificaciones en la estructura mineral de los materiales a pH alejados de la neutralidad o a la disolución de minerales secundarios presentes en los lechos reactivos (Mohamed y Antia, 1998). También se puede producir un aumento de la conductividad por una reducción del proceso de expansión de las arcillas cuando las aguas tienen mayor fuerza iónica (Oweis y Khera, 1990; Man Lai, 2005). Pero también puede darse el efecto contrario: una reducción del valor de *K* como consecuencia

de los fenómenos de floculación y colmatación de los materiales (Oweis y Khera, 1990). Por todo ello, es recomendable hacer un estudio más prolongado en la planta piloto.

5. CONCLUSIONES

Los resultados de los análisis de caracterización demuestran que el carbón activo es un material con unas propiedades químicas, físico-químicas y físicas, muy diferentes a la clinoptilolita y la palygorskita, en términos de composición química, porosidad y superficie específica, pH_{pzc} , estructura, morfología, etc. Pero también cabe resaltar las importantes diferencias encontradas entre los dos silicatos estudiados: la palygorskita presenta una mayor superficie específica y porosidad, mientras que por su parte, la clinoptilolita tiene una mayor CIC y un mayor porcentaje de amorfos.

De los resultados obtenidos, se pueden inferir las siguientes características a cada material:

- Carbón activo: Tiene capacidad de sorción de moléculas orgánicas tanto polares como apolares, si bien tiene más afinidad por las moléculas apolares. Además teniendo en cuenta su pH_{pzc} , se espera una mayor afinidad por contaminantes cargados negativamente y por contaminantes orgánicos ácidos cuyo pK_a sea mayor que el pH de la fase acuosa. Aunque el carbón activo no destaca por su propiedades para adsorber contaminantes inorgánicos, su carácter anfótero y su elevada superficie específica pueden posibilitar la sorción de este grupo de compuestos.
- Clinoptilolita: Si bien los tres materiales son potenciales adsorbentes de NH_4^+ , es la clinoptilolita la que tiene un mayor potencial ya que su valor de CIC es el más alto de los tres. En el caso de que se aplicara a la sorción de metales, cabría esperar una gran eliminación de los contaminantes metálicos presentes en el agua por este material. En relación al resto de contaminantes inorgánicos (en este trabajo, el interés se centra en la sorción de PO_4^{3-}), su sorción está determinada por la presencia de oxi-hidróxidos de Fe, Al y Si. Se puede concluir también que tiene mayor afinidad por contaminantes orgánicos hidrofílicos frente a los hidrofóbicos, propiedad determinada por su elevada relación Si/Al. A los valores de pH de las aguas depuradas de Carrión de los Céspedes para las que se utilizará el lecho permeable reactivo, este material adsorberá más favorablemente contaminantes cargados positivamente, debido tanto a su CIC como a la relación $pH_{pzc} - pH$ de las aguas depuradas de Carrión), y también tendrá mayor afinidad por contaminantes orgánicos de comportamiento básico cuyo pK_a sea mayor que el pH de la fase acuosa.

- Palygorskita: Respecto a los contaminantes inorgánicos, y al igual que en el caso de la clinoptilolita, se producirá sorción de cationes como el NH_4^+ (aunque en menor medida que en el caso anterior debido a su menor CIC) y formación de complejos de superficie en la sorción de aniones, pero también en menor medida que en el caso de la clinoptilolita por ser menor el número de amorfos incluidos en este material respecto al anterior. A raíz del estudio del pH_{pzc} , se espera una eliminación simultánea de contaminantes cargados positiva y negativamente si bien la eliminación de ninguno de los dos grupos de compuestos será máxima, ya que al pH de estudio, la superficie de este material tiene una carga neta neutra. Respecto a los contaminantes orgánicos, cabe esperar la sorción de bases ionizadas.

Por otro lado, tanto las imágenes ESEM como los análisis de DRX demuestran la presencia de impurezas en los tres materiales. En algunos casos, estas impurezas pueden encontrarse bloqueando el paso a los poros, disminuyendo así la capacidad adsorbente de los mismos. Esta capacidad se podría ver mejorada si fueran sometidos a algún tratamiento previo de limpieza (p.e. baño en ultrasonidos, adición de ácidos, etc.).

En base a todo lo expuesto, cabe esperar afinidades desiguales de cada material por los diferentes contaminantes, poniendo de manifiesto la idoneidad de usar en las actividades de regeneración de aguas depuradas y recarga de acuíferos un lecho permeable reactivo compuesto por varios materiales. De esta manera se conseguirá una efectividad sinérgica y con ella, la eliminación de un mayor número de contaminantes posibles.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E. (2003) Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Res.* **37**(7), 1619–1627.
- Alfarra, A., Frackowiak, E., Béguin, F. (2004) The HSAB concept as a means to interpret the adsorption of metal ions onto activated carbons. *Appl. Surf. Sci.* **228**(1-4), 84–92.
- Altin, O., Özbelge, H. Ö., Dogu, T. (1999) Effect of pH in an Aqueous Medium on the Surface Area, Pore Size Distribution, Density, and Porosity of Montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* **217**(1), 19–27.
- Anderson, M. A. (2000) Removal of MTBE and Other Organic Contaminants from Water by Sorption to High Silica Zeolites. *Environ. Sci. Technol.* American Chemical Society **34**(4), 725–727.
- Armbruster, T., Gunter, M. E. (2001) Crystal structures of natural zeolites. In: *Natural zeolites: occurrence, properties, applications.* , Eds. Bish, Ming. Texas (EE.UU): Mineralogical Society of America, Geochemical Society, 1–68.
- Baerlocher, C., McCusker, L. B. (2014) Database of Zeolite Structures. *IZA-SC*.
- Bansal, R. C., Goyal, M. (2005) *Activated carbon adsorption*. Boca Raton (EE.UU): Taylor, Francis. 472 p.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P. (1951) The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **73**(1), 373–380.
- Biniak, S., Szymański, G., Siedlewski, J., Świątkowski, A. (1997) The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon N. Y.* **35**(12), 1799–1810.
- Bish, D. L., Boak, J. M. (2001) Clinoptilolite-Heulandite Nomenclature. In: *Natural zeolites: occurrence, properties, applications.* , Eds. Bish, Ming. Texas (EE.UU): Mineralogical Society of America & Geochemical Society, 207–216.
- Boehm, H. P. (1966) Chemical identification of surface groups. *Adv. Catal.* **16**, 179–275.
- Boehm, H. P. (2002) Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon N. Y.* **40**(2), 145–149.
- Boettinger, J. L., Ming, D. W. (2002) Zeolites. In: *Soil Mineralogy with Environmental Applications* , Eds. Dixon, Schulze. Madison (USA): Soil Sciences Society of America, Book Serie., 585–610.
- Bouwer, H. (1999) Artificial recharge of groundwater systems design and management. In: *Hydraulic Design Handbook* , Ed. Mays. New York (EE.UU): McGraw Hill, 24.1–24.44.
- Breck, D. W. (1974) Zeolite Molecular Sieves. New York (EE.UU): Wiley. 771 p.
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., Teller, E. (1940) On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society **62**(7), 1723–1732.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319.
- Cantrell, K. J., Kaplan, D. I., Wietsma, T. W. (1995) Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater. *J. Hazard. Mater.* **42**(2), 201–212.
- Caputo, D., Pepe, F. (2007) Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review. *Microporous Mesoporous Mater.* **105**(3), 222–231.
- Çelik, M. S., Özdemir, B., Turan, M., Koyuncu, I., Atesok, G., Sarikaya, H. Z. (2001) Removal of ammonia by natural clay minerals using fixed and fluidised bed column reactors. *Water* **1**(1), 81–88.
- Chun, Y., Sheng, G., Chiou, C. T., Xing, B. (2004) Compositions and Sorptive Properties of Crop Residue-Derived Chars. *Environ. Sci. Technol.* **38**(17), 4649–4655.
- Couillard, D. (1994) The use of peat in wastewater treatment. *Water Res.* **28**(6), 1261–1274.
- Darcy, H. (1856) *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*. Paris (Francia): Dalmont. 647 p.
- de Boer, J. H., Heuvel, A. van den, Linsen, B. G. (1964) Studies on pore systems in catalysts IV. The two causes of reversible hysteresis. *J. Catal.* **3**(3), 268–273.
- di Natale, F., di Natale, M., Greco, R., Lancia, A., Laudante, C., Musmarra, D. (2008) Groundwater protection from cadmium contamination by permeable reactive barriers. *J. Hazard. Mater.* **160**(2–3), 428–434.
- Dixon, J. B., Schulze, D. G. (2002) *Soil mineralogy with environmental applications*. (Dixon & Schulze, Eds.). Madison (USA): Soil Science Society of America.

- Dixon, J. B., Weed, S. B. (1989) *Minerals in Soil Environments*. Madison (USA): Soil Science Society of America. 2nd ed. 89 p.
- Dragoi, B., Rakic, V., Dumitriu, E., Auroux, A. (2010) Adsorption of organic pollutants over microporous solids investigated by microcalorimetry techniques. *J. Therm. Anal. Calorim.* Akadémiai Kiadó, co-published with Springer Science+Business Media B.V., Formerly Kluwer Academic Publishers B.V. **99**(3), 733–740.
- Dubinín, M. M. (1960) The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chem. Rev.* **60**(2), 235–241.
- Dubinín, M. M. (1967) Adsorption in micropores. *J. Colloid Interface Sci.* **23**(4), 487–499.
- Duchaufour, P. (1978) *Manual de edafología*. Barcelona (España): Toray-Masson. 476 p.
- Farkas, A., Rozic, M., Barbaric-Mikocevic, Z. (2005) Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. *J. Hazard. Mater.* **117**(1), 25–33.
- Fiol, N., Villaescusa, I. (2009) Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environ. Chem. Lett.* **7**, 79–84.
- Flanigen, E. M. (1980) Molecular sieve zeolite technology - the first twenty-five years. *Pure Appl. Chem.* **52**(9), 2191–2211.
- Galan, E. (1996) Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Miner.* **31**, 443–453.
- Galán, E., Mesa, J., Sánchez, C. (1994) Properties and applications of palygorskite clays from Ciudad Real, Central Spain. *Appl. Clay Sci.* **9**(4), 293–302.
- Gillham, R. W., Vogan, J., Gui, L., Duchene, M., Son, J. (2010) Iron Barrier Walls for Chlorinated Solvent Remediation. In: *In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes SE - 16* SERDP/ESTCP Environmental Remediation Technology, Eds. Stroo & Ward. Springer New York, 537–571.
- Goertzen, S. L., Thériault, K. D., Oickle, A. M., Tarasuk, A. C., Andreas, H. A. (2010) Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon N. Y.* **48**(4), 1252–1261.
- Gregg, S. J., Sing, K. S. W. (1997) *Adsorption, surface area and porosity*. San Diego (USA): Academic Press, 4th ed. 303 p.
- Groen, J. C., Peffer, L. A. A., Pérez-Ramírez, J. (2003) Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous Mesoporous Mater.* **60**(1–3), 1–17.
- Groen, J. C., Pérez-Ramírez, J. (2004) Critical appraisal of mesopore characterization by adsorption analysis. *Appl. Catal. A Gen.* **268**(1–2), 121–125.
- Haden, W. L. (1963) Attapulgite: properties and uses. *10th Natl. Conf. Clays Clay Miner.* NRC-NAS, 284–290.
- Haden, W. L., Schwint, I. A. (1967) Attapulgite: its properties and applications. *Ind. Eng. Chem.* **59**(9), 58–69.
- Halim, A. A., Aziz, H. A., Johari, M. A. M., Ariffin, K. S. (2010) Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment. *Desalination* **262**, 31–35.
- Hardy, R., Tucker, M. (1988) X-Ray powder diffraction of sediments. In: *Techniques in sedimentology*, Ed. Tucker. Oxford (England): Blackwell Scientific Publications, 191–228.
- Harkins, W. D., Jura, G. (1944) Surfaces of Solids. XII. An Absolute Method for the Determination of the Area of a Finely Divided Crystalline Solid. *J. Am. Chem. Soc.* **66**(8), 1362–1366.
- Hedström, A. (2001) Ion exchange of ammonium in zeolite: a literature review. *J. Environ. Eng.* **127**(8), 673–681.
- Hedström, A., Rastas Amofah, L. (2008) Adsorption and desorption of ammonium by clinoptilolite adsorbent in municipal wastewater treatment systems. *J. Environ. Eng. Sci.* NRC Research Press **7**(1), 53–61.
- Hernández, M. A., Corona, L., Rojas, F. (2000) Adsorption characteristics of natural erionite, clinoptilolite and mordenite zeolites from Mexico. *Adsorption* **3**, 33–45.
- Hernández, M. A., Rojas, F., Lara, V. H. (2000) Nitrogen-sorption characterization of the microporous structure of clinoptilolite-type zeolites. *J. Porous Mater.* **7**, 443–454.
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., Ventura, F. (2011) Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Res.* **45**(3), 1432–1442.

- Hulshof, A. H. M., Blowes, D. W., Gould, W. D. (2006) Evaluation of in situ layers for treatment of acid mine drainage: A field comparison. *Water Res.* **40**(9), 1816–1826.
- Hussain, S., Aziz, H. A., Isa, M. H., Adlan, M. N., Asaari, F. A. H. (2007) Physico-chemical method for ammonia removal from synthetic wastewater using limestone and GAC in batch and column studies. *Bioresour. Technol.* **98**(4), 874–880.
- IUPAC. (1972) Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units - Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl. Chem.* **31**(4), 577–638.
- IZA (2013). Database of Zeolite Structures. <http://www.iza-online.org/>. Acceso: 10 de diciembre 2013.
- Jansen, R. J. J., van Bekkum, H. (1995) XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon. *Carbon N. Y.* **33**(8), 1021–1027.
- Jorgensen, T. C., Weatherley, L. R. (2003) Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. *Water Res.* **37**(8), 1723–1728.
- Kallo, D. (2001) Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment. In: *Natural zeolites: occurrence, properties, applications.*, Eds. Bish, Ming. Texas (EE.UU): Mineralogical Society of America & Geochemical Society, 519–550.
- Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C. R., Perry, R. (1994) Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* John Wiley & Sons, Ltd. **59**(2), 121–126.
- Ketcha, J. M., Dina, D. J. D., Ngomo, H. M., Ndi, N. J. (2012) Preparation and Characterization of Activated Carbons Obtained from Maize Cobs by Zinc Chloride Activation **2**(4), 136–160.
- Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska-Zie J., ba, Vrublevs,ka, T., Gun'ko, V. M., Ryczkowski, J. (2006) Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Microporous Mesoporous Mater.* **87**(3), 243–254.
- Kuhlbusch, T. A. J. (1995) Method for Determining Black Carbon in Residues of Vegetation Fires. *Environ. Sci. Technol.* **29**(10), 2695–2702.
- Lambe, W. T. (1991) *Soil Testing for Engineers.* Wiley. 165 p.
- Li, L., Quinlivan, P. A., Knappe, D. R. U. (2002) Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon N. Y.* **40**(12), 2085–2100.
- Li, M., Zhu, X., Zhu, F., Ren, G., Cao, G., Song, L. (2011) Application of modified zeolite for ammonium removal from drinking water. *Desalination* **271**(1,Á3), 295–300.
- Lippens, B. C., de Boer, J. H. (1965) Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *J. Catal.* **4**(3), 319–323.
- Lopez-Ramon, M. V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F. (1999) On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon N. Y.* **37**(8), 1215–1221.
- Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., Thommes, M. (2004) *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density.* (S. Lowell, Ed.). Dordrecht (The Netherlands): Springer. 347 p.
- Man Lai, R. w. (2005) *The use of clinoptilolite as permeable reactive barrier substrate for acid rock drainage.* Thesis. University of British Columbia. 455 p.
- Mangun, C. L., Benak, K. R., Economy, J., Foster, K. L. (2001) Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia. *Carbon N. Y.* **39**(12), 1809–1820.
- Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. (2006) *Activated Carbon.* Elsevier Science & Technology. 536 p.
- Martínez-Hernández, V., Meffe, R., Herrera, S., Arranz, E., Bustamante, I. de. (2014) Sorption/desorption of non-hydrophobic and ionisable pharmaceutical and personal care products from reclaimed water onto/from a natural sediment. *Sci. Total Environ.* **472**(0), 273–281.
- Martucci, A., Pasti, L., Marchetti, N., Cavazzini, A., Dondi, F., Alberti, A. (2012) Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **148**(1), 174–183.
- McKay, G., Bino, M. J. (1990) Fixed bed adsorption for the removal of pollutants from water. *Environ. Pollut.* **66**(1), 33–53.

- McKeague, J. A., Day, J. H. (1966) Dithionite-and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* **46**, 13–22.
- McKeown, D. A., Post, J. E., Etz, E. S. (2002) Vibrational Analysis of Palygorskite and Sepiolite. *Clays Clay Miner.* **50**(5), 667–680.
- Mestre, A. S., Pires, J., Nogueira, J. M. F., Carvalho, A. P. (2007) Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon N. Y.* **45**(10), 1979–1988.
- Mohamed, A. M. O., Antia, H. E. (1998) *Geoenvironmental Engineering*. Amsterdam: Elsevier Science. 706 p.
- Mohan, D., Singh, K. P. (2002) Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste. *Water Res.* **36**(9), 2304–2318.
- Moreno-Castilla, C. (2004) Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon N. Y.* **42**(1), 83–94.
- Neupane, G., Donahoe, R. J. (2012) Attenuation of Trace Elements in Coal Fly Ash Leachates by Surfactant-Modified Zeolite. *J. Hazard. Mater.* **229-230**(30), 201-208.
- Oickle, A. M., Goertzen, S. L., Hopper, K. R., Abdalla, Y. O., Andreas, H. A. (2010) Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon N. Y.* **48**(12), 3313–3322.
- Órfão, J. J. M., Silva, A. I. M., Pereira, J. C. V., Barata, S. A., Fonseca, I. M., Faria, P. C. C., Pereira, M. F. R. (2006) Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons—Influence of pH. *J. Colloid Interface Sci.* **296**(2), 480–489.
- Oweis, I. S., Khera, R. P. (1990) *Geotechnology of waste management*. PWC civil engineering series. Boston (EE.UU): PWS Publishing. 472 p.
- Park, J. B., Lee, S. H., Lee, J. W., Lee, C. Y. (2002) Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite (01-29B). *J. Hazard. Mater.* **95**(1–2), 65–79.
- Poppe, L. J., Paskevich, V. F., Hathaway, J. C., Blackwood, D. S. (2002) A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction. U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041.
- Putra, E. K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., Ismadji, S. (2009) Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Res.* **43**(9), 2419–2430.
- Racic, V., Damjanovic, L., Rac, V., Stosic, D., Dondur, V., Auroux, A. (2010) The adsorption of nicotine from aqueous solutions on different zeolite structures. *Water Res.* **44**(6), 2047–2057.
- Racic, V., Rajic, N., Dakovic, A., Auroux, A. (2013) The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin. *Microporous Mesoporous Mater.* **166**, 185–194.
- Reed, B. E., Vaughan, R., Jiang, L. (2000) As(III), As(V), Hg, and Pb removal by Fe-oxide impregnated activated carbon. *J. Environ. Eng.* **126**(9), 869–873.
- Ringqvist, L., Holmgren, A., Öborn, I. (2002) Poorly humified peat as an adsorbent for metals in wastewater. *Water Res.* **36**(9), 2394–2404.
- Ritter, K., Odziemkowski, M. S., Gillham, R. W. (2002) An in situ study of the role of surface films on granular iron in the permeable iron wall technology. *J. Contam. Hydrol.* **55**(1–2), 87–111.
- Rodríguez-Reinoso, F. (2008) Production and Applications of Activated Carbons. In: *Handbook of Porous Solids*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1766–1827.
- Rossner, A., Snyder, S. A., Knappe, D. R. U. (2009) Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Res.* **43**(15), 3787–3796.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. (1999) Chapter 9 - Adsorption by Active Carbons. In: *Adsorption by Powders and Porous Solids*. London: Academic Press, 237–285.
- Ruthven, D. M. (1984) *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley, Sons. 464 p.
- Schaffer, M., Boxberger, N., Börnick, H., Licha, T., Worch, E. (2012) Sorption influenced transport of ionizable pharmaceuticals onto a natural sandy aquifer sediment at different pH. *Chemosphere* **87**(5), 513–520.
- Schwarz, J. A., Driscoll, C. T., Bhanot, A. K. (1984) The zero point of charge of silica—alumina oxide suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* **97**(1), 55–61.

- Schweinfurth, S. P. (2009) An introduction to coal quality. In: *The National Coal Resource Assessment Overview: Professional Paper 1625-F*, Eds. Pierce, Dennen. Virginia (EE.UU): U.S. Geological Survey, 16.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniowska, R. (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* **57**(4), 603–619.
- Singer, A. (2002) Palygorskite and Sepiolite. In: *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, Eds. Dixon, Schulze. Madison (USA): Soil Sciences Society of America, Book Serie., 555–583.
- Smith, K. M. (2011) *Characterization of activated carbon for taste and odour control. Thesis. Dep. Civ. Eng.* University of Toronto, Toronto. 136 p.
- Soboleva, T., Zhao, X., Malek, K., Xie, Z., Navessin, T., Holdcroft, S. (2010) On the Micro-, Meso-, and Macroporous Structures of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Catalyst Layers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**(2), 375–384.
- Sposito, G. (1998) On Points of Zero Charge. *Environ. Sci. Technol.* **32**(19), 2815–2819. 325 p.
- Sposito, G. (2008) *The chemistry of soils*. New York, USA: Oxford University Press, 2nd ed.
- Tangjuank, S., Insuk, N., Udeye, V., Tontrakoon, J. (2009) Chromium (III) sorption from aqueous solutions using activated carbon prepared from cashew nut shells. *Int. J. Phys. Sci.* **4**(8), 412–417.
- Trewin, N. (1988) Use of scanning electron microscope in sedimentology. In: *Techniques in sedimentology*, Ed. Tucker. Oxford (England): Blackwell Scientific Publications, 229–273.
- UNE 77305:1999. (1999) Calidad de suelo. Determinación del pH.
- UNE 77308:2001. (2001) Calidad de suelos. Determinación de la conductividad eléctrica específica.
- USDA. (1972) *Soil Conservation Science. Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples*. Washington, D.C. (USA): United States Department of Agriculture.
- Viraraghavan, T., de Maria Alfaro, F. (1998) Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite. *J. Hazard. Mater.* **57**, 59–70.
- Wang, S., Peng, Y. (2010) Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* **156**(1), 11–24.
- Wang, S., Wu, H. (2006) Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents. *J. Hazard. Mater.* **136**(3), 482–501.
- Weaver, C. E., Pollard, L. D. (1973) *The chemistry of clay minerals*. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company. 213 p.
- Wilkin, R. T., Acree, S. D., Beak, D. G., Ross, R. R., Lee, T. R., Paul, C. J. (2008) Field Application of a Permeable Reactive Barrier for Treatment of Arsenic in Ground Water. Washington, D.C. (USA). 65 p.
- Wu, F. C., Tseng, R. L., Juang, R. S. (2005) Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH. *J. Colloid Interface Sci.* **283**(1), 49–56.
- Yang, R. T. (2003) *Adsorbents: fundamentals and applications*. New Jersey (EE.UU): John Wiley & Sons. 65 p.
- Zhu, M. X., Ding, K. Y., Xu, S. H., Jiang, X. (2009) Adsorption of phosphate on hydroxyaluminum- and hydroxyiron-montmorillonite complexes. *J. Hazard. Mater.* **165**(1–3), 645–651.

Capítulo IV

ensayos *batch* de PO_4^{3-} , NH_4^+ y

COD

1. INTRODUCCIÓN

Como se ha expuesto en el *Capítulo I* cuando se planifican actividades de recarga artificial, las afecciones a las aguas subterráneas deben minimizarse al máximo, por lo que se hace imprescindible la retención o eliminación de los contaminantes que puedan hallarse en las aguas de recarga (Asano, 1985; Angelakis *et al.*, 1999; Casas *et al.*, 2012). Si las actividades de recarga artificial se van a realizar con aguas residuales depuradas, cobra especial importancia la eliminación de todos aquellos compuestos que puedan afectar a la calidad del agua del acuífero. Por ello, los factores y procesos relacionados con la contaminación potencial que pueda derivar de las actividades de recarga de acuíferos deben ser investigados con el objetivo de minimizar el impacto sobre las masas de agua subterráneas, receptoras de las aguas regeneradas.

La aplicación de los lechos permeables reactivos se basa fundamentalmente en la capacidad de esta tecnología para retener contaminantes cuando el agua fluye a su través. Existen numerosos artículos y bases de datos con información sobre las reacciones de sorción de contaminantes. Sin embargo, es recomendable analizar cada caso en cuestión de manera individualizada, ya que el tipo de contaminantes presentes, su concentración y el material estudiado tienen influencia en las reacciones y por lo tanto éstas pueden verse modificadas. Por ello se debe emplear como adsorbente el mismo que se pondrá en el lecho permeable reactivo y como agua “problema” aquella que se va a encontrar en la zona de estudio.

Existen diferentes métodos experimentales para determinar los coeficientes de sorción de un contaminante por un determinado material. Entre los más comunes se encuentran los ensayos en modo *batch*, los ensayos en columna y las medidas de campo (Delle Site, 2001). Este capítulo se va a centrar en la primera de las metodologías expuestas.

Además, mediante el desarrollo de las actividades descritas en este capítulo se pretenden identificar los mecanismos de sorción que afectan a cada uno de los contaminantes considerados. Por ello, resulta imprescindible realizar una primera aproximación a dichos mecanismos.

1.1. Mecanismos de sorción

La distribución de los contaminantes entre la fase líquida y el material reactivo es un proceso complejo que depende de un gran número de factores entre los que destacan las propiedades físico-químicas del contaminante y las características del material reactivo (OECD, 2000).

Previamente a la definición de los diferentes procesos de sorción, se definirán los conceptos de sorción, absorción y adsorción, necesarios para el entendimiento de los diferentes procesos de sorción así como para la interpretación de los resultados experimentales.

El proceso de sorción es el término general empleado para describir la asociación de las sustancias químicas a las fases sólidas, y que por lo tanto engloba los términos de adsorción y absorción. Se denomina absorción a la penetración y asociación de las moléculas químicas en una matriz tridimensional. Si la asociación se produce en una superficie de dos dimensiones, el proceso es denominado adsorción (Schwarzenbach *et al.*, 2003). Es decir, tal y como establece Sposito (2008), la adsorción es el proceso por el cual una sustancia química reacciona en el límite interfase (en este caso la fase líquida formada por el ADS y la fase sólida constituida por el material reactivo).

Además, dependiendo de la naturaleza de las fuerzas involucradas en el proceso de sorción se diferencian dos tipos de procesos: fisisorción y quimisorción. En la primera de ellas el adsorbato es retenido por el adsorbato a través de enlaces débiles, mientras que en el proceso de quimisorción se produce un intercambio o reparto de electrones entre las moléculas de adsorbato y el adsorbente, a través de una reacción química. La fisisorción requiere calores de adsorción que no suelen superar los 10 – 20 KJ/mol. Se trata de un proceso no específico que se puede producir entre cualquier sistema adsorbato-adsorbente, y en ella el calor. Por el contrario la quimisorción requiere calores de sorción más elevados (40 – 400 KJ/mol) y es de carácter específico (Berkowitz *et al.*, 2014).

A continuación se presenta un resumen de los mecanismos más importantes involucrados en los procesos de sorción, señalando aquellos que tienen lugar en materiales silicatados y aquellos que tienen lugar en el carbón activo.

1.1.1. Ácidos y bases débiles

El carbón activo es un material de carácter anfótero y como tal, posee grupos funcionales que se comportan como bases (incluyen un par de electrones libres) y como ácidos (contienen orbitales vacíos), por lo que en una reacción de tipo ácido-base de Lewis, los electrones no compartidos de la base forman un enlace covalente con el orbital vacante del ácido. Se considera que los grupos superficiales del carbón activo se comportan como ácidos/bases fuertes, capaces de sorber ácidos o bases de carácter también fuerte (como por ejemplo Mg^{2+} , Ca^{2+} , aminas, hidroxilos), mientras que los planos basales representan los puntos ácidos/bases débiles capaces de sorber ácidos/bases débiles (p.e. Cu^{+} , Ag^{+} , benceno, antraceno, etileno) (Alfarra *et al.*, 2004).

1.1.2. Interacciones electrostáticas

Este tipo de interacciones aparecen cuando el adsorbato es un electrolito que se encuentra disociado o protonado en la solución líquida, bajo unas condiciones concretas. Estas interacciones están descritas por la ley de Coulomb, la cual establece que entre dos cargas se crea una fuerza (de atracción o repulsión, dependiendo del signo de ambas cargas) directamente proporcional a la magnitud y signo de las cargas e inversamente proporcional a la distancia que las separa (Moreno-Castilla, 2004; Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).. Por lo tanto estas interacciones pueden ser de carácter tanto atractivo como repulsivo, afectando tanto al carbón activo, como a los materiales silicatados. Para que se produzca la sorción, el adsorbente y la superficie del adsorbato deben poseer cargas contrarias.

1.1.3. Interacciones hidrofóbicas

Son aquellas interacciones que se desarrollan entre moléculas de agua y moléculas apolares, las cuales tienden a aglutinarse en medio acuoso para presentar una menor superficie de contacto con el agua. Se trata, en realidad, de una partición de las sustancias hidrofóbicas presentes en el medio acuoso hacia las partes también hidrofóbicas del material reactivo en cuestión, generalmente localizadas en la materia orgánica del material. La energía implicada en el proceso es baja (4 kJ/mol) (von Oepen *et al.*, 1991; Delle Site, 2001).

En el caso del carbón activo, cuanto mayor sea su contenido en oxígeno, menor es su grado de hidrofobicidad ya que las moléculas de agua se unen mediante puentes de hidrógeno a dicho oxígeno, impidiendo el acceso de las moléculas hidrofóbicas presentes en la fase acuosa a las partes también hidrofóbicas del carbón activo (Moreno-Castilla, 2004; Bansal y Goyal, 2005).

1.1.4. Interacciones van der Waals

Se trata de interacciones de carácter débil (2 – 4 kJ/mol) relacionadas con atracciones de tipo dipolo o dipolo inducido, es decir, se trata de las fuerzas atractivas o repulsivas desarrolladas entre moléculas, o entre distintas partes de una misma molécula, debido a la formación de un momento dipolo. Todos los átomos, aunque sean de carácter apolar, son capaces de desarrollar pequeños dipolos debido al propio giro de los electrones alrededor del núcleo. La presencia de este dipolo transitorio hace que los átomos contiguos también se polaricen dando lugar a pequeñas fuerzas de atracción electrostática entre los momentos dipolares de los diferentes átomos. Junto con las interacciones hidrofóbicas, es el mecanismo responsable de la sorción de moléculas orgánicas hidrofóbicas en la materia orgánica (Calvet, 1989, Schwarzenbach *et al.*, 2003).

1.1.5. Puentes de hidrógeno

Se trata de una interacción de atracción electromagnética intra o intermolecular de tipo dipolo-dipolo de carácter más fuerte que las interacciones de *van der Waals* (2 – 40 kJ). Tiene lugar cuando un átomo de H se encuentra enlazado covalentemente a un átomo electronegativo, como puede ser el N, O o F, y en las proximidades se encuentra otra molécula con un átomo electronegativo con un par de electrones libre. El átomo de H posee un pequeño tamaño y por lo tanto, una alta densidad de carga positiva, capaz de atraer un par libre de electrones de otro heteroátomo que se convierte así en el donador de electrones. Se trata de un enlace más fuerte que las fuerzas de *van der Waals* y que las fuerzas de dispersión, pero es más débil que los enlaces iónicos o covalentes (Schwarzenbach *et al.*, 2003).

En el caso del carbón activo este tipo de enlace se establece entre los grupos del carbono que contienen oxígeno y las moléculas orgánicas que contienen H. Al igual que las interacciones de *van der Waals* y las de carácter hidrofóbico, los puentes de hidrógeno pueden desarrollarse tanto en el carbón activo, como en los materiales silicatados (Bansal y Goyal, 2005).

1.1.6. Transferencia de carga o interacciones π - π

Son interacciones moleculares de carácter no covalente entre un sistema rico en electrones π y otro deficitario en este tipo de electrones, en las cuales se produce un solapamiento de los orbitales moleculares que facilita el intercambio parcial de la nube de electrones (interacciones de tipo π) (Calvet, 1989). Se trata por tanto de interacciones de aceptor-donador de electrones. Este tipo de mecanismo se caracteriza por una energía de 12 kJ/mol según Haberhauer *et al.* (2001).

Existen diferentes tipos de interacciones π , como por ejemplo, las interacciones metal – π , polar – π y las catión – π . Por su relevancia en la adsorción de compuestos orgánicos en el carbón activo también hay que destacar las interacciones aromático – aromático, también conocidas como apilamiento π (*π stacking* en inglés). Son aquellas interacciones producidas entre moléculas aromáticas. En el caso concreto del carbón activo, se trata de las interacciones producidas entre los electrones π de los anillos aromáticos de los compuestos orgánicos y los electrones π de las capas de grafeno (Moreno-Castilla, 2004; Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).

1.1.7. Intercambio iónico

Se trata de un proceso de interacción no específica que puede involucrar a aniones (intercambio aniónico) o a cationes (intercambio catiónico). El intercambio aniónico incluye a dos especies aniónicas, una disuelta y otra localizada en una posición de sorción del material reactivo en

cuestión. En este escenario, se produce la desorción de la primera y la sorción de la segunda (intercambio de iones). Por el contrario, en un proceso de intercambio catiónico, como su propio nombre indica, son dos cationes los que se intercambian. Se trata de un tipo de interacción de entalpía superior a 20 kJ/mol (Duchaufour, 1978).

1.1.8. Intercambio de ligandos

Se trata de una reacción química en la cual se forma un enlace entre un grupo funcional que contiene oxígeno (ya sea un grupo funcional del humus o del carbón activo o un grupo hidroxilo de los oxihidróxidos de Fe o Al de las arcillas) y un ligando presente en la fase líquida. Es decir, es una reacción en la que el ligando de un ión complejo (como pueden ser los hidróxidos de los oxihidróxidos de Fe y Al) es reemplazado por otro, por ejemplo los PO_4^{3-} (Sposito, 2008). También se considera intercambio de ligandos aquellas sustituciones de la molécula de agua de las esferas de hidratación, por compuestos de otra naturaleza. Esta reacción implica energías mayores a 20 kJ/mol (Arnarson y Keil, 2000).

1.1.9. Puentes catiónicos

Implica la formación de un complejo de esfera interna entre un catión unido a la superficie negativamente cargada, bien de la materia orgánica bien de la superficie de las arcillas, y una sustancia aniónica o un grupo funcional polar.

Es conveniente aclarar el concepto de complejos de esfera interna, entendiéndose por tal aquellos complejos en los que un ion o molécula interactúan directamente con un grupo funcional de la superficie del material reactivo. Generalmente dan lugar a enlaces covalentes (quimisorción) muy estables y por lo tanto, de carácter irreversible (Sposito, 2008).

1.1.10. Puentes de agua

Se forman cuando un ion presente en la fase acuosa no es capaz de reemplazar a las moléculas de agua que se encuentran en las esferas de hidratación de los cationes intercambiables, tratándose de una complejación de esfera externa entre un protón de la molécula de agua y un grupo funcional del contaminante. Se entiende por tanto por complejos de esfera externa aquellos en los que una o más moléculas de agua se interponen entre el grupo funcional superficial del material reactivo y el ion o la molécula retenidos. Son uniones débiles y, en consecuencia, de carácter reversible (von Oepen *et al.*, 1991; Sposito, 2008).

1.2. Novedad del estudio

Son numerosos los estudios que evalúan la capacidad de sorción de materiales cuyas características y propiedades son similares a las presentadas por los adsorbentes empleados en este estudio. Sin embargo, son menos numerosos los que analizan la desorción de los contaminantes una vez sorbidos.

Por otro lado, en numerosas ocasiones, los contaminantes estudiados son disueltos en agua mQ, minimizándose así las posibles interacciones y competencias que se pueden desarrollar entre los contaminantes de interés y el resto de sustancias presentes, por ejemplo, en una agua depurada.

2. OBJETIVOS

Para una mejor comprensión de los fenómenos de sorción, así como para lograr un mejor diseño del lecho permeable reactivo, se va a examinar la cinética de los procesos de sorción, mediante el ajuste a diferentes modelos cinéticos. Además, se identificarán los mecanismos que intervienen y limitan la retención de los contaminantes en el carbón activo, la clinoptilolita y la zeolita.

Por otro lado, se persigue investigar la capacidad de sorción de PO_4^{3-} , NH_4^+ y Carbono Orgánico Disuelto (COD) presentes en las aguas depuradas por los materiales reactivos anteriormente mencionados.

Finalmente, se va a estudiar la desorción de los contaminantes previamente sorbidos por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. Se pretende así evaluar la movilidad de los contaminantes ante episodios lluviosos, los cuales podrían posibilitar la llegada de los contaminantes al acuífero y con ello la contaminación del mismo.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

Los ensayos de sorción se han llevado a cabo empleando el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita cuyas propiedades están descritas en el *Capítulo III*. Con anterioridad a su uso en los ensayos, todos los materiales han sido lavados con agua mQ con el objetivo de eliminar el

polvo y las impurezas que pudieran encontrarse sobre la superficie de los mismos. Tras el lavado, se han secado en una estufa de convención Conterm A de Selecta a 50 °C durante 24 h.

Para realizar los ensayos de sorción se ha trabajado con Agua Regenerada Sintética (ADS). Esta agua trata de reproducir las características físico-químicas del agua regenerada generada en la Planta Experimental de Carrión de los Céspedes (PECC), lugar de instalación del lecho permeable reactivo. Sus características físico-químicas se muestran en la Tabla 4. 1.

Tabla 4. 1. Valores medios y errores estándar (SE – *Standard Error*) de las características físico-químicas del agua depurada generada en la PECC (de Miguel *et al.*, 2013).

pH	7,57 ± 0,03
CE* (μS/cm)	1.143,60 ± 42,98
COD (mg/L)	20,25 ± 1,56
Cl ⁻ (mg/L)	133,55 ± 12,11
NO ₂ ⁻ (mg/L)	6,67 ± 0,94
NO ₃ ⁻ (mg/L)	46,04 ± 3,57
N _T (mg/L)	17,66 ± 3,15
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	5,89 ± 1,01
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	88,26 ± 4,23
Na ⁺ (mg/L)	122,14 ± 0,94
NH ₄ ⁺ (mg/L)	6,73 ± 0,11
K ⁺ (mg/L)	18,41 ± 3,80
Mg ²⁺ (mg/L)	21,64 ± 4,39
Ca ²⁺ (mg/L)	44,88 ± 2,00

*Conductividad Eléctrica (CE).

Para conseguir un agua de dicha calidad se han seguido las recomendaciones dadas por la guía 303 de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OECD - *Organization for Economic Cooperation and Development*) (OECD, 2001) y se han adaptado a las características del agua depurada generada en la PECC. En la elaboración del ADS se han necesitado los siguientes reactivos: cloruro sódico (NaCl), sulfato de magnesio (MgSO₄), cloruro de calcio (CaCl₂), bicarbonato de sodio (NaHCO₃), nitrato de potasio (KNO₃), nitrito de sodio (NaNO₂), cloruro de amonio (NH₄Cl), peptona y extracto de carne. Los dos últimos reactivos mencionados se han empleado para conseguir la concentración de Carbono Orgánico Disuelto (COD) deseada. Todos los reactivos han sido suministrados por Scharlab (Barcelona, España) y tienen una pureza igual o superior al 98%.

El NaHCO_3 desempeña un papel fundamental como tampón, para mantener constante el pH de la disolución durante el ensayo *batch* ($7,5 \pm 0,5$), ya que los procesos de sorción están controlados, entre otros factores, por el pH de las soluciones (Snoeyink y Jenkins, 1980).

3.2. Ensayos cinéticos

Para realizar estos ensayos se ha seleccionado la proporción 1:4 (20 g de material reactivo y 80 mL de ADS). Se ha trabajado con botellas de ámbar de 250 mL, las cuales han sido agitadas en un agitador orbital IKA-KS501 Digital de IKA Werke a 140 rpm y 25 °C durante diferentes periodos de tiempo: 0,08; 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 4; 6; 8; 16; 18 y 24 h. Transcurrido el tiempo de reacción correspondiente, las muestras han sido centrifugadas durante 10 min a 5.000 rpm y los sobrenadantes resultantes se han filtrado con filtros de nylon de 0,45 μm y han sido guardados a 4 °C hasta su análisis. Se ha trabajado por triplicado. Los equipos y la metodología para el análisis de las muestras han sido los mismos que para los ensayos de sorción.

3.3. Ensayos de sorción

Para un análisis más detallado y en profundidad se han considerado PO_4^{3-} , NH_4^+ y COD. Los ensayos de sorción de dichos compuestos por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita se han llevado a cabo siguiendo la metodología establecida en la Guía 106 de la OECD sobre sorción y desorción a través de ensayos de equilibrio tipo *batch* (OECD, 2000). Se ha trabajado con la proporción 1:4 de material reactivo:ADS en botellas de cristal de ámbar de 250 mL, y en ellas se ha introducido 80 mL de ADS y 20 g de carbón activo, clinoptilolita o palygorskita.

En los ensayos de sorción de NH_4^+ , PO_4^{3-} y COD para cada uno de los tres materiales estudiados, se ha trabajado con concentraciones que abarcan dos órdenes de magnitud (15, 35, 50, 75, 125, 200, 400, 800 y 1.000 mg/L) tal y como establece la OECD (2000). Para lograr las concentraciones mencionadas, se ha añadido NH_4Cl en polvo para obtener NH_4^+ , dihidrógeno fosfato de potasio (KH_2PO_4) para el caso de PO_4^{3-} y extracto de carne y peptona para simular las concentraciones de COD. Todos estos reactivos han sido suministrados por Scharlab (Barcelona, España) y poseen una pureza superior al 98%.

Las muestras se han agitado durante 24 h a 140 rpm en un agitador orbital IKA-KS501 Digital de IKA Werke a 25°C. Tras la agitación, las muestras se han centrifugado durante 10 min a 5.000 rpm para separar la fase sólida (material reactivo) de la fase líquida (ADS). El sobrenadante se ha filtrado con filtros de nylon de 0,45 μm y ha sido guardado a 4 °C hasta su análisis. Todos los ensayos se han realizado por triplicado.

3.4. Ensayos de desorción

Una vez finalizados los ensayos de sorción y separada la fase sólida de la líquida, se ha procedido a la realización de los ensayos de desorción. Para ello se han empleado los materiales previamente saturados de contaminantes en el paso de sorción y se han puesto en contacto con una disolución de CaCl₂ 0,01 M, tal y como establece la OECD (2000). La relación material reactivo: ADS y el tiempo, la velocidad y la temperatura de agitación han sido los mismos que en los ensayos de sorción. Finalizado el tiempo de agitación, las muestras han sido centrifugadas a 5.000 rpm durante 10 min. De nuevo se ha filtrado el sobrenadante con filtros de nylon de 0,45 µm y las muestras han sido guardadas a 4 °C hasta su análisis.

3.5. Análisis químicos

En cada muestra procedente de los ensayos cinéticos, de sorción y de desorción, se ha medido el pH, la CE y el potencial redox mediante un Multímetro MM 41 de Crison. También se ha analizado el COD, el Carbono Total (TC – *Total Carbon*) y el Carbono Inorgánico (IC – *Inorganic Carbon*) con un Total Organic Carbon Analyzer de Shimadzu. Los iones mayoritarios cloruro (Cl⁻), nitrito (NO₂⁻), nitrato (NO₃⁻), PO₄³⁻, sulfato (SO₄²⁻), sodio (Na⁺), NH₄⁺, potasio (K⁺), magnesio (Mg²⁺) y calcio (Ca²⁺) se han analizado mediante un equipo de Cromatografía Iónica de doble canal Metrohm Advanced Compact IC. Todos los análisis se han llevado a cabo en los Laboratorios de Agua de IMDEA Agua siguiendo la metodología establecida en el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Eaton *et al*, 2005).

3.6. Modelos cinéticos

Los modelos cinéticos utilizados para la interpretación de los resultados han sido de orden cero, primer orden, pseudo-primer y pseudo-segundo orden y de segundo orden. También se ha empleado el modelo de Elovich.

Antes de la aplicación de dichos modelos es necesario proceder al cálculo de la capacidad de sorción en el equilibrio, parámetro que viene definido por la Ec. 4. 1

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M_{ads}}$$

Ec. 4. 1. Capacidad de sorción en el equilibrio.

siendo Q_t la capacidad de sorción del adsorbente a un tiempo t (mg/kg); C_0 la concentración inicial de soluto (mg/L); C_t la concentración del soluto en el tiempo t (mg/L); V el volumen (L); y M_{ads} la masa de adsorbente (kg).

3.6.1. Modelo de primer orden

La cinética de primer orden es característica de procesos elementales unimoleculares y asume que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración del adsorbato en la fase líquida (Langmuir, 1997). Considera el proceso de sorción de un soluto como una reacción reversible en la cual se establece un equilibrio entre dos fases (Bhattacharya y Venkobachar, 1984). Está definido por la Ec. 4. 2 y por la Ec. 4. 3 en su forma linealizada ($C = 0$ en $t = 0$ y $C = C_e$ en $t = t$).

$$\frac{dC}{dt} = -kC$$

$$\ln C_t = \ln C_0 - kt$$

Ec. 4. 2. Modelo cinético de primer orden.

Ec. 4. 3. Linealización del modelo cinético de primer orden.

Donde C_0 y C_t son la concentración inicial del adsorbato y la concentración a un tiempo t respectivamente (mg/L); k es la constante cinética (1/h) obtenida de la pendiente de la recta resultante de representar $\ln C_t$ frente a t ; y t es el tiempo (h). Según este modelo, la concentración de soluto disminuye exponencialmente en la fase líquida y aumenta también de manera exponencial en la fase sólida.

3.6.2. Modelo de pseudo-primer orden

El modelo cinético de pseudo-primer orden establece la capacidad de sorción del adsorbente como el factor que determina la velocidad de la reacción (Ho y McKay, 1999a). Viene definido por la Ec. 4. 4. A través de la integración de esta ecuación usando como condiciones de contorno $Q = 0$ en $t = 0$ y $Q = Q_e$ en $t = t$ se obtiene la forma linealizada de pseudo-primer orden (Ec. 4. 5) (Langergren y Svenska, 1898; Ho, 2004).

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q)$$

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

Ec. 4. 4. Modelo cinético de pseudo-primer orden.

Ec. 4. 5. Linealización del modelo cinéticos de pseudo-primer orden (Langergren y Svenska, 1898).

Donde Q_e y Q_t son las cantidades de adsorbato sorbido en el equilibrio y a un tiempo t , respectivamente (mg/kg); k_1 es la constante de velocidad de sorción (1/h); y t es el tiempo de la

reacción (h). De la representación gráfica de $\ln(Q_e - Q_t)$ frente a t se obtiene k_1 siendo la pendiente de la recta y $\ln Q_e$ que es la intersección de la recta con el eje de ordenadas.

3.6.3. Modelo de pseudo-segundo orden

Este modelo describe fenómenos de quimisorción en los que las cargas de los adsorbentes y adsorbatos desempeñan un papel fundamental a través de la formación de enlaces covalentes o de intercambio de iones (Ho, 2006). Viene definido por las Ecs. 4. 6 y Ec. 4. 7. Esta última resulta de integrar la Ec. 4. 6 empleando como límites $Q = 0$ en $t = 0$ y $Q = Q_e$ en $t = t$ (Ho y McKay, 1999a).

$$\frac{dq}{dt} = k_2(Q_e - Q)^2$$

Ec. 4. 6. Modelo cinético de pseudo-segundo orden.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

Ec. 4. 7. Linealización del modelo cinético de pseudo-segundo orden.

Donde Q_e y Q_t son las cantidades de adsorbato sorbido en el equilibrio y a un tiempo t respectivamente (mg/kg); k_2 es la constante de velocidad de sorción de pseudo-segundo orden (kg/mg·h); y t es el tiempo de la reacción (h). Q_e es la inversa de la pendiente en una gráfica que represente t/Q_t frente a t , y k_2 resulta de la raíz cuadrada de la pendiente entre la ordenada en el origen.

3.6.4. Modelo de Elovich

Se trata de uno de los modelos más útiles para describir la quimisorción activa. Supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por lo tanto poseen diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden. Este modelo viene definido por la Ec. 4. 8 (Ho, 2006). Tras algunas transformaciones y simplificaciones la ecuación de Elovich se puede expresar con la fórmula mostrada en la Ec. 4. 9 (Chien y Clayton, 1980).

$$\frac{dQ}{dt} = k(Q_e - Q)$$

Ec. 4. 8. Modelo de Elovich.

$$Q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t)$$

Ec. 4. 9. Linealización del modelo de Elovich.

Donde Q_e y Q_t son las cantidades de adsorbato sorbido en el equilibrio y a un tiempo t respectivamente (mg/kg); α es la tasa de sorción inicial (mg/kg·h); β es una constante relacionada con el grado de superficie cubierta por el adsorbato y con la energía de activación de la quimisorción (kg/mg); y t es el tiempo de la reacción (h). α y β se obtienen, respectivamente, a partir de la pendiente de la recta y de la intersección de la misma con el eje y en la

representación gráfica lineal de Q_t frente a $\ln t$ (Özacar y Şengil, 2005; Hameed *et al.*, 2008). El valor de $1/\beta$ es indicativo del número de posiciones disponibles para la sorción mientras que $(1/\beta)\ln(\alpha\beta)$ hace referencia a la cantidad de soluto sorbido cuando $t=1$ h.

3.7. Mecanismos de difusión

El proceso de sorción puede ser descrito mediante cuatro pasos consecutivos:

1. Transporte en el seno de la fase líquida
2. Difusión a través de la lámina de agua que rodea a las partículas de material reactivo (difusión laminar)
3. Difusión intrapartícula a través del agua retenida en los poros
4. Sorción y desorción dentro de la partícula y en la superficie externa.

Los modelos descritos anteriormente no tienen en cuenta estas etapas por lo que se han empleado otros dos modelos los cuales sí consideran estos procesos. Estos son el modelo Weber y Morris y el modelo Boyd.

3.7.1. Modelo de Weber y Morris

Generalmente, en sistemas bien agitados el paso determinante de la cinética es la difusión intrapartícula. Weber y Morris(1962) desarrollaron un modelo que estudia la difusión del adsorbato hasta penetrar en el adsorbente (difusión intrapartícula) el cual establece que la sorción varía de forma casi proporcional con \sqrt{t} en lugar de con t y viene expresado por la ecuación empírica recogida en la Ec. 4. 10.

$$Q_t = k_{pi}\sqrt{t} + C_i$$

Ec. 4. 10. Modelo de Weber y Morris.

En él, Q_t es la cantidad de adsorbato sorbido en un tiempo t (mg/kg); k_{pi} representa la constante de velocidad del transporte intrapartícula (mg/kg·h^{1/2}); t es el tiempo de la reacción (h); y C_i es una constante que resulta de representar gráficamente Q_t frente a \sqrt{t} siendo C_i la intercepción con el eje de ordenada de la etapa i . Se relaciona con el espesor de la capa límite del adsorbente.

De acuerdo a este modelo, si en la representación gráfica de Q_t frente a \sqrt{t} se obtiene una línea recta, implica que en el proceso de sorción hay difusión intrapartícula. Si además la recta pasa

por el origen, se puede asumir que el mecanismo limitante es únicamente dicha difusión intrapartícula. En este caso, la pendiente de la recta es la constante de velocidad del transporte intrapartícula (K_{ad}). En caso contrario, es decir, si la recta no pasa por el origen, no sólo tienen lugar procesos de difusión intrapartícula, sino que hay algún otro mecanismo involucrado en el sistema (Weber y Morris, 1962; Kavitha y Namasivayam, 2007; Tan *et al.*, 2009).

3.7.2. Modelo de Boyd

En los sistemas en los que la difusión intrapartícula no se revela como la etapa limitante del proceso de sorción, se aplica el modelo matemático de Boyd y Reichenberg (Boyd *et al.*, 1947; Reichenberg, 1953). De acuerdo a este modelo, la última de las etapas indicadas anteriormente (la sorción propiamente dicha) se considera que es muy rápida, y que por lo tanto no puede ser la limitante del proceso, sino que las etapas determinantes serán la difusión laminar, la difusión intrapartícula o una combinación de las dos.

Las ecuaciones matemáticas que definen este modelo se muestran en las Ecs. 4. 11 y Ec. 4. 12.

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \exp(-B_t)$$

Ec. 4. 11. Modelo de Boyd.

$$F = \frac{Q_t}{Q_e}$$

Ec. 4. 12. Fracción de soluto sorbido a un tiempo t .

Donde Q_e y Q_t son la máxima cantidad de adsorbato sorbido en el equilibrio y a un tiempo t (h) respectivamente (mg/kg); F representa la fracción de soluto sorbido a un tiempo t ; y B_t es una función matemática de F . Sustituyendo la Ec. 4. 12 en la Ec. 4. 11, la primera ecuación queda simplificada de acuerdo a la Ec. 4. 13.

$$B_t = -0,4977 - \ln(1 - F)$$

Ec. 4. 13. Función matemática de F .

Representando B_t frente a t se obtiene una recta. Si dicha recta pasa por el origen, la etapa limitante es la de difusión intrapartícula. En caso contrario, lo son el transporte de masa externo y la difusión laminar (Mohan y Singh, 2002; Kalavathy *et al.*, 2005).

3.8. Isotermas de sorción-desorción

Los resultados de los ensayos *batch* de sorción-desorción se han expresado como isotermas. El análisis de la forma de las isotermas de sorción constituye una herramienta experimental de gran utilidad para diagnosticar la naturaleza del fenómeno de sorción y por ello resulta muy

conveniente realizar su clasificación como primer paso en cualquier estudio de sorción, mediante su comparación con los tipos propuestos por (Giles *et al.*, 1974a) y mostrada en la Figura 4. 1.

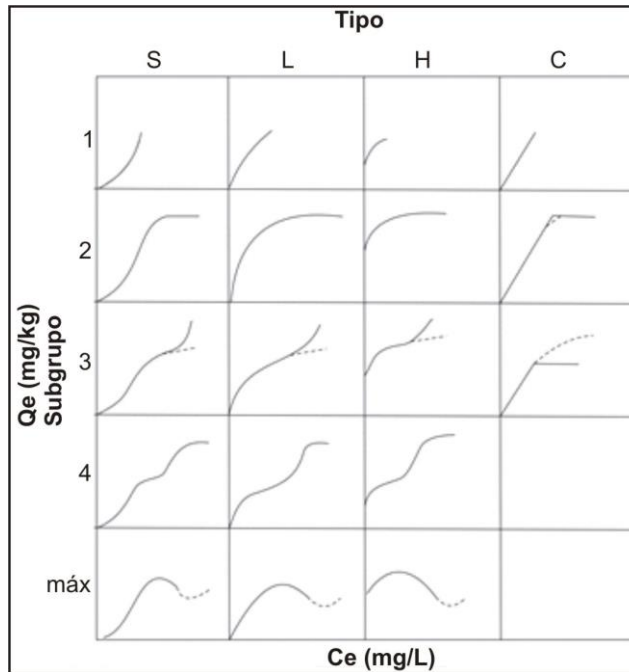


Figura 4. 1. Clasificación de los tipos de isothermas de sorción (adaptado de Giles *et al.*, 1974a y b).

Además los datos experimentales obtenidos se han ajustado al modelo lineal, de Freundlich, de Langmuir y de Temkin, cuyas bases y ecuaciones se detallan a continuación.

3.8.1. Modelo lineal

Se trata del modelo de ajuste más sencillo de todos los recogidos en la bibliografía. Asume que el número de sitios disponibles para la sorción es ilimitado. También considera la existencia de una relación lineal entre la cantidad de soluto sorbido en la fase sólida y la concentración de dicho soluto en la fase líquida. Esta isoterma está descrita por la Ec. 4. 14.

$$Q_e = K_d C_e$$

Ec. 4. 14. Modelo lineal.

donde Q_e y C_e son la cantidad de adsorbato sorbida en el equilibrio por kilogramo de adsorbente (mg/kg) y la concentración de adsorbato en el equilibrio (mg/L), respectivamente, y K_d es el coeficiente de adsorción o distribución (L/kg). Este coeficiente de adsorción es equivalente al coeficiente de partición del soluto entre la fase líquida y la fase sólida (Calvet, 1989).

Cuando este modelo se cumple, la capacidad de sorción del material reactivo no se ha superado (en el rango de concentraciones estudiado). Por ello, suele ser válido para un rango muy restringido de concentraciones de adsorbato (Murillo-Torres *et al.*, 2012). Este comportamiento es típico de compuestos orgánicos e inorgánicos en concentraciones de $\mu\text{g/L}$ e incluso de concentraciones inferiores (Langmuir, 1997).

3.8.2. Modelo de Freundlich

Se trata de un modelo no lineal que asume las siguientes premisas: el proceso de adsorción tiene lugar en una superficie heterogénea, la adsorción es en multicapa y la cantidad de adsorbato sorbido aumenta exponencialmente con un incremento de la concentración inicial (Freundlich, 1906; Fetter, 1999). Dicho modelo viene definido por la Ec. 4. 15 y en su forma linealizada adopta la expresión de la Ec. 4. 16.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n}$$

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Ec. 4. 15. Modelo de Freundlich.

Ec. 4. 16. Linealización del modelo de Freundlich.

Siendo: Q_e y C_e la cantidad de adsorbato sorbida en el equilibrio por kilogramo de adsorbente (mg/kg) y la concentración de adsorbato en disolución en el equilibrio (mg/L) respectivamente; K_F es la constante de Freundlich y describe la capacidad de sorción del adsorbente ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n/\text{kg}$) y $1/n$ es el factor de heterogeneidad o la constante de afinidad e indica lo favorable o desfavorable que es el proceso de sorción.

La principal limitación de los modelos lineal y de Freundlich es la presunción de la no existencia de un límite superior teórico de la cantidad de un compuesto que puede ser sorbida por el material reactivo (Langmuir, 1997; Fetter, 1999).

3.8.3. Modelo de Langmuir

Este modelo asume que el material sólido posee un número limitado de posiciones de sorción. Además todas las posiciones de sorción son idénticas y cada una sólo puede sorber una única molécula, es decir, que la sorción es en monocapa. También establece que la sorción se produce de manera independiente a la cantidad de adsorbente sorbida (Langmuir, 1918; Langmuir, 1997; Limousin *et al.*, 2007). En la Ec. 4. 17 se muestra la ecuación del modelo y en la Ec. 4. 18 se muestra su forma linealizada.

$$Q_e = \frac{K_L b C_e}{1 + K_L C_e}$$

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{b K_L C_e} + \frac{1}{b}$$

Ec. 4. 17. Modelo de Langmuir.

Ec. 4. 18. Linealización del modelo de Langmuir.

Donde: Q_e representa la cantidad de adsorbato sorbido en el equilibrio por kilogramo de adsorbente (mg/kg); C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L); K_L es la constante de Langmuir y representa la afinidad del adsorbato por la superficie del sólido (L/mg); y b es el límite superior de Q_e , es decir, la máxima cantidad de adsorbato que puede ser retenida por el adsorbente en el equilibrio (mg/kg).

3.8.4. Modelo de Temkin

Finalmente se han ajustado los resultados al modelo de Temkin. Al igual que el modelo de Langmuir, asume que todas las posiciones de sorción son idénticas, pero a diferencia de ese modelo, también asume que la energía de sorción de cada posición no ocupada disminuye a medida que aumenta las posiciones de sorción ya ocupadas debido a las interacciones entre las moléculas. Es decir, este modelo tiene en cuenta los efectos de las interacciones indirectas entre adsorbato y adsorbente. Asume, por un lado, que la entalpía de la sorción de todas las moléculas en la capa disminuye linealmente a medida que aumenta la cobertura debido a las interacciones adsorbato/adsorbente (Temkin y Pyzhev, 1940; Kavitha y Namasivayam, 2007). Este modelo viene descrito por la Ec. 4. 19 y la Ec. 4. 20 en su forma linealizada.

$$Q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(K_T C_e)$$

$$Q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e$$

Ec. 4. 19. Modelo de Temkin.

Ec. 4. 20. Linealización del modelo de Temkin.

Siendo: R la constante de los gases ideales (8.31 J/mol·K), T la temperatura (K), K_T la constante de enlace en el equilibrio (L/kg) correspondiente a la máxima energía de enlace y B_1 es la relación RT/b y es una constante relacionada con el calor de la sorción (J/mol).

3.9. Histéresis

Para estudiar la irreversibilidad del proceso de sorción y por lo tanto, la retención de contaminantes, se ha calculado el índice de histéresis (HI – *Hysteresis Index*). La histéresis de un proceso puede ser calculada de diferentes maneras, aunque en este trabajo se ha empleado la metodología propuesta por Huang *et al.* (1998). Concretamente, se ha calculado el HI para las concentraciones 35, 200 y 1.000 mg/L según la Ec. 4. 21, donde Q_e y Q_r son las cantidades de

adsorbato sorbido y retenido por el material reactivo respectivamente (mg/kg), ambas calculadas a partir del modelo de Freundlich.

$$HI = \frac{Q_r - Q_e}{Q_e}$$

Ec. 4. 21. Ecuación del Índice de Histéresis de Huang *et al.* (1998).

De acuerdo a este índice, valores mayores a 0 indican irreversibilidad del proceso de sorción. A mayor valor del índice HI, mayor es el grado de irreversibilidad y por lo tanto, mayor es la retención del sorbato. Por el contrario, valores de HI < 0 indican reversibilidad, es decir, más facilidad para la desorción del contaminante.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Ensayos cinéticos

En las gráficas representadas en la Figura 4. 2 se resumen los resultados obtenidos en los ensayos cinéticos. Se puede apreciar el rápido aumento con respecto al tiempo de la retención de compuestos por los diferentes materiales reactivos, y por consiguiente, se puede deducir el rápido descenso de la concentración remanente en la fase líquida de cada uno de los compuestos. La rápida tasa inicial de sorción es seguida por un proceso de sorción algo más lento hasta que se alcanza el valor máximo de sorción.

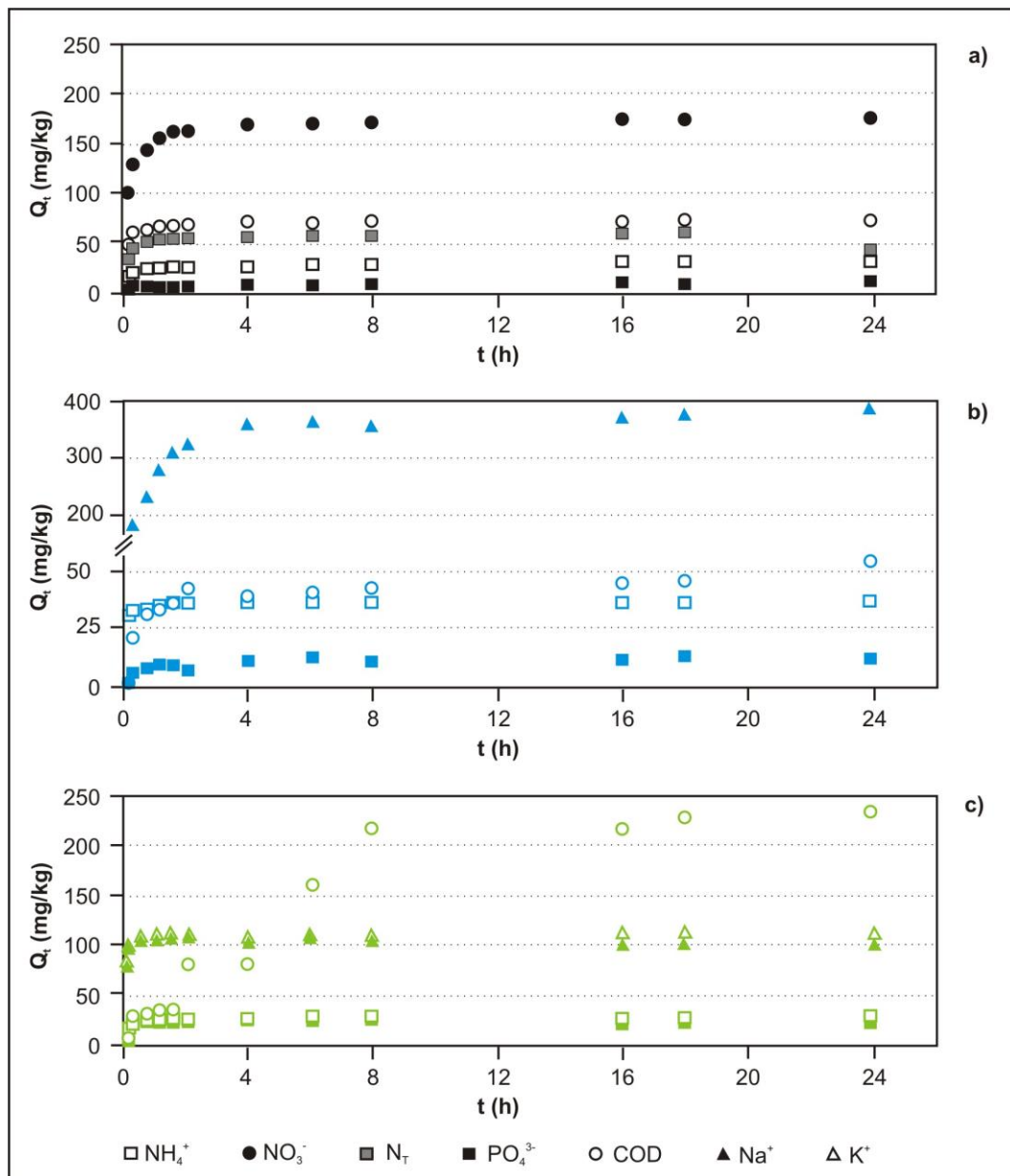


Figura 4. 2. Experimentos cinéticos de la sorción de diferentes compuestos. Evolución de Q_t a diferentes tiempos de reacción. **a)** carbón activo; **b)** clinoptilolita; **c)** palygorskita.

En relación a los compuestos mostrados en las gráficas de la Figura 4. 2 cabe aclarar que, si bien en la leyenda se muestran un total de siete compuestos (NH_4^+ , NO_3^- , N_T , PO_4^{3-} , COD, Na^+ y K^+), en la gráfica correspondiente a cada uno de los tres materiales estudiados no aparecen los siete compuestos mencionados. Se debe a que en dichas gráficas tan sólo se muestran los compuestos sorbidos en cada caso.

Como se ha descrito en el *Capítulo 1*, los materiales reactivos empleados presentan superficies muy heterogéneas. Cada tipo de material posee partículas de diferentes tamaños y morfología irregular, contando además con un volumen y tipo de poros muy variable. Materiales adsorbentes heterogéneos dan lugar a procesos de sorción también heterogéneos, en los que hay más de una etapa que controla o determina el proceso de sorción y en las que intervienen tanto los componentes de la fase líquida como los de la fase sólida. Debido a todo lo expuesto, se espera un comportamiento complejo en los procesos de sorción por parte del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita.

4.1.1. Modelos cinéticos

Para describir los cambios en la tasa de sorción de los contaminantes a lo largo del tiempo observados en la Figura 4. 2, se han empleado los modelos cinéticos de primer orden, pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich. El modelo de pseudo-segundo orden es, entre todos los modelos estudiados, el que mejor describe los datos experimentales, mostrando valores de $R^2 = 1$ (Tabla 4. 2). El resto de modelos empleados (orden cero, primer orden y pseudo primer orden) no presentan un buen ajuste con los datos experimentales ($R^2 < 1$).

El buen ajuste del modelo de pseudo-segundo orden se puede comprobar también al comparar Q_e con Q_{calc} , observándose que los valores son muy parecidos para el caso del modelo de pseudo-segundo orden. Se entiende en este caso por Q_e el valor calculado aplicando directamente la Ec. 4. 1 y por Q_c el valor calculado tras la aplicación del modelo de pseudo-segundo orden (Ec. 4. 7).

Varios autores indican que en los estudios cinéticos que consideran el proceso completo de sorción y no sólo las etapas iniciales (primeros minutos u horas dependiendo del sistema), el modelo que mejor representa los datos es el de pseudo-segundo orden (Ho y McKay, 1998; El-Kamash *et al.*, 2005; Tan *et al.*, 2008).

Por otro lado, se ha demostrado que en los tiempos iniciales del proceso de sorción se puede obtener un mejor ajuste con el modelo de pseudo-primer orden o primer orden, aunque al considerar el rango completo de concentraciones, el que mejor describa el proceso sea el modelo de pseudo-segundo orden (Ho y McKay, 1999b; Al-Futaisi *et al.*, 2007). En la presente

investigación, se ha comprobado que, incluso a bajos tiempos de reacción, el modelo que mejor ajuste presenta es el de pseudo-segundo orden.

Este buen ajuste sugiere que la sorción en los sistemas estudiados está determinada por la sorción química o quimisorción. Este tipo de sorción está relacionada con fuerzas de valencia mediante el intercambio de electrones entre el adsorbato y adsorbente (Bansal y Goyal, 2005; Özacar y Şengil, 2005). En cualquier caso, estas teorías deberían corroborarse mediante la realización de ensayos de desorción (descrito a continuación) y estudios de tipo termodinámico, que permitirían evaluar la incidencia de los procesos de fisisorción y de quimisorción.

Como se puede observar en la Tabla 4. 3 en la mayoría de los trabajos revisados, el modelo cinético que mejor ajuste presenta es el de pseudo-segundo orden, coincidiendo con los resultados obtenidos y descritos anteriormente.

Al comparar los valores de Q_e obtenidos en este trabajo y mostrados en la Tabla 4. 2 con los recogidos en la bibliografía y expuestos en la Tabla 4. 3 se puede observar que la capacidad de sorción del NH_4^+ , PO_4^{3-} y COD es inferior en el caso de los resultados de este trabajo.

Existen diferentes argumentos que podrían explicar esta diferencia. El primero de ellos reside en el hecho de que se trata de materiales diferentes, y en consecuencia, con propiedades de sorción desiguales. También puede deberse a que el objetivo de la mayoría de los trabajos citados es comprobar la sorción de un único contaminante (el cual está disuelto en agua mQ) en ausencia de otros contaminantes. Solo en los trabajos de Hussain *et al.*, (2007) y Halim *et al.*, (2010) emplean agua residual sintética y lixiviado de vertedero, respectivamente.

Por otro lado, en los trabajos referidos en la Tabla 4. 3 se suelen utilizar concentraciones muy elevadas del contaminante estudiado. Sin embargo, en este trabajo, el objetivo es estudiar la velocidad de sorción y la capacidad de los adsorbentes con las concentraciones reales del ADS para entender el funcionamiento en la instalación experimental. Además se persigue estudiar la sorción conjunta de todos los contaminantes, no centrándose en uno único, ya que los contaminantes presentes en el ADS compiten por las posiciones de sorción.

Tabla 4. 2. Constantes y coeficientes de correlación de los modelos de orden cero, primer orden, pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich para los compuestos sorbidos por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. Q_e , Q_{calc} , y Q_t (mg/kg); K (mg/L·h); k (1/h); k_1 (1/h); k_2 (kg/mg·h); α (mg/kg·h); y β (kg/mg).

		Primer orden			Pseudo-primer orden			Pseudo-segundo orden			Elovich			
		Q_e	k	R^2	Q_{calc}	k_1	R^2	Q_{calc}	k_2	R^2	Q_t	α	β	R^2
Carbón Activo	NO ₃ ⁻	176,06	0,076	0,62	1,09	0,005	0,32	176,78	3,855	1,00	94,38	1,38·10 ⁴	0,082	0,83
	NH ₄ ⁺	28,38	0,015	0,87	1,11	0,005	0,79	28,21	1,330	1,00	22,59	2,42·10 ⁶	0,663	0,96
	N _T	67,41	0,031	0,64	1,10	0,005	0,44	67,41	2,277	1,00	44,24	3,81·10 ⁴	0,220	0,92
	PO ₄ ³⁻	12,59	0,021	0,73	1,85	0,036	0,45	13,83	0,199	1,00	4,04	3,29	0,427	0,94
	COD	74,95	0,027	0,52	1,07	0,004	0,34	74,69	3,922	1,00	65,40	2,66·10 ¹⁰	0,373	0,93
Clinoptilolita	NH ₄ ⁺	36,03	0,091	0,81	1,03	0,002	0,46	36,04	6,413	1,00	35,11	1,67·10 ¹⁷	1,174	0,88
	PO ₄ ³⁻	11,89	0,024	0,59	1,49	0,023	0,27	12,38	0,486	1,00	6,42	12,06	0,494	0,93
	DOC	87,00	0,014	0,41	1,98	0,029	0,21	46,75	0,555	0,99	13,90	4,05	0,128	0,82
	Na ⁺	376,99	0,031	0,56	1,25	0,013	0,33	380,47	1,194	1,00	-	-	-	-
Palygorskita	NH ₄ ⁺	23,71	0,020	0,47	1,04	0,002	0,35	23,67	6,090	1,00	22,91	5,43·10 ⁸	1,504	0,76
	PO ₄ ³⁻	24,06	0,014	0,33	1,06	0,003	0,25	24,11	8,533	1,00	21,69	2,76·10 ⁷	0,812	0,74
	COD	230,67	0,001	0,69	1,53	0,021	0,56	231,64	1,242	1,00	72,32	4,31·10 ²	0,053	0,88
	K ⁺	108,13	0,012	0,38	1,03	0,001	0,31	107,48	9,766	1,00	104,20	6,92·10 ³⁰	0,691	0,86
	Na ⁺	107,98	4,8·10 ⁻⁴	0,01	1,04	0,001	0,05	99,71	7,281	1,00	90,44	4,11·10 ⁸	0,210	0,50

Tabla 4. 3. Resumen de los resultados de los ensayos cinéticos obtenidos por otros autores para la sorción de NH_4^+ , PO_4^{3-} y COD en materiales reactivos similares a los empleados en este trabajo.

	Material	Modelo	k (kg/mg·h)	Q_e (mg/kg)	Referencia
NH_4^+	Mezcla de carbón activo y caliza	Pseudo-segundo orden	$4,80 \cdot 10^{-8}$	25,19	(Hussain <i>et al.</i> , 2007)
	Carbón activo	Primer orden	$6,60 \cdot 10^{-3}$ (1/min)	$8,94 \cdot 10^3$	(Halim <i>et al.</i> , 2010)
	Mordenita	Pseudo-segundo orden	$3,48 \cdot 10^{-4}$	$16,03 \cdot 10^3$	(Halim <i>et al.</i> , 2010)
	Heulyita	Pseudo-segundo orden	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$2,89 \cdot 10^3$	(Huang <i>et al.</i> , 2010)
	Clinoptilolita	Pseudo-segundo orden	$1,05 \cdot 10^{-2}$ (100g/meq·h)	$12,98 \cdot 10^3$	(Wen <i>et al.</i> , 2006)
	Compuesto de bentonita y ácidos húmicos	Pseudo-segundo orden	-	-	(Zamparas <i>et al.</i> , 2013)
	Sepiolita	Primer orden	$3,90 \cdot 10^{-3}$ (L/mg)	$1,1910^{-3}$	(Bernal y Lopez-Real, 1993)
	Agregados de arcilla expansiva	Pseudo-segundo orden Intrapartícula	$4,26 \cdot 10^{-3}$ $5,00$ (mg/kg·min ^{1/2})	$1,01 \cdot 10^2$ -	(Sharifnia <i>et al.</i> , 2012)
PO_4^{3-}	Carbón activo dopado con óxido de Fe	Pseudo-segundo orden	7,14 (kg/mg·h)	$8,00 \cdot 10^3$	(Shi <i>et al.</i> , 2011)
	Carbón activo modificado (Fe)	Pseudo-segundo orden	$4,98 \cdot 10^{-5}$	$22,99 \cdot 10^3$	(Krishnan y Haridas, 2008)
	Carbón activo	Pseudo-primer orden	1,51 (1/h)	$1,36 \cdot 10^3$	(Kumar <i>et al.</i> , 2010)
	Carbón activo modificado (La)	Pseudo-segundo orden	$1,8 \cdot 10^{-8}$	-	(Liu <i>et al.</i> , 2011)
	Montmorillonita con complejos metálicos	Pseudo-segundo orden	$1,48 \cdot 10^4$	$18,98 \cdot 10^3$	(Zhu <i>et al.</i> , 2009)
	Caolinita - illita	Pseudo-segundo orden	$4,78 \cdot 10^{-5}$	$26,38 \cdot 10^3$	(Hamdi y Srasra, 2012)
	Bentonita modificada (Fe)	Pseudo-segundo orden	-	-	(Zamparas <i>et al.</i> , 2012)
Compuesto de bentonita y ácidos húmicos	Pseudo-segundo orden	-	-	(Zamparas <i>et al.</i> , 2013)	
COD	Carbón activo	Primer orden	2,91 (1/h)	$27,10 \cdot 10^3$	(Halim <i>et al.</i> , 2010)
	Mordenita	Pseudo-segundo orden	$2,42 \cdot 10^{-3}$	$8,91 \cdot 10^3$	
	Esmectita - caolinita	Pseudo-segundo orden	$3,53 \cdot 10^{-4}$	$28,01 \cdot 10^3$	(Hamdi y Srasra, 2012)

Otro factor que puede participar en el gran contraste entre valores es que en algunos de los casos indicados, los materiales han sido modificados u optimizados para favorecer la sorción del contaminante en cuestión, explicándose así los altos valores obtenidos. Es el caso de los trabajos de Zhu *et al.* (2009), Shi *et al.* (2011), Hamdi y Srasra (2012) y Sharifnia *et al.* (2012).

Finalmente, para entender las grandes diferencias de los resultados obtenidos en el presente trabajo respecto a aquellos en los trabajos referidos en la Tabla 4. 3, debe considerarse el tamaño de partícula de los materiales empleados. En la mayoría de los casos, el tamaño de partícula es de μm , un pequeño tamaño que facilita la sorción de contaminantes. Sería recomendable realizar también una comparación de las propiedades de los adsorbentes, pero en la mayoría de los trabajos citados, la caracterización es incompleta o está ausente.

Parece evidente, por los resultados obtenidos en los trabajos incluidos en la Tabla 4. 3, que la sorción de los contaminantes estudiados podría ser optimizada, mediante modificaciones de los materiales o a través del ajuste de parámetros de trabajo, como podrían ser la temperatura y el pH.

4.1.2. Modelos de difusión

Debido a que los modelos cinéticos expuestos anteriormente no son capaces de describir los mecanismos de difusión, a continuación se muestran los resultados del modelo de difusión intrapartícula (o modelo de Weber y Morris) y el modelo de Boyd para predecir la etapa limitante del proceso de difusión.

4.1.2.1. Modelo de Weber y Morris

Generalmente, en sistemas bien agitados, la difusión intrapartícula suele ser el paso limitante del proceso de sorción. El modelo de difusión intrapartícula identifica tres fases, las cuales pueden ser reconocidas en las gráficas de la Figura 4. 3 al observarse multilinealidad.

La primera parte de la curva, la que presenta mayor pendiente, se corresponde con la sorción más rápida y se corresponde con la adsorción que tiene lugar en la superficie externa del material (Kalavathy *et al.*, 2005; Hameed *et al.*, 2008). Esta etapa dura aproximadamente, en todos los casos, entre 5 y 15 min.

Como se puede apreciar en todas las gráficas de Figura 4. 3, las tendencias lineales de la segunda y tercera etapa no pasan por el origen y por lo tanto la difusión intrapartícula tiene lugar

en el sistema pero no es la etapa limitante del proceso y controlante de la cinética de la reacción (p.e. Hameed *et al.*, 2008; Aroua *et al.*, 2009). En estos casos, la intercepción de la línea de estas etapas con el eje de ordenadas da una idea del espesor de la capa límite del adsorbente: a mayor valor de intercepción, mayor es el efecto de la capa límite.

La segunda fase observada en los gráficos de la Figura 4. 3, y que en la mayoría de los casos dura hasta los 90 minutos, se corresponde con la sorción gradual que tiene lugar cuando tiene lugar la difusión intrapartícula. En ella se alcanza la completa formación (o saturación) de la monocapa. Tras la formación de la monocapa y antes de que finalice esta etapa, tiene lugar un proceso de reordenamiento de las moléculas adsorbidas (Varshney *et al.*, 1996).

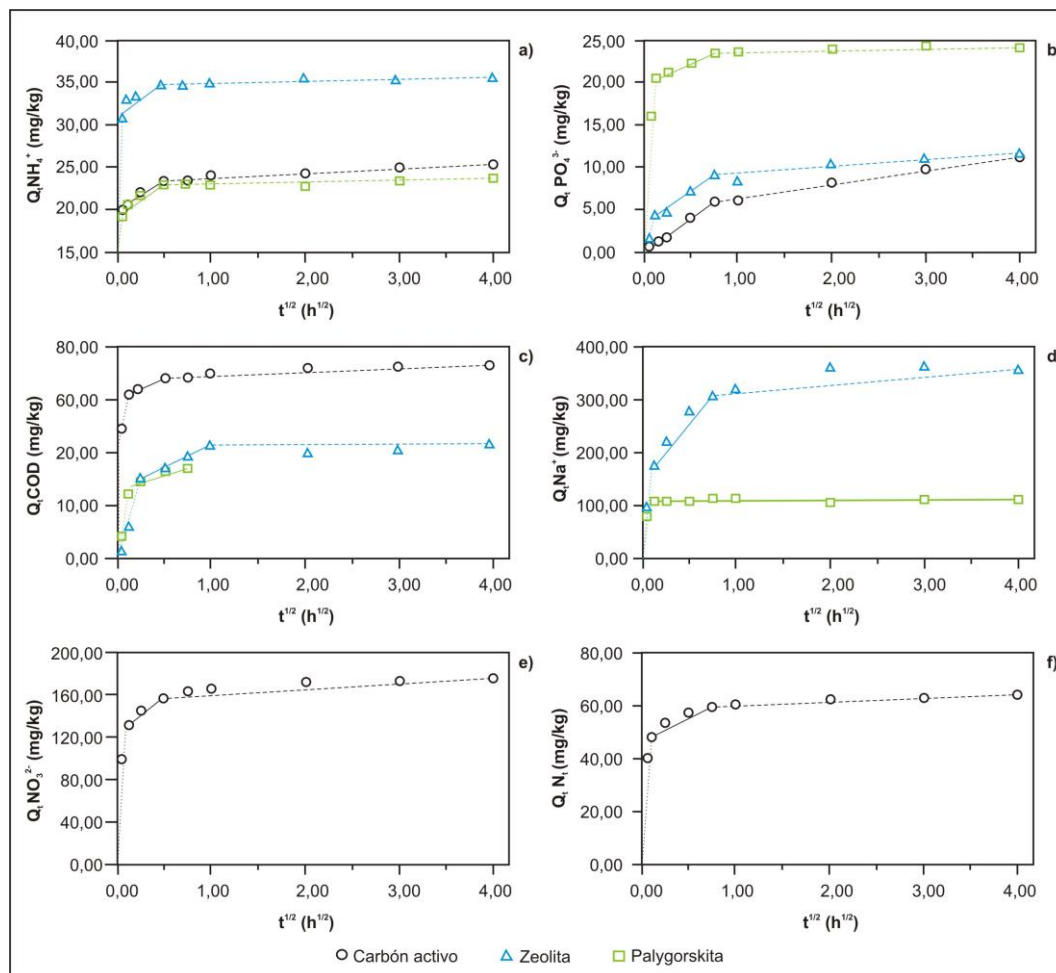


Figura 4. 3. Gráficas del modelo de difusión intrapartícula para la sorción de diferentes compuestos por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. **a)** NH_4^+ ; **b)** PO_4^{3-} ; **c)** COD; **d)** Na^+ ; **e)** NO_3^{2-} ; **f)** Ni .

Para casi todos los compuestos analizados se aprecia una tercera fase en los tres materiales: es la etapa final de equilibrio, de velocidad lenta. Comienza a desarrollarse cuando la difusión intrapartícula disminuye debido, fundamentalmente, a las siguientes razones: a) los poros para la difusión son muy pequeños; b) las repulsiones electrostáticas entre las moléculas de contaminantes retenidos en la superficie de los materiales y los adsorbatos presentes en la fase líquida; c) a la extremadamente baja concentración remanente de contaminante en la fase líquida (Hameed *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2012).

Los parámetros cinéticos de cada una de esas etapas se muestran en Tabla 4. 4. Las diferentes etapas en la velocidad de sorción, representadas como k_p , indican que la sorción es más rápida en las etapas iniciales del proceso y se ve disminuida a medida que aumenta el tiempo de reacción, debido, entre otros motivos, a la baja concentración de contaminante remanente en la fase líquida.

Tabla 4. 4. Parámetros cinéticos y coeficiente de correlación del modelo de difusión intrapartícula del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita para los diferentes compuestos. k_p (mg/kg·h^{1/2}).

		Difusión intrapartícula							
		k_{p1}	k_{p2}	k_{p3}	C_2	C_3	R_1^2	R_2^2	R_3^2
Carbón activo	NH ₄ ⁺	332,22	7,37	0,46	19,69	23,21	1,00	0,97	0,96
	PO ₄ ³⁻	21,53	6,14	0,48	0,67	7,03	1,00	0,99	0,70
	COD	496,3	16,05	0,50	59,96	69,52	0,99	0,99	0,73
	NO ₃ ⁻	1.158,00	65,94	4,26	124,07	158,45	1,00	0,95	0,79
	N _T	669,49	24,12	1,39	43,55	58,84	0,99	0,81	0,93
Clinoptilolita	NH ₄ ⁺	509,60	7,32	0,14	31,05	34,55	1,00	0,77	0,86
	PO ₄ ³⁻	29,58	8,98	0,29	2,27	9,02	0,84	0,99	0,63
	COD	111,75	13,82	0,56	28,35	39,37	0,94	0,88	0,53
	Na ⁺	1.375,31	203,06	6,91	155,20	316,12	0,99	0,95	0,65
Palygorskita	NH ₄ ⁺	316,27	7,04	0,09	19,57	22,72	1,00	0,72	0,73
	PO ₄ ³⁻	180,85	4,73	0,05	19,75	23,56	0,87	0,99	0,52
	COD	181,01	9,49	16,38	24,64	73,20	0,97	0,59	0,72
	Na ⁺	910,37	0,34	-	104,77	-	0,85	0,03	-

4.1.2.2. Modelo de Boyd

Dado que la sorción de los contaminantes no está controlada por la difusión intrapartícula, se ha aplicado el modelo de Boyd para analizar la difusión laminar y la difusión intrapartícula. Como se puede ver en la Figura 4. 4, las líneas de tendencia en ninguno de los casos pasa por el origen, lo cual indica que la sorción no sólo está influenciada por la difusión intrapartícula, corroborando los resultados del modelo de Weber y Morris. La sorción en todos los casos está dominada

fundamentalmente por el transporte del adsorbato hacia la superficie externa del material, es decir, la difusión laminar es la etapa limitante (Boyd *et al.*, 1947; Kalavathy *et al.*, 2005; Hameed *et al.*, 2008).

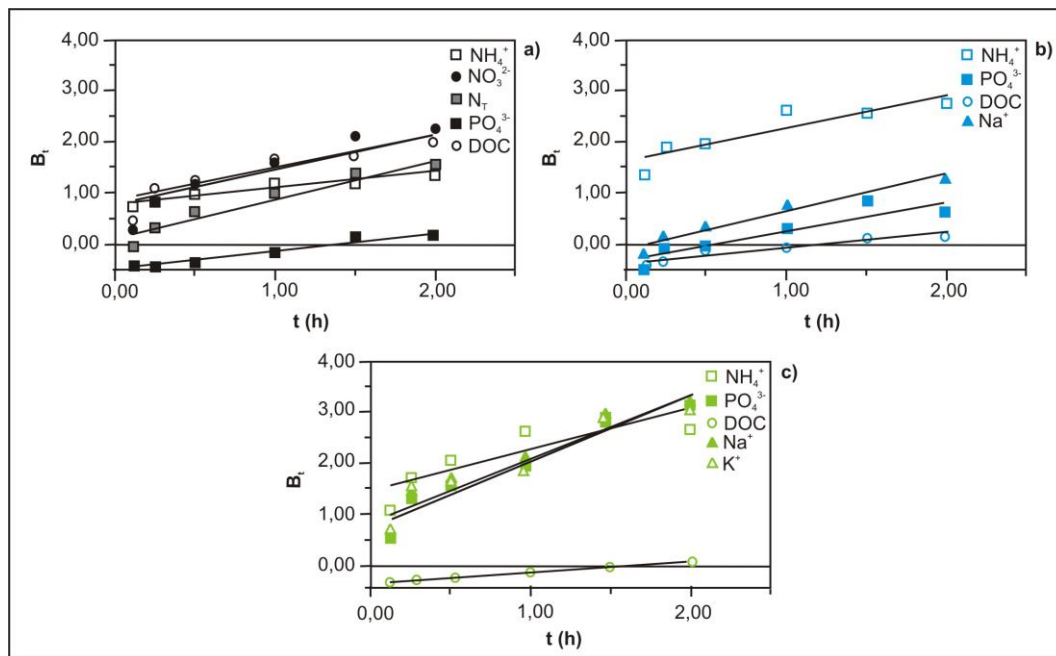


Figura 4. 4. Gráfica de Boyd para la sorción de los solutos en los diferentes materiales reactivos. **a)** carbón activo; **b)** clinoptilolita; **c)** palygorskita.

Normalmente el transporte de masa externo es la etapa limitante en sistemas que tienen o una deficiente homogeneización del sistema adsorbato-adsorbente, o una concentración baja del adsorbato, o un pequeño tamaño de partícula o una gran afinidad del adsorbato por el adsorbente (Sparks y Suarez, 1991). En el caso estudiado, la falta de homogenización en términos de mezcla es descartada, ya que las muestras han sido agitadas en agitador orbital a 140 rpm.

Sin embargo, como se ha indicado anteriormente al comparar los resultados obtenidos en este trabajo (Tabla 4. 2) y los recogidos en la bibliografía (Tabla 4. 3), tanto el tamaño de partícula como las concentraciones elegidas podrían condicionar la incidencia de los procesos de transporte en este tipo de ensayos.

4.2. Ensayos de sorción-desorción de NH_4^+ , PO_4^{3-} y COD

En la Figura 4. 5 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos cinéticos una vez alcanzado el equilibrio (24 h). Se puede observar como el carbón activo presenta, en líneas

generales, mejores porcentajes de sorción de los compuestos aniónicos así como del COD, mientras que los silicatos (clinoptilolita y palygorskita) presentan mejores retenciones para los cationes (excepto para Ca^{2+}) y los PO_4^{3-} .

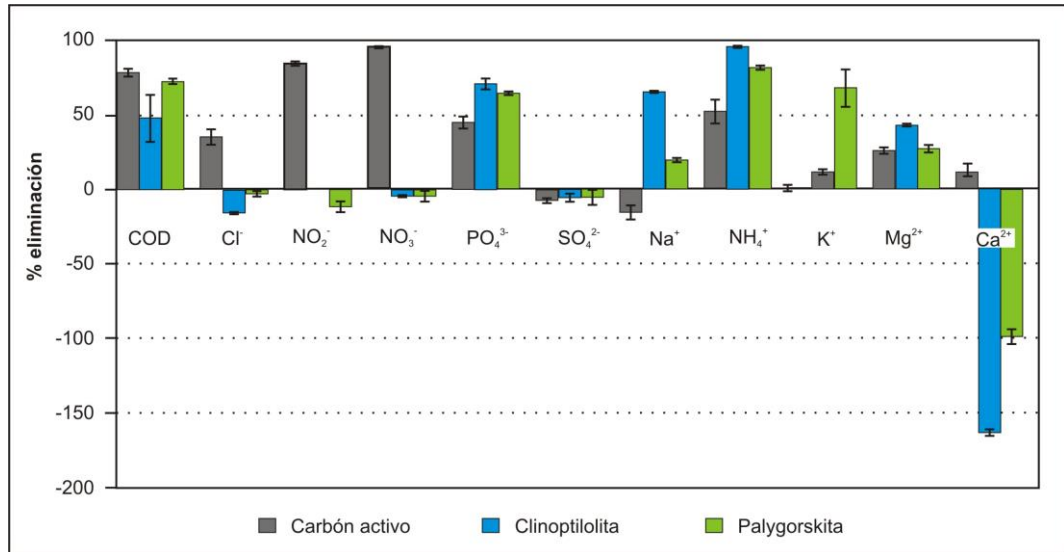


Figura 4. 5. Porcentajes de sorción de los compuestos presentes en el ADS por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita tras 24 h de agitación.

En los siguientes apartados se muestran tanto las isotermas de sorción sin linealizar como linealizadas por el modelo de Freundlich; las parámetros y constantes resultantes de los ajustes al modelo lineal, de Freundlich y de Langmuir; los índices de histéresis obtenidos para la sorción-desorción de PO_4^{3-} , NH_4^+ y COD; así como el porcentaje de contaminante adsorbido, desorbido y retenido por cada uno de los materiales partiendo de una concentración inicial de 1.000 mg/L. Se presentan sólo las gráficas de las isotermas linealizadas de Freundlich por servir de indicador del tipo de proceso de histéresis.

4.2.1. PO_4^{3-}

Las isotermas de PO_4^{3-} de los ensayos con los tres materiales reactivos se muestran en la Figura 4. 6. El carbón activo presenta una isoterma de tipo L o Langmuir, mientras que las isotermas de la clinoptilolita y la palygorskita son de tipo C de acuerdo a la clasificación propuesta por (Giles *et al.*, 1974a) y mostrada en la Figura 4. 1.

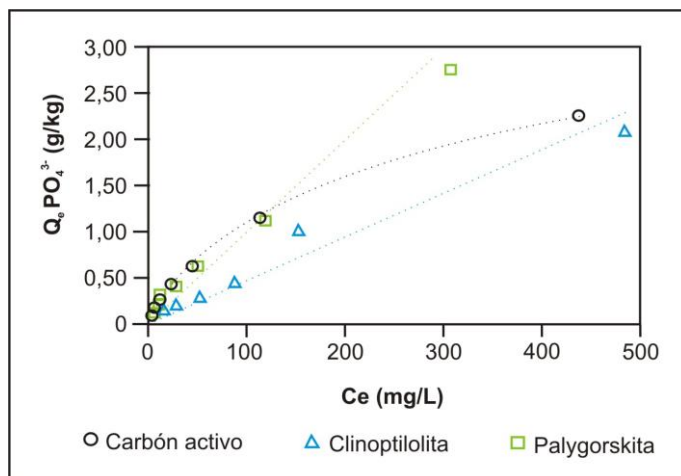


Figura 4. 6. Isotermas de sorción del PO_4^{3-} por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita.

La isoterma de tipo L del carbón activo se caracteriza por una pendiente inicial que no aumenta con la concentración inicial del adsorbato. En este sistema la sorción de PO_4^{3-} en el adsorbente se produce hasta que se forma una monocapa, y por lo tanto se alcanza la saturación, en torno a 2,40 g/kg (Figura 4. 6). La forma de esta isoterma es indicativa de una gran afinidad entre la superficie del adsorbente y las moléculas adsorbidas y se ha asociado tradicionalmente a la adsorción de solutos iónicos con baja competencia con las moléculas de solvente (Al-Degs *et al.*, 2008; Sposito, 2008).

Las isotermas de tipo C o de carácter lineal de la clinoptilolita y la palygorskita presentan una pendiente en la primera parte de la curva independiente de la concentración inicial de PO_4^{3-} en el ADS. La curva se prolonga con esta pendiente hasta alcanzar el máximo posible de sorción, situación a la que no se llega en ninguno de los dos casos. Este tipo de comportamiento es atribuido al hecho de que la cantidad de sustancia sorbida no llega a saturar todas las posiciones de sorción disponibles. Aunque la isoterma revela que los iones se distribuyen entre la interfase y la solución acuosa, no permite la identificación de un mecanismo concreto de sorción (Giles *et al.*, 1974b; Sposito, 2008). Con esta isoterma se obtiene un coeficiente de partición para el rango de concentración estudiado.

En la Tabla 4. 5 se muestran los resultados obtenidos del ajuste al modelo lineal, de la linealización de Freundlich y de la linealización de Langmuir. Los cuatro modelos empleados, especialmente el modelo lineal, el de Freundlich y el de Langmuir son consistentes e indican la afinidad de sorción de los tres materiales por PO_4^{3-} (valores de $R^2 \geq 0,97$). Sin embargo, teniendo en cuenta la forma de las isotermas de la Figura 4. 6, el modelo que mejor se ajusta a los datos es el de Freundlich para la clinoptilolita y la palygorskita y el de Langmuir para el caso del carbón activo.

Tabla 4. 5. Constantes y coeficientes de correlación de los modelos lineal, linealizado de Freundlich, linealizado de Langmuir y linealizado de Temkin para la sorción de PO_4^{3-} por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. K_d (L/kg); K_F ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n/\text{kg}$); K_L (L/mg); b (g/kg); B_T (J/mol); K_T (L/kg).

Lineal	Material reactivo	Parámetros			
		K_d	R^2		
	Carbón activo	5,647	0,83		
	Clinoptilolita	4,523	0,97		
	Palygorskita	9,440	0,98		
Freundlich		1/n	K_F	R^2	
	Carbón activo	0,65	5,506	0,98	
	Clinoptilolita	0,87	2,708	0,99	
	Palygorskita	0,67	5,605	0,99	
Langmuir		b	K_L	R_L	R^2
	Carbón activo	2,57	0,010	$8,93 \cdot 10^{-7}$	0,99
	Clinoptilolita	2,19	0,003	$9,46 \cdot 10^{-7}$	0,99
	Palygorskita	1,15	0,033	$2,86 \cdot 10^{-6}$	0,98
Temkin		B_T	K_T	R^2	
	Carbón activo	465,51	0,159	0,93	
	Clinoptilolita	599,91	0,041	0,87	
	Palygorskita	520,17	0,172	0,77	

Debido a que el ajuste del modelo de Langmuir en la clinoptilolita y la palygorskita es también muy bueno (valores de $R^2 \geq 0,98$), se pueden emplear los valores de b para comparar las máximas sorciones esperadas por cada material reactivo.

Atendiendo a dicho parámetro el material con mayor afinidad por PO_4^{3-} es el carbón activo (2,57 g/kg), seguido de la clinoptilolita (2,19 g/kg) y en último lugar de la palygorskita (1,15 g/kg). Sin embargo, comparando esta secuencia con la que se puede obtener de la Figura 4. 6 (mayor sorción de PO_4^{3-} por la palygorskita) parece producirse una incongruencia.

Como algunos autores han indicado (Harter, 1984; Kinniburgh, 1986; Bolster y Hornberger, 2007) el empleo de ecuaciones linealizadas en ocasiones conlleva errores de cálculo, obteniéndose sobreestimaciones o subestimaciones en el parámetro b como consecuencia de emplear en la linealización una menor variabilidad de datos y no tener en cuenta la distribución del error. Es por ello que en este caso los datos se han ajustado también mediante regresión no lineal al modelo de Freundlich y Langmuir empleando para ello la hoja de cálculo *Solver Add-In function* (Bolster y Hornberger, 2007). Los resultados se muestran en la Tabla 4. 6.

Tabla 4. 6. Constantes y coeficientes de correlación de los modelos no linealizados de Freundlich y Langmuir para la sorción de PO_4^{3-} por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. K_F (L/kg); K_L (L/kg); b (g/kg).

Material	Freundlich			Langmuir		
	n	K_F	R^2	b	K_L	R^2
Carbón activo	0,65	50,80	0,96	2,87	0,008	0,98
Clinoptilolita	0,63	32,19	0,86	3,63	0,002	0,96
Palygorskita	0,67	52,93	0,97	3,93	0,006	0,93

Se puede observar cómo no sólo ha cambiado la tendencia de b , sino que los valores han experimentado un apreciable incremento. En esta situación, la secuencia es palygorskita, seguida de clinoptilolita y carbón activo, siendo consistente con los resultados mostrados en la Figura 4. 6.

Por su parte el carbón activo y la clinoptilolita presentan, en este nuevo escenario obtenido de la regresión no lineal, mejor ajuste al modelo de Langmuir, indicando la saturación de las posiciones de sorción y homogeneidad de las energías del proceso de sorción. No obstante, para corroborar la homogeneidad de la energía de las posiciones de sorción, sería necesario un estudio que profundizara más en el estudio de estos procesos y que incluyera un análisis de Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier (FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), ya que numerosos estudios han comprobado heterogeneidad en las energías de sorción a pesar de los buenos ajustes al modelo de Langmuir (Tiwari *et al.*, 1993; Krishnan y Haridas, 2008).

En la Figura 4. 7 se muestran las isotermas de Freundlich linealizadas, obtenidas en los ensayos de sorción-desorción de PO_4^{3-} en los tres materiales estudiados. Como se puede apreciar, los puntos de desorción en todos los casos se sitúan por encima de los puntos correspondientes a la rama de sorción. Por lo tanto, el proceso de sorción-desorción presenta fenómenos de histéresis, la cual es un fenómeno común observado cuando el coeficiente de distribución es mayor en el paso de la desorción que en el de la sorción (Drillia *et al.*, 2005).

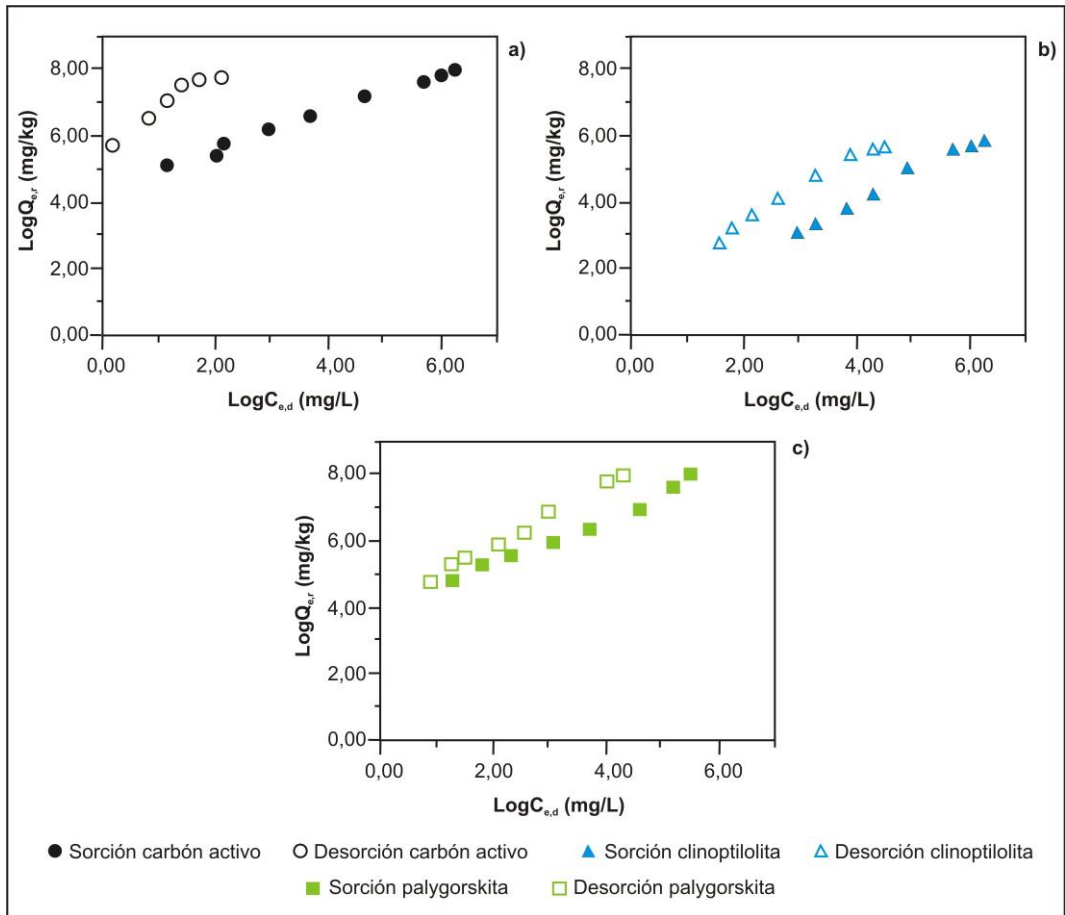


Figura 4. 7. Isothermas de Freundlich linealizadas para el proceso de sorción-desorción de PO_4^{3-} . **a)** Carbón activo; **b)** Clinoptilolita; **c)** Palygorskita. $C_{e,d}$ es la concentración de PO_4^{3-} en el equilibrio finalizados los ensayos de sorción y desorción respectivamente (mg/L); $Q_{e,d}$ es la cantidad de PO_4^{3-} retenidos en la fase sólida finalizados los ensayos de sorción y desorción, respectivamente (mg/kg).

En los tres materiales las cantidades de PO_4^{3-} retenidas (obtenidas en el paso de desorción) son mayores a las esperadas teniendo en cuenta las isothermas de sorción. Se trata de un fenómeno de histéresis positiva e implica que una fracción del contaminante sorbido está fuertemente retenida por el sólido y no es desorbida (Barriuso *et al.*, 1994).

En la Figura 4. 8 se muestran los valores del HI a diferentes concentraciones obtenidos a partir de los resultados de los ensayos de sorción-desorción realizados con los tres materiales. El material que presenta mayor HI es el carbón activo. Los valores del HI de la clinoptilolita y de la palygorskita son similares, encontrándose por debajo del valor de 6. En los tres casos se observa que a medida que aumenta la concentración inicial, aumenta el valor de HI y con ello la irreversibilidad del proceso.

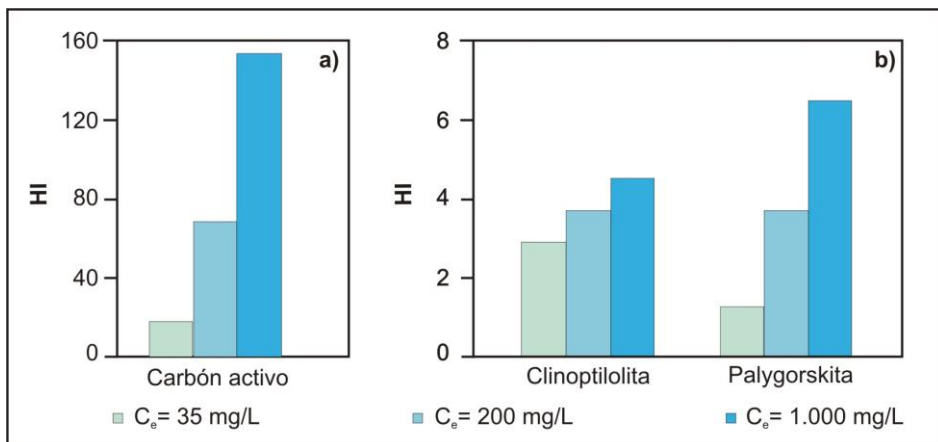


Figura 4. 8. Índice de histéresis (HI) de la sorción-desorción de 35, 200 y 1.000 mg/L de PO_4^{3-} en: **a)** carbón activo; **b)** clinoptilolita y palygorskita.

Otros autores (p.e. Barriuso *et al.*, 1994; Chefetz *et al.*, 2004; Tang *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2010) han atribuido esta tendencia a un efecto del gradiente de concentración del adsorbato en el sólido. Al aumentar la concentración inicial del soluto se crea un gradiente de concentraciones que fuerza a las moléculas adsorbidas a penetrar en los poros de la estructura del material de modo similar al proceso mostrado esquemáticamente en la Figura 4. 9. Al introducirse el adsorbato en las regiones microporosas y formar enlaces químicos con el material, el proceso de desorción se ve dificultado y por lo tanto una menor fracción de moléculas son desorbidas cuando se produce un cambio en las condiciones de equilibrio.

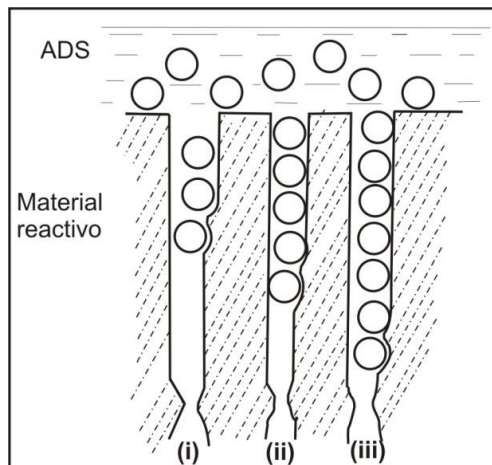


Figura 4. 9. Esquema del avance de la penetración del adsorbato en los microporos del sólido a medida que aumenta la concentración de aquel en la fase líquida. (i), (ii) y (iii) representan las diferentes etapas del avance (adaptado de Giles *et al.*, 1974a).

Teniendo en cuenta los datos de área superficial BET mostrados en la Tabla 3. 7 (*Capítulo III*) ($977,48 \text{ m}^2/\text{g}$, $27,27 \text{ m}^2/\text{g}$ y $150,63 \text{ m}^2/\text{g}$ para el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita respectivamente) y el volumen de microporos de la Tabla 3. 7 (*Capítulo III*) ($0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ del carbón activo, $0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$ de la clinoptilolita y $0,024 \text{ cm}^3/\text{g}$ de la palygorskita) parece corroborarse esta teoría. El material con mayor superficie y volumen de microporos es el carbón activo, lo que le confiere los valores tan altos de HI (el máximo se sitúa en torno a 160).

La irreversibilidad de la sorción de PO_4^{3-} en el carbón activo puede verificarse en la Figura 4. 10. En ella se muestran los porcentajes de sorción, desorción y retención de los diferentes compuestos. Puede verse como en el caso del carbón activo, prácticamente no se desorbe PO_4^{3-} , sino que el 98,9% de los mismos quedan retenidos sobre el material. También se puede comprobar cómo a pesar de que el grado de histéresis de la clinoptilolita y de la palygorskita es menor al caso ya mencionado, la irreversibilidad en el proceso de sorción de estos dos materiales es considerable, ya que quedan retenidos el 83,7% y el 92,6% de los PO_4^{3-} adsorbidos en la clinoptilolita y la palygorskita respectivamente.

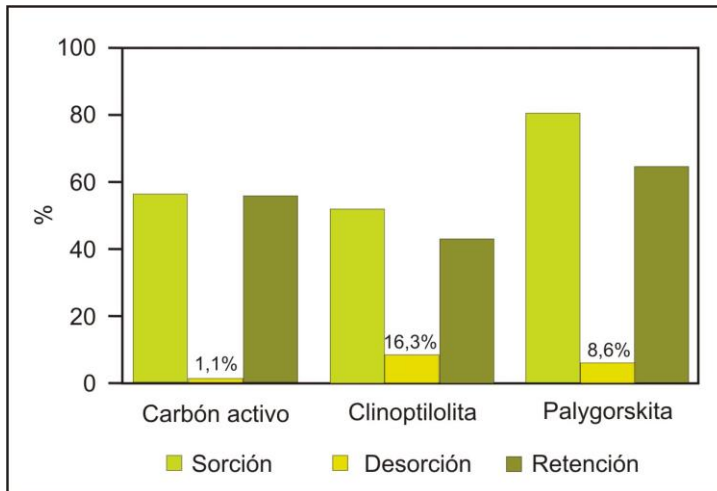


Figura 4. 10. Porcentajes de sorción, desorción y retención de PO_4^{3-} por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita de una concentración inicial de 1.000 mg/L. En la barra de desorción se indica el porcentaje al estar relacionado con la escala del eje Y por haber sido calculado respecto a la concentración sorbida.

4.2.1.1. Mecanismos de sorción

Debe tenerse en cuenta que algunos contaminantes pueden sufrir especiación en función del pH del medio acuoso en el que se encuentren disueltos, siendo este el caso del PO_4^{3-} . En la Figura 4. 11 se muestra dicha especiación y se observa como en el rango de pH de trabajo (7,5 – 8,5) las especies mayoritarias son H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} , susceptibles de adsorberse sobre superficies cargadas positivamente.

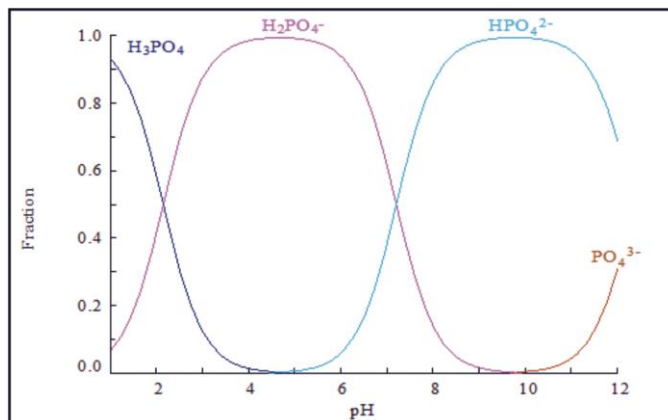


Figura 4. 11. Distribución de especies del PO_4^{3-} en función del pH de la disolución.

De acuerdo al porcentaje de amorfos obtenidos en los análisis físico-químicos, cabría esperar una mayor sorción de PO_4^{3-} por parte del carbón activo (Tabla 3. 3, *Capítulo III*). Sin embargo, como ya se ha indicado anteriormente, es la palygorskita el material que presenta una mayor

capacidad de sorción. Este hecho debe estar relacionado no sólo con su contenido en amorfos, sino también con la especiación del PO_4^{3-} , con el valor del pH_{pzc} y del pH de la disolución y en consecuencia, con la carga superficial del material (Sposito, 1998).

De acuerdo a Radovic *et al.* (2013) y Marsh y Rodríguez-Reinoso (2006), la sorción de compuestos inorgánicos por parte del carbón activo puede ser explicada de acuerdo a tres teorías de sorción diferentes. La primera de ellas considera las interacciones electrostáticas entre adsorbato-adsorbente. Éstas dependen fundamentalmente de la presencia de grupos funcionales en la superficie del carbón activo, preferiblemente complejos superficiales de oxígeno, siendo este proceso comparable a los procesos de intercambio iónico. Los principales grupos funcionales que intervienen en este tipo de proceso son el grupo carboxílico (-COOH) y el grupo fenólico (-OH). En el proceso de “cambio catiónico” se producen (-COOMOOC) y (-OMO-) respectivamente, siendo M el catión adsorbido en cuestión (Radovic *et al.*, 1997). No obstante, en los ensayos de sorción del carbón activo el pH es 8,83, valor superior al valor de pH_{pzc} (7,80), dando lugar así a una superficie cargada negativamente. En esas condiciones, el intercambio de ligandos entre los grupos carboxílicos (-COOH) y/o los grupos fenólicos (-OH) presentes en la superficie del carbón activo por H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} , así como las interacciones electrostáticas no se ven favorecidas (Radovic *et al.*, 2001; Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006; Krishnan y Haridas, 2008; Liu *et al.*, 2011; Shi *et al.*, 2011).

Además debe tenerse en cuenta que a pH básicos como al que se encuentra la solución (pH = 8,83), en la fase líquida se hayan numerosos grupos hidroxilo que pueden competir con los H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} por las escasas posiciones de sorción disponibles (p.e. Altundoğan y Tümen, 2002; Tanada *et al.*, 2003; Chitrakar *et al.*, 2006; Yan *et al.*, 2010).

La segunda de las teorías, y la que cuenta con menos evidencia científica, establece que el proceso responsable de la sorción de compuestos inorgánicos en carbón activo está relacionado con la presencia de microporos, los cuales pueden poseer elevados potenciales de sorción siendo capaces de retener iones, en este caso, de retener H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006; Radovic, 2013).

Y finalmente, la última teoría está estrechamente relacionada con la teoría de Lewis sobre ácidos y bases, que es aplicable al carbón activo por ser de carácter anfótero (ver grupos ácidos y básicos de la Tabla 3. 4, *Capítulo III*) (Radovic, 2013; Alfara *et al.*, 2004; Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006), siendo este mecanismo posiblemente el dominante (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006; Liu *et al.*, 2011).

Como ya se ha señalado en el *Capítulo III*, la sorción de H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} se relaciona con la presencia de oxi-hidróxidos de Fe, Si y Al en los materiales silicatados, ya que estos oxi-

hidróxidos posibilitan la formación de complejos de superficie (complejos de esfera interna) (Duchaufour, 1978; Sposito, 2008). Esta teoría también es la aplicada en los trabajos de Zhu y Zhu (2007), Zhu *et al.* (2009) y Hamdi y Srasra, (2012).

Las posibles configuraciones de estos complejos se muestran en la Figura 4. 12, donde S representa al oxi-hidróxido de Al, Fe o Si de la fase amorfa.

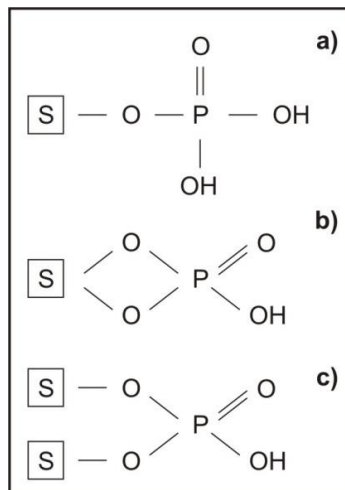


Figura 4. 12. Posibles configuraciones de los complejos de superficie de los PO_4^{3-} : a) complejo monodentado; b) complejo bidentado; c) complejo binuclear (Shin *et al.*, 2004).

Al igual que en el caso del carbón activo, el pH de los ensayos genera una carga variable en la clinoptilolita ($\text{pH} = 7,83$; $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,90$; $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$), lo que de nuevo dificulta la sorción de aniones debido a las repulsiones electrostáticas. A pesar de ello, la adsorción de PO_4^{3-} en la clinoptilolita se debe producir por complejación superficial con los oxi-hidróxidos de Fe, Al y Si de acuerdo a las reacciones mostradas en la Figura 4. 12.

A diferencia del carbón activo y la clinoptilolita, la palygorskita presenta un equilibrio entre las cargas superficiales positivas y negativas dado que el pH de la disolución es muy similar al pH_{pzc} de la palygorskita ($\text{pH} = 7,47$; $\text{pH}_{\text{pzc}} = 7,50$; $\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{pzc}}$). En este caso las repulsiones electrostáticas no tienen una magnitud tan elevada como en los dos casos anteriores, por lo que puede adsorber mayor cantidad de aniones.

En cualquier caso, la afinidad de los PO_4^{3-} por la palygorskita está condicionada fundamentalmente por las reacciones de intercambio de ligandos con los grupos $-\text{OH}$ de los oxi-hidróxidos de Fe, Al y Si que forman complejos de cambio con la palygorskita (formación de complejos de esfera interna) y de las interacciones electrostáticas (Antelo *et al.*, 2005; Chitrakar *et al.*, 2006; Ma y Zhu, 2006; Sposito, 2008; Yan *et al.*, 2010). Precisamente, la existencia de estos dos tipos de interacciones son las que se relacionan con el mejor ajuste que presenta la

palygorskita al modelo de Freundlich frente al de Langmuir, ya que la teoría en la que se basa el modelo de Freundlich asume formación de multicapa y heterogeneidad en las energías de sorción.

Asimismo, la irreversibilidad del proceso de sorción y la histéresis observada en las Figura 4. 8 y 4. 10 parece corroborar la formación de complejos de superficie mediante el intercambio de ligandos, proceso que implica la formación de complejos de esfera interna, muy estables, y por lo tanto de carácter irreversible (Sposito, 2008).

4.2.2. NH_4^+

En la Figura 4. 13a y b se muestran las isotermas de sorción obtenidas para NH_4^+ con el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. De acuerdo a la clasificación propuesta por Giles *et al.* (1974a) y mostrada en la Figura 4. 1, la isoterma de sorción del NH_4^+ es de tipo H en el carbón activo y la palygorskita y de tipo L para la clinoptilolita.

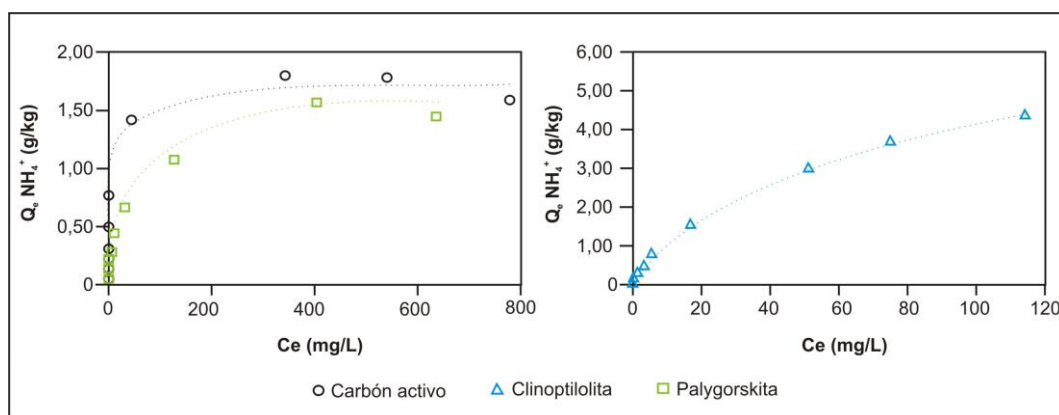


Figura 4. 13. Isotermas de sorción del NH_4^+ por: a) el carbón activo y la palygorskita; b) la clinoptilolita.

Como ocurría en el caso de la sorción de PO_4^{3-} la isoterma de tipo L o de Langmuir de NH_4^+ mostrada por la clinoptilolita se caracteriza por una curvatura no lineal cóncava hacia la abscisa. Además se observa que se ha alcanzado un valor máximo de sorción dando lugar a una *plateau* en la gráfica, localizada en torno a 1,50 g/kg para el carbón activo. En el caso de la palygorskita, la tendencia de la isoterma parece indicar que la *plateau* se alcanzará en torno a los 4,50 - 5 g/kg para la clinoptilolita.

Las isotermas de tipo H o de gran afinidad mostradas por el carbón activo y la palygorskita, son la versión extrema de la isoterma de tipo L. Se caracterizan por presentar una pronunciada pendiente inicial, indicativa de fuertes interacciones entre adsorbato y adsorbente, normalmente

vinculadas a la formación de complejos de esfera interna o a significativas interacciones de *van der Waals* (Sposito, 2008).

En la Tabla 4. 7 se muestran los resultados de los ajustes del modelo lineal, linealizado de Freundlich y linealizado de Langmuir. Como se puede observar el modelo de Langmuir es el que mejor representa los resultados de la sorción de NH_4^+ , presentando valores de $R^2 > 0,97$.

Tabla 4. 7. Constantes y coeficientes de correlación de los modelos lineal, linealizado de Freundlich, linealizado de Langmuir y linealizado de Temkin para la sorción de NH_4^+ por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. K_d (L/kg); K_F ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n/\text{kg}$); K_L (L/mg); b (g/kg); B_T (J/mol); K_T (L/kg).

Lineal	Material reactivo	Parámetros			
		K_d		R^2	
	Carbón activo	3,390		0,10	
	Clinoptilolita	52,377		0,92	
	Palygorskita	2,693		0,32	
Freundlich		1/n	K_F	R^2	
	Carbón activo	2,77	2,441	0,89	
	Clinoptilolita	0,77	9,163	0,99	
	Palygorskita	0,49	7,120	0,92	
Langmuir		b	K_L	R_L	R^2
	Carbón activo	1,74	0,117	$1,03 \cdot 10^{-6}$	1,00
	Clinoptilolita	5,33	0,029	$4,92 \cdot 10^{-6}$	0,99
	Palygorskita	1,74	0,029	$9,00 \cdot 10^{-7}$	0,97
Temkin		B_T	K_T	R^2	
	Carbón activo	149,72	16,749	0,93	
	Clinoptilolita	679,44	1,050	0,85	
	Palygorskita	234,39	0,639	0,99	

En términos de capacidad de sorción de NH_4^+ , la clinoptilolita es el material con mayor capacidad de sorción (valores de b de 5,33, 1,74 y 1,74 g/kg para la clinoptilolita, el carbón activo y la palygorskita respectivamente, Tabla 4. 7). De acuerdo al valor de b se observa que el carbón activo también tiene cierta capacidad para sorber NH_4^+ .

Los resultados de los ensayos de sorción-desorción de NH_4^+ por parte de la clinoptilolita y la palygorskita se muestran en la Figura 4. 14a y b respectivamente, como isotermas de Freundlich linealizadas. Debido a que en la mayoría de los puntos tanto de sorción como de desorción del carbón activo la cantidad de NH_4^+ de la muestra es inferior al límite de detección del equipo, no

se han podido realizar las isothermas correspondientes. De ello se puede concluir que la sorción de NH_4^+ por parte del carbón activo es de carácter irreversible.

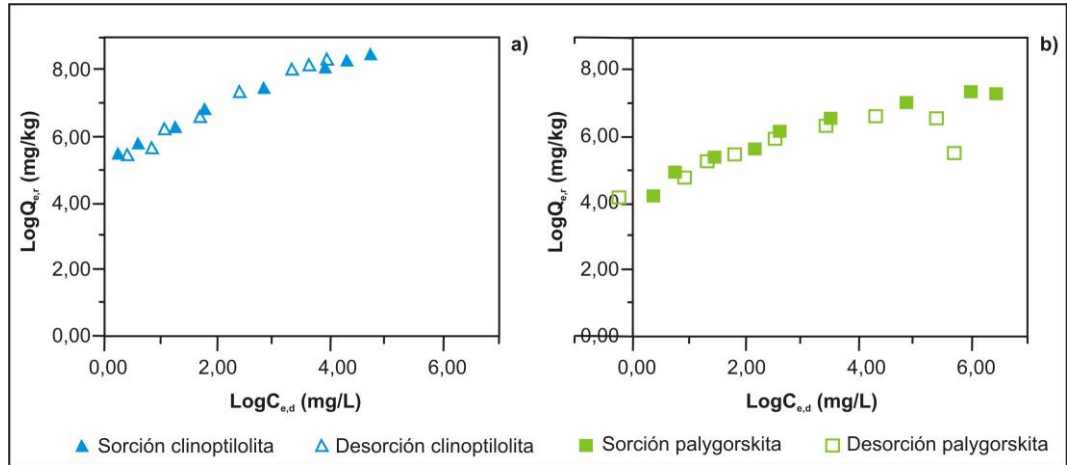


Figura 4. 14. Isothermas de Freundlich linealizadas para el proceso de sorción y desorción de NH_4^+ . **a)** Clinoptilolita; **b)** Palygorskita. $C_{e,d}$ es la concentración de NH_4^+ en el equilibrio finalizados los ensayos de sorción y desorción respectivamente (mg/L); $Q_{e,d}$ es la cantidad de NH_4^+ retenidos en la fase sólida finalizados los ensayos de sorción y desorción, respectivamente (mg/kg).

En el caso de los dos materiales silicatados (exceptuando las altas concentraciones para la palygorskita), parece no existir proceso de histéresis en la sorción-desorción de NH_4^+ , ya que la rama de desorción se sitúa sobre la rama de sorción. Diferente es el caso de las altas concentraciones de la palygorskita, donde se observa un desvío de la rama de desorción respecto a la de sorción, localizándose los puntos de la desorción por debajo de la rama de sorción. Este hecho se conoce como histéresis negativa (Barriuso *et al.*, 1994).

Analizando los HI de la sorción-desorción de 35, 200 y 1.000 mg/L de NH_4^+ mostrados en la Figura 4. 15, la clinoptilolita y la palygorskita muestran tendencias contrarias especialmente en las concentraciones más elevadas. Por un lado, la clinoptilolita tiene un HI mayor o igual a 0,2 para las tres concentraciones indicando un mínimo grado de irreversibilidad (valores muy bajos de HI). Por su parte, los HI de la palygorskita son siempre inferiores a 0, indicando la completa reversibilidad del proceso y la ausencia de histéresis.

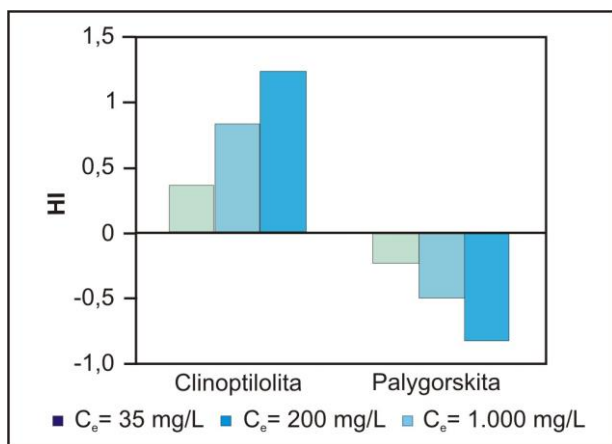


Figura 4. 15. Índice de histeresis (HI) de la sorción-desorción de 35, 200 y 1.000 mg/L de NH_4^+ en la clinoptilolita y la palygorskita.

Tras la comparación de los resultados mostrados en las Figuras 4. 14 y 4. 15, la teoría del proceso reversible de la sorción-desorción del NH_4^+ por la clinoptilolita y la palygorskita es refutable, ya que el HI indica que el proceso es irreversible en la clinoptilolita ($\text{HI} > 0$).

Para esclarecer los resultados, en la Figura 4. 16 se muestran las isotermas de sorción-desorción de NH_4^+ para ambos materiales.

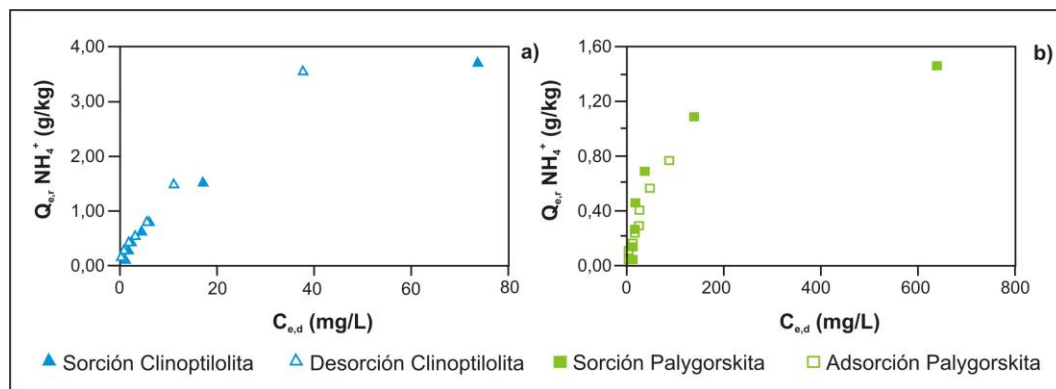


Figura 4. 16. Isotermas de sorción-desorción de NH_4^+ en: **a)** la clinoptilolita; **b)** la palygorskita.

Esta figura demuestra que el proceso de sorción-desorción es histerítico e irreversible en la clinoptilolita y reversible en la palygorskita. Se puede apreciar como de los 1.000 mg/L iniciales la clinoptilolita sorbe prácticamente la totalidad de los mismos, obteniéndose una concentración remanente tras el proceso de sorción (C_e) de aproximadamente 75 mg/L, es decir, se han retenido aproximadamente 925 mg/L. Tras el ensayo de desorción, se observa que de los 925 mg/L previamente retenidos, tan sólo se desorben unos 40 mg/L de NH_4^+ ($C_d \approx 40$ mg/L) (Figura 4.

16a). Esto conlleva que $Q_e \approx Q$ y que $C_e \approx C_d$, obteniéndose así dos isothermas prácticamente idénticas.

Sin embargo se puede apreciar en la Figura 4. 16b, como efectivamente el proceso de sorción de la palygorskita es de carácter reversible, ya que en el punto inicial de 1.000 mg/L, tan sólo se sorben unos 300 mg/L ($C_e \approx 700$ mg/L), de los cuales casi la mitad son desorbidos en la etapa siguiente ($C_d \approx 150$ mg/L), reteniéndose, por tanto, sólo unos 150 mg/L de la concentración inicial.

Retomando los resultados mostrados en la Figura 4. 15 se aprecia que el HI de la clinoptilolita aumenta con la concentración inicial de NH_4^+ mientras que en la palygorskita el HI disminuye. El aumento del HI para el primer caso puede ser explicado con la teoría del fenómeno del gradiente de concentración expuesto anteriormente. Sin embargo, el descenso en el HI de la sorción-desorción del NH_4^+ de la palygorskita se puede deber a que a bajas concentraciones el NH_4^+ ocupa primero las posiciones de mayor energía. A medida que aumenta la concentración del contaminante se adsorbe en posiciones de menor energía, siendo por lo tanto más favorable su desorción y dando lugar a un menor grado de histéresis y a procesos con mayor grado de reversibilidad (Zhang *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2011).

En la Figura 4. 17 se muestra que tras el ensayo de sorción-desorción de una concentración inicial de 1.000 mg/L de NH_4^+ en el carbón activo, el 38% de la cantidad previamente sorbida es desorbida. Este porcentaje debe estar determinado por la fisisorción que tiene lugar (Domingo-García *et al.*, 2002) y por el NH_4^+ disuelto en las volúmenes de agua que rellenan los poros. Además se deduce que están teniendo lugar fenómenos derivados del gradiente de concentración (Bandosz y Petit, 2009).

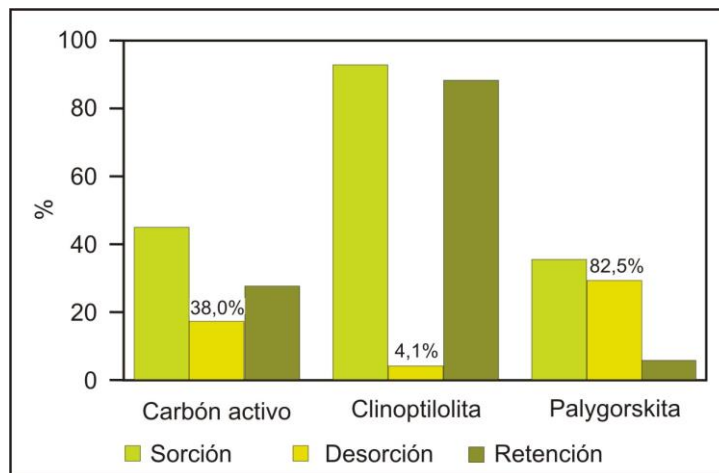


Figura 4. 17. Porcentajes de sorción, desorción y eliminación de NH_4^+ seleccionados a una concentración inicial de 1.000 mg/L. En la barra de desorción se indica el porcentaje correspondiente al no estar relacionado con la escala del eje Y por haber sido calculado respecto a la concentración sorbida.

De acuerdo a la Figura 4. 17 el carbón activo es capaz de retener más de un 60% del NH_4^+ inicialmente sorbido, siendo este porcentaje inferior al mostrado por la clinoptilolita (95% aproximadamente) y mayor que el de la palygorskita (8% aproximadamente). Las mismas tendencias se aprecian en la cantidad total de NH_4^+ eliminada por cada compuesto.

De forma global, la capacidad de eliminación de NH_4^+ por parte del carbón activo es inferior al 30% (Figura 4. 17). Debido al pequeño tamaño del NH_4^+ y al carácter básico del mismo, es necesario que para su sorción el carbón activo posea pequeños poros y una superficie ácida (Stoeckli *et al.*, 2004; Le Leuch y Bandosz, 2007). Sin embargo, el carbón activo empleado es de carácter básico (Tabla 3. 4, *Capítulo III*) y si bien no se conoce el tamaño medio de poro, generalmente en los carbones activos dominan los poros de 10-20 Å. Por lo tanto, para mejorar la sorción de este contaminante sería necesario someter al carbón activo a un pretratamiento que modifique sus propiedades superficiales (Bandosz y Petit, 2009).

4.2.2.1. Mecanismos de sorción

La sorción de NH_4^+ por parte del carbón activo está parcialmente determinada por la fisisorción, relacionada a su vez con la presencia de microporos y fuerzas de *van der Waals*. Otro factor responsable de la sorción de NH_4^+ por el carbón activo es la presencia de agua. Los microporos del carbón activo tienen afinidad por las moléculas de agua por lo que se espera la formación de una lámina de agua en dichos poros (McCallum *et al.*, 1999). En esta lámina el NH_4^+ se disuelve quedando así retenido (Bandosz y Petit, 2009).

El segundo tipo de proceso de sorción implicado es la quimisorción. Está relacionada con la presencia de grupos ácidos en el carbón activo tales como grupos carboxilo, lactónicos y fenoles (Tabla 3. 4, *Capítulo III*) que tienen tendencia a sorber bases (Park y Kim, 2005; Halim *et al.*, 2010). Asimismo la lámina de agua presente en los poros de pequeño diámetro favorece la desprotonación de los grupos carboxílicos, pudiendo reaccionar entonces con el NH_4^+ (Le Leuch y Bandosz, 2007; Bandosz y Petit, 2009). Además hay que tener en cuenta para explicar el proceso de sorción que el carbón activo se encuentra cargado negativamente, aumentando así su capacidad para adsorber cationes como el NH_4^+ ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$).

El comportamiento de sorción irreversible observado para el carbón activo sería explicado por la implicación de procesos de quimisorción, caracterizados por generar una sorción más fuerte que la fisisorción (Masel, 1996; Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).

En relación a los materiales silicatados, en ambos casos la sorción de NH_4^+ se produce fundamentalmente por intercambio catiónico de este catión (junto con el Na^+ , K^+ y Mg^{2+}) por el

Ca^{2+} , tal y como se muestra en la Tabla 4. 8 para el caso de la clinoptilolita y en la Tabla 4. 9 para la palygorskita.

Tabla 4. 8. Balance catiónico en meq/L de la clinoptilolita para una concentración inicial de 55 mg/L de NH_4^+ .

	meq/L ADS	meq/L equilibrio	Δ meq/L
Na^+	6,46	1,77	-4,68
NH_4^+	3,21	0,07	-3,14
K^+	0,85	0,87	0,02
Mg^{2+}	2,47	1,59	-0,89
Ca^{2+}	3,26	10,85	7,59
			-1,10

Tabla 4. 9. Balance catiónico en meq/L de la palygorskita para una concentración inicial de 55 mg/L de NH_4^+ .

	meq/L ADS	meq/L equilibrio	Δ meq/L
Na^+	6,51	6,39	-0,12
NH_4^+	3,19	0,27	-2,94
K^+	0,83	0,26	-0,57
Mg^{2+}	2,45	2,11	-0,34
Ca^{2+}	3,08	8,60	5,52
			1,55

Se observa que el balance final es negativo en el caso de la clinoptilolita (-1,10 meq/L) y positivo en el de la palygorskita (1,55 meq/L). El desequilibrio de la clinoptilolita se puede deber a la presencia de otros metales en las posiciones de intercambio de la estructura de la clinoptilolita, que también se hayan intercambiado junto con el Ca^{2+} por el Na^+ y Mg^{2+} y que no han sido analizados en estos ensayos.

Además del intercambio catiónico en la sorción de NH_4^+ por parte de la clinoptilolita deben tenerse en cuenta las interacciones electrostáticas, ya que su superficie se encuentra cargada negativamente al ser el pH de la solución superior al pH_{pzc} . Este proceso contribuye al desequilibrio negativo obtenido en el balance catiónico de la Tabla 4. 8, donde toda la sorción del NH_4^+ ha sido atribuida a un intercambio con el Ca^{2+} , cuando en realidad pueden coexistir procesos de intercambio y de interacciones electrostáticas. Lai (2005) obtuvo resultados similares con clinoptilolita, atribuyéndolo no sólo al intercambio catiónico sino a otros procesos como la precipitación y la complejación superficial.

Por el contrario, en el caso de la palygorskita se observa un exceso de Ca^{2+} (Tabla 4. 9) (desequilibrio positivo), es decir, se ha desorbido más cantidad de la atribuible únicamente al intercambio catiónico. Como ocurre en suelos carbonatados y yesíferos (Polemio y Rhoades, 1977), es posible que la palygorskita contenga pequeñas cantidades de carbonatos (CaCO_3) y yesos (CaSO_4) que se estén disolviendo y contribuyan de esa manera al incremento de Ca^{2+} en la fase acuosa.

Son diversos los trabajos realizados tanto con arcillas y zeolitas que corroboran la sorción de NH_4^+ por procesos de intercambio catiónico (Rožić *et al.*, 2000; Ji *et al.*, 2007; Wang y Peng, 2010). Además los resultados aquí obtenidos coinciden con los expuestos en el trabajo de Halim *et al.* (2010). Estos autores estudiaron la adsorción de NH_4^+ por la clinoptilolita, el carbón activo y una mezcla de ambos, obteniendo mejores resultados para el caso de la clinoptilolita debido a su CIC, pero observando también buenos resultados para el carbón activo debido a su elevada superficie específica y a su volumen de microporos.

En la Tabla 4. 7 se observa que el material con mayor capacidad para adsorber NH_4^+ (5,33 g/kg frente a 1,74 g/kg de la palygorskita y el carbón activo) es la clinoptilolita, aspecto condicionado fundamentalmente por su mayor CIC (Tabla 3. 3, *Capítulo III*).

La irreversibilidad en el caso de la clinoptilolita y la reversibilidad en el de la palygorskita se deben a la afinidad de cada uno de los materiales por las diferentes bases de cambio. Tal y como se ha expuesto en el *Capítulo III* la clinoptilolita presenta una mayor afinidad por los cationes monovalentes frente a los divalentes (Boettinger y Ming, 2002), por lo que aunque haya un exceso de Ca^{2+} en la solución de desorción, al realizarse el ensayo con CaCl_2 , este catión divalente no reemplaza al NH_4^+ que se encuentra fuertemente retenido. Hedström y Rastas (2008) realizaron ensayos de sorción y desorción de NH_4^+ en columna, empleando como material de relleno clinoptilolita. Obtuvieron bajos porcentajes de recuperación de NH_4^+ y establecieron que para lograr una mejor recuperación, el agua del influente debe contener una concentración elevada de Na^+ .

Por el contrario la BC dominante de la palygorskita es el Ca^{2+} (Tabla 3. 3, *Capítulo III*), por lo que al ser puesta en contacto con CaCl_2 , esta base reemplaza al NH_4^+ intercambiado previamente. Este hecho hace que la palygorskita tan sólo sea capaz de eliminar el 5% del NH_4^+ presente en la solución inicial (Figura 4. 17).

4.2.3. COD

Las isotermas del COD en los tres materiales son de nuevo de tipo C (Figura 4. 18) caracterizadas por una pendiente inicial lineal. De la pendiente de la recta se deduce que el material con más capacidad de sorción de este conjunto de compuestos de carbono es la clinoptilolita.

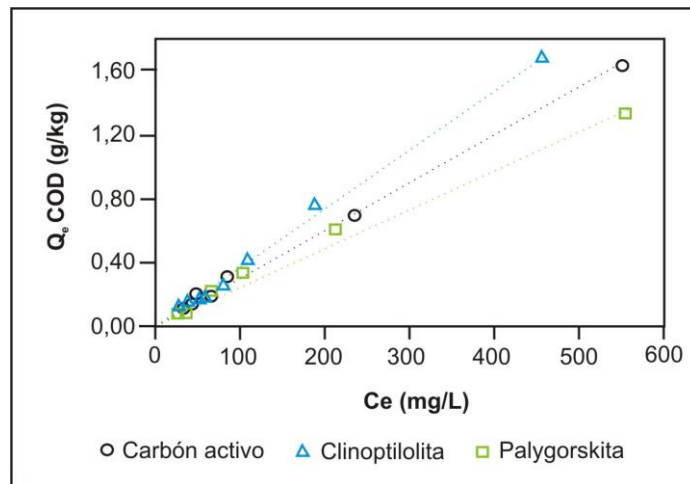


Figura 4. 18. Isothermas de sorción de COD del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita.

En la Tabla 4. 10 se muestran los resultados obtenidos de las regresiones lineales de Freundlich y de Langmuir, así como los resultados del ajuste del modelo lineal. Se ha obtenido que tanto el modelo lineal como el modelo de Freundlich se ajustan muy bien a los datos experimentales ($R^2 \geq 0,98$). Sin embargo, atendiendo a las isotermas mostradas en la Figura 4. 18 se ha elegido como modelo que mejor describe los datos el modelo lineal.

Tabla 4. 10. Constantes y coeficientes de correlación de los modelos lineal, linealizado de Freundlich, linealizado de Langmuir y linealizado de Temkin para la sorción de COD por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. K_d (L/kg); K_F ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n/\text{kg}$); K_L (L/mg); b (g/kg); B_T (J/mol); K_T (L/kg).

Lineal	Material reactivo	Parámetros			R^2
		K_d			
	Carbón activo	2,755			0,99
	Clinoptilolita	3,233			1,00
	Palygorskita	2,094			0,99
Freundlich		1/n	K_F		R^2
	Carbón activo	1,58	2,681		0,99
	Clinoptilolita	1,13	1,470		0,99
	Palygorskita	1,08	1,180		0,98
Langmuir		b	K_L	R_L	R^2
	Carbón activo	3,45	0,001	$4,50 \cdot 10^{-7}$	0,96
	Clinoptilolita	NA	NA	NA	NA
	Palygorskita	NA	NA	NA	NA
Temkin		B_T	K_T		R^2
	Carbón activo	873,99	0,003		0,90
	Clinoptilolita	565,92	0,022		0,87
	Palygorskita	407,14	0,025		0,91

*NA → No Aplica

Se observa que el modelo de Langmuir no es aplicable al caso de la sorción de COD por parte ni de la clinoptilolita ni de la palygorskita. Se debe a que en la representación gráfica de $1/C_e$ vs $1/Q_e$, la ordenada en el origen tiende a 0. Como se ha expuesto en el apartado 3.8.3. el parámetro b se obtiene de la inversa del valor del origen de ordenadas, y por lo tanto tiende a infinito en este caso. El hecho de que b tienda a infinito se interpreta con una elevada capacidad de sorción por parte del material reactivo, verificado además por el hecho de que en las isotermas de la Figura 4. 18, no se ha alcanzado el *plateau* característico de la saturación en un proceso de sorción.

En la Figura 4. 19 se muestran las isothermas linealizadas de la sorción-desorción de COD para los tres materiales. En todas ellas parece que la desorción es superior a la sorción a una concentración dada de COD, dado que la rama de desorción se localiza desplazada hacia la derecha respecto a la rama de sorción, indicando que la sorción no es un proceso reversible. Las cantidades desorbidas de COD son inferiores a las esperadas a partir de la isoterma de sorción, por lo que se trata de una histéresis positiva y sugiere que una cantidad considerable de COD está fuertemente retenida sobre la superficie de los materiales siendo difícil su desorción (Barriuso *et al.*, 1994).

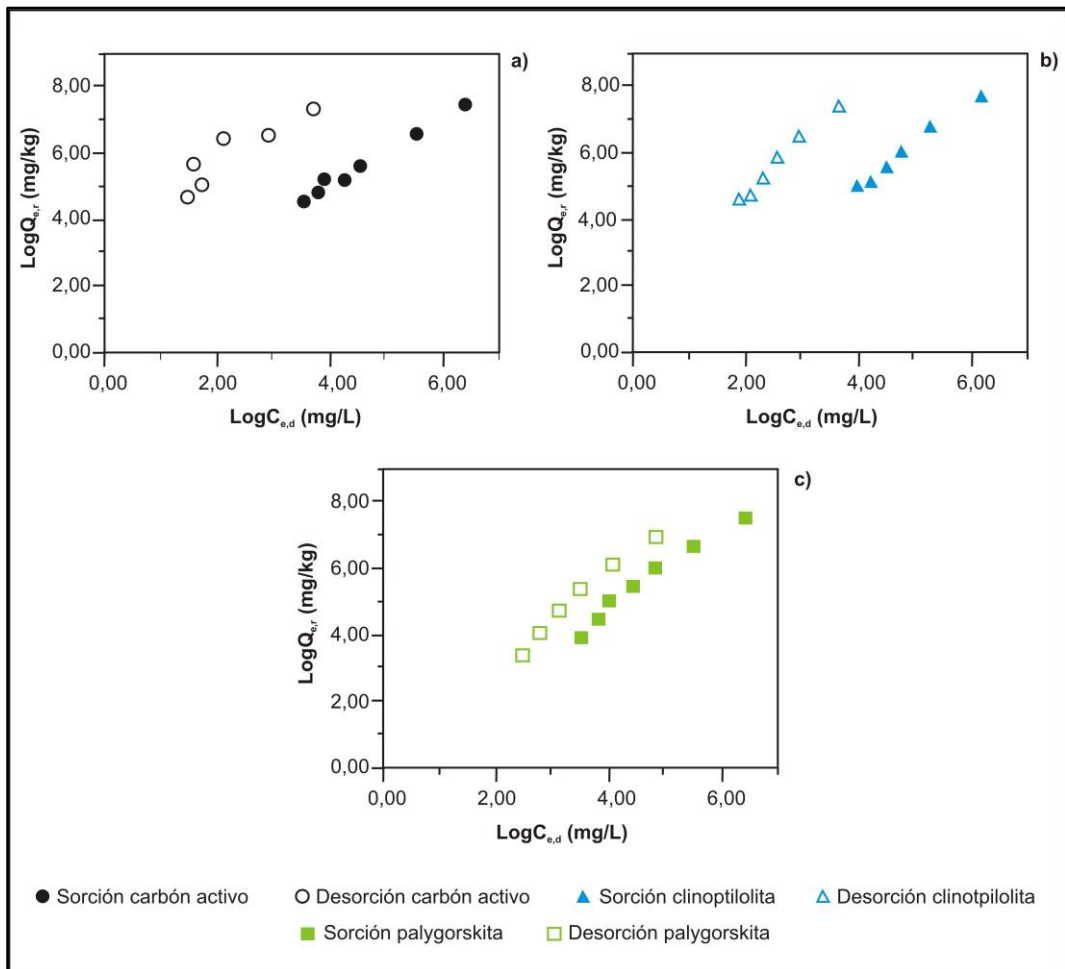


Figura 4. 19. Isothermas de Freundlich linealizadas para el proceso de sorción y desorción de COD. **a)** Carboneo activo; **b)** Clinoptilolita; **c)** Palygorskita. $C_{e,d}$ es la concentración de COD en el equilibrio finalizados los ensayos de sorción y desorción respectivamente (mg/L); $Q_{e,d}$ es la cantidad de COD retenidos en la fase sólida finalizados los ensayos de sorción y desorción, respectivamente (mg/kg).

En relación a la evolución de los HI con la concentración de COD mostrada la Figura 4. 20, se observa como los tres materiales presentan la misma tendencia: el HI aumenta con la concentración inicial de COD, si bien el índice es muy inferior en el caso de la palygorskita, no superando el valor de 0,60 en ninguna de las tres concentraciones. Es este material el que presenta mayor grado de reversibilidad en el proceso de sorción.

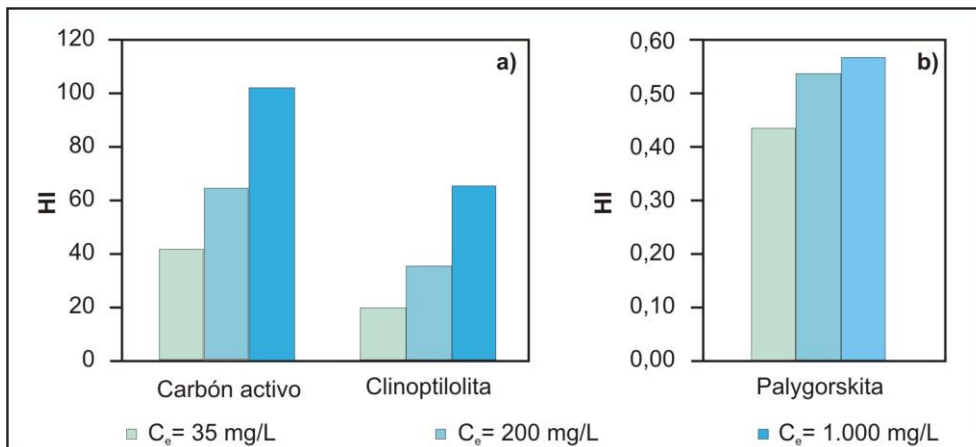


Figura 4. 20. Índice de histéresis (HI) de la sorción-desorción de 35, 200 y 1.000 mg/L del COD en: **a)** carbón activo y clinoptilolita; **b)** palygorskita. (Nótese que la escala de HI en la palygorskita es menor en tres órdenes de magnitud).

Los materiales más eficientes para la eliminación del COD del ADS son el carbón activo y la clinoptilolita, ya que en ambos casos aproximadamente el 90% del COD sorbido queda retenido, tal y como se puede apreciar en la Figura 4. 21.

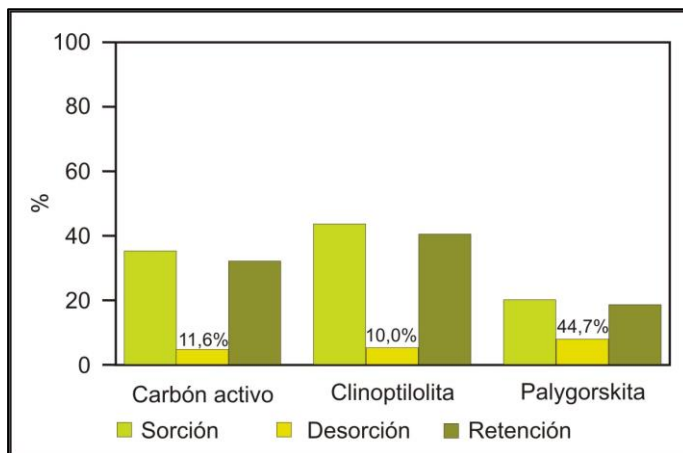


Figura 4. 21. Porcentajes de sorción, desorción y retención de COD por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita de una concentración inicial de 1.000 mg/L. En la barra de desorción se indica el porcentaje desorbido al no estar relacionado con la escala del eje Y por haber sido calculado respecto a la concentración sorbida.

4.2.3.1. Mecanismos de sorción

Con anterioridad a explicar en profundidad los procesos de sorción por cada uno de los materiales, debe indicarse que el COD en este estudio podría equivaler a la Materia Orgánica Natural (NOM – *Natural Organic Matter*) de otros trabajos, y que como ella, posee generalmente una carga negativa atribuida a los grupos carboxílicos y fenólicos (Perdue *et al.*, 1980; Perdue y Lytle, 1983; Bjelopavlic *et al.*, 1999). Además se trata de una mezcla compleja de compuestos orgánicos, que van desde ácidos hidrofílicos hasta aminoácidos y proteínas (Belin *et al.*, 1993; Bjelopavlic *et al.*, 1999). Debido a esta heterogeneidad la sorción de este grupo de sustancias es un proceso relativamente complejo en el que tienen lugar interacciones tanto electrostáticas como no electrostáticas (Moreno-Castilla, 2004; Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).

La distribución del tamaño de poros del carbón activo y el tamaño de las moléculas que conforman el COD son dos parámetros determinantes de la sorción del mismo. Con respecto a esto, se espera una buena sorción de aquellas moléculas de pequeño diámetro en los microporos y una mayor afinidad por las moléculas de tamaño intermedio o grande en los mesoporos y macroporos (Dastgheib *et al.*, 2004; Karanfil, 2006).

Una vez más, el papel del pH_{pzc} del carbón activo es determinante del comportamiento sorbente de dicho material (Dastgheib *et al.*, 2004). Puesto que el carbón activo se encuentra cargado negativamente ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$), la sorción de este tipo de compuestos de carga negativa debe estar relacionada con interacciones no electrostáticas como son las interacciones hidrofóbicas, los puentes de hidrógeno y las interacciones π - π entre las partes aromáticas de los compuestos orgánicos y la superficie del carbón activo. En estos casos, el grado de sorción y la cantidad de adsorbente cubierto por adsorbato depende de la porosidad del carbón activo y del tamaño molecular de las distintas moléculas que conforman el COD (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).

Por otro lado, y aunque tradicionalmente los estudios de sorción de COD se han realizado con suelos que exponen la relación de la adsorción de COD con el contenido en oxi-hidróxidos de Fe, Si y Al (Gu *et al.*, 1995; Kaiser *et al.*, 1996; Chorover y Amistadi, 2001), también existen algunos estudios que relacionan la presencia de Fe en el carbón activo con la sorción de COD (Dastgheib *et al.*, 2004; Cheng *et al.*, 2005). Por lo tanto la formación de enlaces con esta fase también debe estar teniendo lugar, ya que es el material más rico de los tres en oxi-hidróxidos de Fe, Al y Si.

Como ya se ha indicado el parámetro del COD engloba una mezcla compleja de compuestos, siendo también complejo el proceso de sorción de los mismos por los materiales silicatados. En la sorción de COD por parte de la palygorskita y la clinoptilolita debe darse una mezcla de interacciones: puentes catiónicos y de agua, interacciones hidrofóbicas y transferencias de carga para las moléculas neutras o aniónicas; intercambio catiónico para los cationes; intercambio

aniónico y de ligandos para las aniónicas; e interacciones de *van der Waals* para las neutras (Calvet, 1989; Delle Site, 2001; Yuan y Theng, 2011).

La irreversibilidad del proceso de sorción del carbón activo y de la clinoptilolita también está relacionada con el tipo de enlace formado entre el COD y el material. Las interacciones deben corresponder al tipo de intercambio de ligandos, que da lugar a la formación de complejos de superficie, enlaces de carácter fuerte y por lo tanto irreversibles. Son varios los trabajos que demuestran la irreversibilidad del proceso. Kahle *et al.* (2004) estudiaron la sorción de DOC en diferentes suelos y en diferentes fases minerales (montmorillonita, illita y kaolinita), concluyendo que el proceso de sorción era de carácter irreversible debido fundamentalmente a la formación de complejos de superficie con los grupos hidroxilo de los óxidos y con las superficies de los bordes de los minerales. Gu *et al.* (1995), Kaiser y Guggenberger (2000), Oren y Chefetz (2012) y Saidy *et al.* (2013) obtuvieron también irreversibilidad en el proceso, sugiriendo para ello este mismo tipo de interacciones. A pesar de lo expuesto, no deben descartarse los enlaces de otra naturaleza, como pueden ser los puentes catiónicos, el intercambio iónico, las interacciones hidrofóbicas y las interacciones *van der Waals*.

También en la Figura 4. 21 se puede observar la gran diferencia en los porcentajes de sorción y de eliminación de COD por parte de los dos silicatos. Esta diferencia no parece estar relacionada únicamente con el mayor porcentaje de amorfos presentes en la clinoptilolita que en la palygorskita, sino también con su mayor CIC y su mayor contenido en materia orgánica. Trabajos como el de Arnarson y Keil (2000), Feng *et al.* (2005) y Saidy *et al.* (2013) demuestran que en la sorción de COD desempeñan un papel fundamental los cationes polivalentes intercambiables como el Ca^{2+} y el Mg^{2+} , ya que pueden actuar como puentes de unión entre la superficie mineral cargada negativamente y los grupos funcionales aniónicos de la materia orgánica (los denominados puentes catiónicos).

En cuanto al contenido en materia orgánica Calvet (1989) y Sposito (2008) indican que la sorción de compuestos orgánicos puede verse potenciada por las interacciones hidrofóbicas con la materia orgánica y por el establecimiento de interacciones de *van der Waals* con la misma, pudiendo ser este otro de los motivos que explicarían la mayor retención de COD por parte de la clinoptilolita.

Como se ha mostrado en la Figura 4. 20 la palygorskita es el material con menor grado de irreversibilidad, observándose como más del 40% del COD sorbido es posteriormente desorbido (Figura 4. 21). Estos resultados se asemejan a los presentados por Baham y Sposito (1994), que observaron reversibilidad en el proceso de sorción, vinculada a interacciones de carácter débil con la superficie de los minerales. Dichos autores establecieron que estas interacciones, en lugar de implicar un enlace químico, debían estar relacionadas con fenómenos de fisorción. Ya que

en la palygorskita desorbe aproximadamente el 50% de la cantidad de COD previamente sorbido, deben coexistir tanto enlaces físicos como químicos. Entre estos últimos, cabría resaltar las interacciones de *van der Waals* y los puentes catiónicos y de agua por ser los que menos requerimientos energéticos presentan (Baham y Sposito, 1994; Chorover y Amistadi, 2001).

4.2.4. Consideraciones generales sobre la sorción de PO_4^{3-} , NH_4^+ y COD

Una de las conclusiones más interesantes que se puede obtener de los ensayos tipo *batch* son secuencias de afinidad por los contaminantes. En algunos estudios para determinar dicha secuencia se ha empleado el término *b*. Sin embargo, en este trabajo no se considera a este parámetro como apropiado, por contemplar únicamente la etapa de sorción y no tener en cuenta la desorción que se puede producir. Otros trabajos, emplean el término K_d cuyo uso ha sido descartado aquí por dos motivos: al igual que *b* sólo hace referencia a la etapa de la sorción y, además, algunos compuestos no presentan un buen ajuste al modelo lineal, y por consiguiente el valor de K_d obtenido no es representativo del proceso (es el caso de la sorción de PO_4^{3-} por el carbón activo). Por ello para establecer la secuencia de afinidad de cada uno de los materiales por los contaminantes estudiados, se ha empleado el porcentaje de eliminación logrado para una concentración inicial de 1.000 mg/L por cada uno de ellos al finalizar los ensayos de sorción-desorción, y cuyos valores se muestran en las Figuras 4. 10, 4. 11 y 4. 12.

El carbón activo sigue la siguiente secuencia de afinidad: $\text{PO}_4^{3-} > \text{COD} > \text{NH}_4^+$ siendo determinantes para la misma su estructura microporosa, su pH_{pzc} , su superficie de carácter anfótero y su contenido en oxo-hidróxidos de Fe, Si y Al. La secuencia mostrada por la clinoptilolita es $\text{NH}_4^+ > \text{PO}_4^{3-} > \text{COD}$, determinada fundamentalmente por su elevada CIC y por su contenido en amorfos. Finalmente, se ha obtenido que la palygorskita elimina de mayor a menor eficacia $\text{PO}_4^{3-} > \text{COD} > \text{NH}_4^+$. En este caso el pH_{pzc} así como el contenido en amorfos y su afinidad por bases divalentes (relacionado con la CIC) son los principales factores que definen esa secuencia de sorción.

De los tres tipos de contaminantes estudiados, el menos retenido es el COD. Esto se puede deber a que incluye una gran variedad de moléculas de un rango de tamaños muy amplio, siendo mayor la probabilidad de que alguno de los tamaños no sea el adecuado para su sorción sobre las diferentes superficies. Además, el COD está formado por moléculas con un gran espectro de hidrofobicidades y de cargas, por lo que las propiedades de algunas de ellas hacen más difícil su sorción por presentar interacciones repulsivas con el material reactivo (p.e. aquellas moléculas cargas negativamente en el caso de la palygorskita y de la clinoptilolita).

A pesar de ser el compuesto que menor sorción sufre en términos absolutos, una fracción muy elevada de la parte sorbida es fuertemente retenida y por lo tanto no desorbida, especialmente en los casos del carbón activo y la clinoptilolita (Figura 4. 21). Esta irreversibilidad del proceso se puede deber a que las moléculas que forman el COD quedan atrapadas en los micro y mesoporos de los materiales (Huang *et al.*, 2003). Esta teoría parece ser aplicable al caso aquí presentado ya que el carbón activo es el material que más COD retiene y el que mayor área superficial y volumen de microporos presenta de los tres estudiados.

Tanto el carbón activo, como la clinoptilolita y la palygorskita sorben con gran eficacia PO_4^{3-} (Tabla 4. 6), el cual además, no es desorbido de las superficies reactivas (Figura 4. 10). Lo que asegura que, tras periodos lluviosos no se producirán grandes lixiviados de este contaminante. Como contrapartida a este hecho, se puede predecir una saturación del lecho permeable reactivo más temprana que en aquellos escenarios en los que haya mayor desorción del contaminante.

5. CONCLUSIONES

La cinética de la sorción es muy dependiente de las propiedades tanto físicas como químicas de los materiales adsorbentes, lo cual a su vez influye en el mecanismo de sorción. Los resultados de los ensayos cinéticos ponen de manifiesto la no idoneidad del tamaño de partícula empleado en estos ensayos. Por otra parte, debe considerarse que tamaños inferiores facilitarían una rápida colmatación del lecho permeable reactivo y dificultarían el funcionamiento de la misma.

El modelo cinético de pseudo-segundo orden presenta mejor ajuste que el resto de modelos utilizados (primer orden, pseudo-primer orden y Elovich). En consecuencia, este modelo puede ser empleado en la predicción de la cinética de la sorción de todos los compuestos por cada uno de los tres materiales estudiados. Además este modelo parece sugerir que la quimisorción es el tipo de sorción que está teniendo lugar.

En cuanto a la etapa limitante del proceso de transporte, el estudio de los mecanismos de difusión manifiesta que si bien la difusión intrapartícula es un proceso que tiene lugar en el sistema, no es el paso limitante de la sorción, sino que ésta se ve limitada por la difusión laminar.

Los resultados de los ensayos de sorción presentan mejor ajuste al modelo de Freundlich para la sorción de PO_4^{3-} por la palygorskita, al modelo Langmuir para la sorción de PO_4^{3-} por los otros dos materiales y en el caso del NH_4^+ para los tres y al modelo lineal para la sorción de COD. En todos los casos las capacidades de sorción son inferiores a las recogidas por la bibliografía debido a la no optimización de los parámetros de la sorción, a la no modificación de los materiales y a la competencia por las posiciones de sorción con el resto de iones presentes en el

ADS. Además se ha obtenido en la mayoría de los casos que la sorción-desorción de los compuestos es de carácter histerítico e irreversible en menor o mayor grado, lo que contribuye a la retención del contaminante en el material reactivo.

Estos estudios también han permitido dilucidar las principales interacciones que tienen lugar en la sorción de los contaminantes. Éstas son:

- Carbón activo: en la sorción de las sustancias inorgánicas los principales procesos son las interacciones electrostáticas entre los grupos funcionales y los contaminantes y las interacciones de naturaleza ácido-base. Además la gran área BET y el gran volumen de microporos facilitan la sorción de dichos compuestos. Para la sorción de los compuestos orgánicos (DOC), tienen lugar también interacciones de carácter no electrostáticas, como son las interacciones hidrofóbicas, puentes de hidrógeno e interacciones π - π . La complejación superficial con oxi-hidróxidos de Fe, Al y Si tampoco debe ser descartada.
- Clinoptilolita: la mayor contribución para la sorción PO_4^{3-} es de la formación de complejos de esfera interna (complejación superficial). Por su parte, en la retención del NH_4^+ contribuyen fundamentalmente las interacciones de intercambio catiónico y las interacciones electrostáticas condicionadas por el pH de la solución y el pH_{pzc} del material. Finalmente para la sorción de COD deben estar formándose: puentes catiónicos y de agua, interacciones hidrofóbicas y transferencias de carga para las moléculas neutras o aniónicas; intercambio catiónico para los cationes; intercambio aniónico y de ligandos para las aniónicas; e interacciones de *van der Waals* para las neutras
- Palygorskita: el intercambio de ligandos con los oxi-hidróxidos, las interacciones electrostáticas y la presencia de microporos son los principales factores responsables de la sorción de PO_4^{3-} por parte de este material. De nuevo la sorción de NH_4^+ está determinada por el intercambio catiónico y en la sorción de COD influyen los mismos mecanismos descritos para la clinoptilolita.

Aunque en este estudio se han dilucidado algunos de los posibles procesos de sorción que pueden estar teniendo lugar entre los contaminantes y los materiales reactivos estudiados, sería necesario un análisis FTIR adicional para determinar las interacciones que han tenido lugar entre la ADS y los materiales reactivos. Si bien muchos de los resultados mostrados presentan un buen ajuste al modelo de Langmuir, el cual asume sorción en monocapa y homogeneidad en las energías de las posiciones de sorción, probablemente el estudio de FTIR revelaría una gran heterogeneidad de grupos funcionales, y en consiguiente, se podría contrastar la heterogeneidad

en las interacciones que tienen lugar en el sistema. Asimismo un estudio FTIR comparativo antes y después de los procesos de sorción revelaría cambios en los espectros de los materiales, a partir de lo cual se podrían inferir determinados mecanismos de sorción.

Por otro lado, el desarrollo de un estudio termodinámico si bien no esclarecería las interacciones o tipos de enlace que se han desarrollado, si podría ayudar a esclarecer si dominan procesos de quimi o fisisorción, además de indicar lo favorable o desfavorable que es el procesos así como su espontaneidad y su endo/exotermicidad.

Finalmente indicar que se recomienda la implementación de un programa de monitorización de las aguas subterráneas en la zona de instalación del lecho permeable reactivo. Esto se debe fundamentalmente a dos aspectos:

- Se ha comprobado que la sorción de NH_4^+ en la palygorskita es un proceso reversible, especialmente si el agua posee una elevada concentración de Ca^{2+} . Puesto que el agua de lluvia de la zona de instalación del lecho permeable reactivo no presenta una elevada concentración de cationes divalentes, es probable que la desorción no sea tan elevada como la mostrada en este estudio. Este aspecto necesitará de mayor investigación en la parcela experimental.
- En este programa de monitorización también debe considerarse el caso del COD. Para este contaminante se han observado retenciones no muy elevadas pero gran irreversibilidad en el proceso de sorción, por lo que debería analizarse en la zona de estudio si la cantidad de COD no retenida por el lecho permeable reactivo puede suponer una amenaza para la preservación de la calidad del acuífero.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., El-Sheikh, A. H., Walker, G. M. (2008) Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dye. Pigment.* **77**(1), 16–23.
- Alfarra, A., Frackowiak, E., Béguin, F. (2004) The HSAB concept as a means to interpret the adsorption of metal ions onto activated carbons. *Appl. Surf. Sci.* **228**(1-4), 84–92.
- Al-Futaisi, A., Jamrah, A., Al-Hanai, R. (2007) Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite. *Desalination* **214**(1-3), 327–342.
- Altundoğan, H. S., Tümen, F. (2002) Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite. I: Effect of pH on the adsorption of various phosphates. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* John Wiley & Sons, Ltd. **77**(1), 77–85.
- Angelakis, A. N., Marecos Do Monte, M. H. F., Bontoux, L., Asano, T. (1999) The status of wastewater reuse practice in the Mediterranean basin: need for guidelines. *Water Res.* **33**(10), 2201–2217.
- Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R., Arce, F. (2005) Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface. *J. Colloid Interface Sci.* **285**(2), 476–86.
- Arnarson, T. S., Keil, R. G. (2000) Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite. *Mar. Chem.* **71**(3-4), 309–320.
- Aroua, M. K., Yin, C. Y., Lim, F. N., Kan, W. L., Daud, W. M. A. W. (2009) Effect of impregnation of activated carbon with chelating polymer on adsorption kinetics of Pb²⁺. *J. Hazard. Mater.* **166**(2,3), 1526–1529.
- Asano, T. (1985) *Artificial recharge of groundwater*. Butterworth-Heinemann. 608 p.
- Baham, J., Sposito, G. (1994) Adsorption of dissolved organic carbon extracted from sewage sludge on montmorillonite and kaolinite in the presence of metal ions. *J. Environ. Qual.* **23**(1), 147–153.
- Bandosz, T. J., Petit, C. (2009) On the reactive adsorption of ammonia on activated carbons modified by impregnation with inorganic compounds. *J. Colloid Interface Sci.* **338**(2), 329–45.
- Bansal, R. C., Goyal, M. (2005) *Activated carbon adsorption*. Boca Raton (EE.UU): Taylor & Francis. 472 p.
- Barriuso, E., Laird, D. A., Koskinen, W. C., Dowdy, R. H. (1994) Atrazine desorption from smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **58**, 1632–1638.
- Belin, C., Quéllec, C., Lamotte, M., Ewald, M., Simon, P. (1993) Characterization by fluorescence of the dissolved organic matter in natural water. Application to fractions obtained by tangential ultrafiltration and XAD resin isolation. *Environ. Technol.* **14**(12), 1131–1144.
- Berkowitz, B., Dror, I., Yaron, B. (2014) *Contaminant Geochemistry: Interactions and Transport in the Subsurface Environment*. Eur. J. Soil Sci. Rehovot (Israel): Springer, 2nd ed. 577 p.
- Bernal, M. P., Lopez-Real, J. M. (1993) Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials. *Bioresour. Technol.* **43**(1), 27–33.
- Bhattacharya, A. K., Venkobachar, C. (1984) Removal of Cadmium (II) by Low Cost Adsorbents. *J. Environ. Eng.* **110**, 110–122.
- Bjelopavlic, M., Newcombe, G., Hayes, R. (1999) Adsorption of NOM onto Activated Carbon: Effect of Surface Charge, Ionic Strength, and Pore Volume Distribution. *J. Colloid Interface Sci.* **210**(2), 271–280.
- Boettinger, J. L., Ming, D. W. (2002) Zeolites. In: *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, Eds. Dixon & Schulze. Madison (USA): Soil Sciences Society of America, Book Serie., 585–610.
- Bolster, C. H., Hornberger, G. M. (2007) On the use of linearized Langmuir equations. *Soil Sci. Soc. Am.* **71**(6), 1796–1806.
- Boyd, G. E., Adamson, A. W., Meyers, L. S. (1947) The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2836–2848.
- Calvet, R. (1989) Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Perspect.* **83**, 145–177.
- Casas, A., Tapias, J., Bustamante, I. de, Iglesias, J. A., Miguel, A. de, Lillo, J., Leal, M., Candela, L., Cabrera, M. C., Palacios-Díaz, M. P., Salas, J. J., Martín, I., Mas, J. (2012) *Guía Metodológica para el uso de aguas regeneradas en riego y recarga de acuíferos*. Consolider-Tragua. 46 p.

- Chefetz, B., Bilkis, Y. I., Polubesova, T. (2004) Sorption-desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments. *Water Res.* **38**(20), 4383–94.
- Cheng, W., Dastgheib, S. A., Karanfil, T. (2005) Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons. *Water Res.* **39**(11), 2281–90.
- Chien, S. H., Clayton, W. R. (1980) Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **44**, 265–268.
- Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K., Hirotsu, T. (2006) Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. *J. Colloid Interface Sci.* **298**(2), 602–8.
- Chorover, J., Amistadi, M. K. (2001) Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**(1), 95–109.
- Dastgheib, S. A., Karanfil, T., Cheng, W. (2004) Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters. *Carbon N. Y.* **42**(3), 547–557.
- Delle Site, A. (2001) Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* American Institute of physics **30**(1), 187–439.
- de Miguel, A., Martínez-Hernández, V., Leal, M., González-Naranjo, V., Bustamante, I. de, Lillo, J., Martín, I., Salas, J. J., Palacios-Díaz, M. P. (2013) Short-term effects of reclaimed water irrigation: *Jatropha curcas* L. cultivation. *Ecol. Eng.* **50**, 44–51.
- Domingo-García, M., Groszek, A., López-Garzón, F. J., Pérez-Mendoza, M. (2002) Dynamic adsorption of ammonia on activated carbons measured by flow microcalorimetry. *Appl. Catal. A Gen.* **233**(1-2), 141–150.
- Drillia, P., Stamatielatu, K., Lyberatos, G. (2005) Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. *Chemosphere* **60**(8), 1034–1044.
- Duchauffour, P. (1978) *Manual de edafología*. Barcelona (España): Toray-Masson. 476 p.
- Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Rice, E. W., Greenberg, A. E. (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. (A. P. H. Association & A. W. W. A. E. Federation, Eds.). Washington, D.C., 21st ed. 1325 p.
- El-Kamash, A. M., Zaki, A. A., Geleel, M. A. El. (2005) Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A. *J. Hazard. Mater.* **127**, 211–220.
- Feng, X., Simpson, A. J., Simpson, M. J. (2005) Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces. *Org. Geochem.* **36**(11), 1553–1566.
- Fetter, C. W. (1999) *Contaminant Hydrogeology*. Long Grove, Illinois: Waveland Press, Inc., 2nd ed. 500 p.
- Freundlich, H. (1906) Über die adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **57**(A), 385–470.
- Giles, C. H., Smith, D., Huitson, A. (1974a) A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* **47**(3), 755–765.
- Giles, C. H., D'Silva, A. P., Easton, I. A. (1974b) A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *J. Colloid Interface Sci.* **47**(3), 766–778.
- Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J. F. (1995) Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**(2), 219–229.
- Haberhauer, G., Pfeiffer, L., Gerzabek, M. H., Kirchmann, H., Aquino, A. J. A., Tunega, D., Lischka, H. (2001) Response of sorption processes of MCPA to the amount and origin of organic matter in a long-term field experiment. *Eur. J. Soil Sci.* Blackwell Science Ltd **52**(2), 279–286.
- Halim, A. A., Aziz, H. A., Johari, M. A. M., Ariffin, K. S. (2010) Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment. *Desalination* **262**, 31–35.
- Hamdi, N., Srasra, E. (2012) Removal of phosphate ions from aqueous solution using Tunisian clays minerals and synthetic zeolite. *J. Environ. Sci.* **24**(4), 617–623.
- Hameed, B. H., Tan, I. A. W., Ahmad, A. L. (2008) Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chem. Eng. J.* **144**(2), 235–244.
- Harter, R. D. (1984) Curve-fit errors in Langmuir adsorption maxima. *Soil Sci. Soc. Am.* **48**, 749–752.

- Hedström, A., Rastas Amofah, L. (2008) Adsorption and desorption of ammonium by clinoptilolite adsorbent in municipal wastewater treatment systems. *J. Environ. Eng. Sci.* NRC Research Press **7**(1), 53–61.
- Ho, Y. S. (2004) Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*. Kluwer Academic Publishers **59**(1), 171–177.
- Ho, Y. S. (2006) Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* **136**(3), 681–689.
- Ho, Y. S., McKay, G. (1998) The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Can. J. Chem. Eng.* Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company **76**(4), 822–827.
- Ho, Y. S., McKay, G. (1999a) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* **34**(5), 451–465.
- Ho, Y. S., McKay, G. (1999b) The sorption of lead(II) ions on peat. *Water Res.* **33**(2), 578–584.
- Huang, H., Xiao, X., Yan, B., Yang, L. (2010) Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. *J. Hazard. Mater.* **175**(1-3), 247–52.
- Huang, W., Peng, P., Yu, Z., Fu, J. (2003) Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Appl. Geochemistry* **18**(7), 955–972.
- Huang, W., Yu, H., Weber, J. W. (1998) Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments: 1. A comparative analysis of experimental protocols. *J. Contam. Hydrol.* **31**(1–2), 129–148.
- Hussain, S., Aziz, H. A., Isa, M. H., Adlan, M. N., Asaari, F. A. H. (2007) Physico-chemical method for ammonia removal from synthetic wastewater using limestone and GAC in batch and column studies. *Bioresour. Technol.* **98**(4), 874–880.
- Ji, Z.-Y., Yuan, J.-S., Li, X.-G. (2007) Removal of ammonium from wastewater using calcium form clinoptilolite. *J. Hazard. Mater.* **141**(3), 483–488.
- Kahle, M., Kleber, M., Jahn, R. (2004) Retention of dissolved organic matter by phyllosilicate and soil clay fractions in relation to mineral properties. *Org. Geochem.* **35**(3), 269–276.
- Kaiser, K., Guggenberger, G. (2000) The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Org. Geochem.* **31**(7-8), 711–725.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., Zech, W. (1996) Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils. *Geoderma* **74**(3-4), 281–303.
- Kalavathy, M. H., Karthikeyan, T., Rajgopal, S., Miranda, L. R. (2005) Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H3PO4-activated rubber wood sawdust. *J. Colloid Interface Sci.* **292**(2), 354–362.
- Karanfil, T. (2006) Activated carbon adsorption in drinking water treatment. In: *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation* Interface Science and Technology, Ed. Bandosz. Oxford (England): Elsevier, Vol. 7, 345–373.
- Kavitha, D., Namasivayam, C. (2007) Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresour. Technol.* **98**(1), 14–21.
- Kinniburgh, D. G. (1986) General purpose adsorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.* **20**(9), 895–904.
- Krishnan, K. A., Haridas, A. (2008) Removal of phosphate from aqueous solutions and sewage using natural and surface modified coir pith. *J. Hazard. Mater.* **152**(2), 527–35.
- Kumar, P., Sudha, S., Chand, S., Srivastava, V. (2010) Phosphate Removal from Aqueous Solution Using Coir-Pith Activated Carbon. *Sep. Sci. Technol.* Taylor & Francis **45**(10), 1463–1470.
- Lagergren, S., Svenska, B. K. (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Veternskapsakad Handl.* **24**(4), 1–39.
- Lai, R. (2005) *The use of clinoptilolite as permeable reactive barrier substrate for acid rock drainage*. Thesis. The University of British Columbia. 455 p.
- Langmuir, D. (1997) *Aqueous Environmental Geochemistry*. New Jersey (EE.UU): Prentice-Hall, Inc. 600 p.
- Langmuir, I. (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **40**(9), 1361–1403.
- Le Leuch, L. M., Bandosz, T. J. (2007) The role of water and surface acidity on the reactive adsorption of ammonia on modified activated carbons. *Carbon N. Y.* **45**(3), 568–578.

- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthés, V., Krimissa, M. (2007) Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochemistry* **22**(2), 249–275.
- Liu, J., Wan, L., Zhang, L., Zhou, Q. (2011) Effect of pH, ionic strength, and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber. *J. Colloid Interface Sci.* **364**(2), 490–6.
- Ma, J., Zhu, L. (2006) Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene to inorgano-organo-bentonite from water. *J. Hazard. Mater.* **136**(3), 982–8.
- Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. (2006) *Activated Carbon*. Elsevier Science & Technology. 536 p.
- Masel, R. I. (1996) *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. John Wiley & Sons, Inc. 818 p.
- McCallum, C. L., Bandosz, T. J., McGrother, S. C., Müller, E. A., Gubbins, K. E. (1999) A Molecular Model for Adsorption of Water on Activated Carbon: Comparison of Simulation and Experiment. *Langmuir* **15**(2), 533–544.
- Mohan, D., Singh, K. P. (2002) Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste. *Water Res.* **36**(9), 2304–2318.
- Moreno-Castilla, C. (2004) Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon N. Y.* **42**(1), 83–94.
- Murillo-Torres, R., Durán-Álvarez, J. C., Prado, B., Jiménez-Cisneros, B. (2012) Sorption and mobility of two micropollutants in three agricultural soils: A comparative analysis of their behavior in batch and column experiments. *Geoderma* **189–190**(0), 462–468.
- OECD. (2000) Adsorption - Desorption using a batch equilibrium method. *OECD Guidel. Test. Chem.* OECD.
- OECD. (2001) Simulation Test - Aerobic Sewage Treatment: 303 A: Activated Sludge Units - 303 B: Biofilms. OECD.
- Oren, A., Chefetz, B. (2012) Successive sorption–desorption cycles of dissolved organic matter in mineral soil matrices. *Geoderma* **189–190**(0), 108–115.
- Özacar, M., Şengil, İ. A. (2005) A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochem.* **40**(2), 565–572.
- Park, S.-J., Kim, B.-J. (2005) Ammonia removal of activated carbon fibers produced by oxyfluorination. *J. Colloid Interface Sci.* **291**(2), 597–9.
- Perdue, E. M., Lytle, C. R. (1983) Distribution Model for Binding of Protons and Metal Ions by Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* **17**, 654–660.
- Perdue, E. M., Reuter, J. H., Ghosal, M. (1980) The operational nature of acidic functional group analyses and its impact on mathematical descriptions of acid-base equilibria in humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**(11), 1841–1851.
- Polemio, M., Rhoades, J. D. (1977) Determinating Cation Exchange Capacity: a new procedure for calcareous and gypsiferous soils. *Soil Sci. Soc. Am.* **41**, 524–528.
- Radovic, L. R. (2013) *Chemistry & Physics of Carbon*. (L. R. Radovic, Ed.) Chemistry and Physics of Carbon. New York (EE.UU): Taylor & Francis, 31st ed. 267 p.
- Radovic, L. R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. (2001) Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In: *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. Radovic. New York (EE.UU): Taylor & Francis, volumen 27., 227–406.
- Radovic, L. R., Silva, I. F., Ume, J. I., Menéndez, J. A., Leon y Leon, C. A., Scaroni, A. W. (1997) An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon N. Y.* **35**(9), 1339–1348.
- Reichenberg, D. (1953) Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange. *J. Am. Chem. Soc.* **75**(3), 589–597.
- Rožić, M., Cerjan-Stefanović, Š., Kurajica, S., Vančina, V., Hodžić, E. (2000) Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Water Res.* **34**(14), 3675–3681.
- Saidy, A. R., Smernik, R. J., Baldock, J. A., Kaiser, K., Sanderman, J. (2013) The sorption of organic carbon onto differing clay minerals in the presence and absence of hydrous iron oxide. *Geoderma* **209–210**(0), 15–21.

- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., Imboden, D. M. (2003) *Environmental Organic Chemistry*. New Jersey (EE.UU): John Wiley & Sons, Inc., 2nd ed. 1313 p.
- Sharifnia, S., Khadivi, M. A., Shojaeimehr, T., Shavisi, Y. (2012) Characterization, isotherm and kinetic studies for ammonium ion adsorption by light expanded clay aggregate (LECA). *J. Saudi Chem. Soc. In press*.
- Shi, Z. L., Liu, F. M., Yao, S. H. (2011) Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe(III) oxide. *New Carbon Mater.* **26**(4), 299–306.
- Shin, E. W., Han, J. S., Jang, M., Min, S. H., Park, J. K., Rowell, R. M. (2004) Phosphate Adsorption on Aluminum-Impregnated Mesoporous Silicates: Surface Structure and Behavior of Adsorbents. *Environ. Sci. Technol.* **38**(3), 912–917.
- Snoeyink, V. L., Jenkins, D. (1980) *Water Chemistry*. Wa. New York (EE.UU): Wiley. 463 p.
- Sparks, D. L., Suarez, D. L. (1991) *Rates of Soil Chemical Processes*. (Sparks, Suarez, Eds.). Madison (USA): SSA Special Publication n°27. 392 p.
- Sposito, G. (1998) On Points of Zero Charge. *Environ. Sci. Technol.* **32**(19), 2815–2819.
- Sposito, G. (2008) *The chemistry of soils*. New York, USA: Oxford University Press, 2nd ed.
- Stoekli, F., Guillot, A., Slati, A. M. (2004) Specific and non-specific interactions between ammonia and activated carbons. *Carbon N. Y.* **42**(8-9), 1619–1624.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., Hameed, B. H. (2008) Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination* **225**(1-3), 13–28.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., Hameed, B. H. (2009) Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *J. Hazard. Mater.* **164**(2-3), 473–482.
- Tanada, S., Kabayama, M., Kawasaki, N., Sakiyama, T., Nakamura, T., Araki, M., Tamura, T. (2003) Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide. *J. Colloid Interface Sci.* **257**(1), 135–140.
- Tang, Z., Zhang, W., Chen, Y. (2009) Adsorption and desorption characteristics of monosulfuron in Chinese soils. *J. Hazard. Mater.* **166**(2,3), 1351–1356.
- Temkin, M. J., Pyzhev, V. (1940) Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 217–222.
- Tiwari, R. K., Ghosh, S. K., Rupainwar, D. C., Sharma, Y. C. (1993) Managing aqueous solutions rich in Mn(II): an inexpensive technique. *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* Elsevier **70**(2), 131–137.
- Varshney, K. G., Khan, A. A., Gupta, U., Maheshwari, S. M. (1996) Kinetics of adsorption of phosphamidon on antimony (V) phosphate cation exchanger: evaluation of the order of reaction and some physical parameters. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **113**(1–2), 19–23.
- von Oepen, B., Kördel, W., Klein, W. (1991) Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106. *Chemosphere* **22**(3-4), 285–304.
- Wang, S., Peng, Y. (2010) Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* **156**(1), 11–24.
- Wang, Y., Pei, Z., Shan, X., Chen, G., Zhang, J., Xie, Y., Zheng, L. (2011) Effects of metal cations on sorption-desorption of p-nitrophenol onto wheat ash. *J. Environ. Sci.* **23**(1), 112–118.
- Wang, Z., Nie, E., Li, J., Yang, M., Zhao, Y., Luo, X., Zheng, Z. (2012) Equilibrium and kinetics of adsorption of phosphate onto iron-doped activated carbon. *Environ. Sci. Pollut. Res.* Springer-Verlag **19**(7), 2908–2917.
- Weber, W. J., Morris, J. C. (1962) Advances in water pollution research: removal of biologically resistant pollutant from waste water by adsorption. *Int. Conf. Water Pollut. Symp.* Oxford (Inglaterra): Pergamon, 231–266.
- Wen, D., Ho, Y. S., Tang, X. (2006) Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite. *J. Hazard. Mater.* **133**(B), 252–256.
- Yan, L., Xu, Y., Yu, H., Xin, X., Wei, Q., Du, B. (2010) Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites. *J. Hazard. Mater.* **179**(1-3), 244–50.

- Yuan, G., Theng, B. K. G. (2011) Clay-Organic Interactions in Soil Environments. In: *Handbook of Soil Sciences: Resources Management and Environmental Impact*, Eds. Huang, Li & Summer. Boca Raton (EE.UU): CRC Press, 2nd ed., 2-1,2-20.
- Zamparas, M., Drosos, M., Georgiou, Y., Deligiannakis, Y., Zacharias, I. (2013) A novel bentonite-humic acid composite material Bephos™ for removal of phosphate and ammonium from eutrophic waters. *Chem. Eng. J.* **225**, 43–51.
- Zamparas, M., Gianni, A., Stathi, P., Deligiannakis, Y., Zacharias, I. (2012) Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites. *Appl. Clay Sci.* **62-63**, 101–106.
- Zhang, W., Ding, Y., Boyd, S. A., Teppen, B. J., Li, H. (2010) Sorption and desorption of carbamazepine from water by smectite clays. *Chemosphere* **81**(7), 954–960.
- Zhu, L., Zhu, R. (2007) Simultaneous sorption of organic compounds and phosphate to inorganic-organic bentonites from water. *Sep. Purif. Technol.* **54**(1), 71–76.
- Zhu, M. X., Ding, K. Y., Xu, S. H., Jiang, X. (2009) Adsorption of phosphate on hydroxyaluminum- and hydroxyiron-montmorillonite complexes. *J. Hazard. Mater.* **165**(1–3), 645–651.

Capítulo V

Ensayos en columna

1. INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se han llevado a cabo ensayos de sorción continuos en columna. Además de los ensayos *batch* cuyos resultados han sido expuestos en el *Capítulo IV*, para determinar la capacidad de retención de contaminantes del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita en condiciones más próximas a las que se encuentran en la zona experimental de campo.

Tal y como se ha descrito en el *Capítulo II*, los ensayos en columna, frente a los ensayos tipo *batch*, requieren más tiempo e implican un coste más elevado, si bien sus ventajas fundamentales son que ofrecen resultados más realistas, la posibilidad de estudiar los productos de las reacciones y proporcionan información relativa al rendimiento a medio-largo plazo del lecho permeable. De acuerdo a Gavaskar *et al.* (2000 y 1998) se trata de uno de los pasos previos imprescindibles en el diseño de barreras o filtros permeables reactivos.

1.1. Fundamentos teóricos: flujo de agua y transporte de solutos.

1.1.1. Flujo del agua en medios porosos en condiciones saturadas

El agua en la zona saturada se mueve de las zonas de mayor a menor energía de acuerdo a dos componentes fundamentales: la gravedad, que determina el movimiento hacia cotas inferiores, y el potencial matricial, que pueden hacer que el agua se mueva en cualquier dirección (Custodio y Llamas, 2001a).

El estudio de las leyes que rigen el movimiento del agua en medios porosos comenzó con Darcy, quién enunció la ecuación que lleva su nombre (Ec. 5. 1) (Darcy, 1856). A partir de ella, se puede definir la velocidad de Darcy (v_D) mediante la Ec. 5. 2.

$$Q = -KA \cdot \frac{dh}{dx}$$

Ec. 5. 1. Ley de Darcy para el movimiento del agua en un medio poroso.

$$v_D = -K \cdot \frac{dh}{dx}$$

Ec. 5. 2. Velocidad de Darcy.

Siendo Q la cantidad de agua que fluye por unidad de área y de tiempo (m^3/s); K la conductividad hidráulica de un medio poroso saturado (m/s); A es el área de la sección perpendicular al movimiento del agua (m^2); y dh/dl es el gradiente hidráulico (m/m).

La v_D no se corresponde con la velocidad real del agua (v_r), ya que un medio poroso está formado tanto por granos de material como por poros, a los cuales está restringida la circulación del agua. Es por ello que la v_r (m/s) debe ser mayor a la v_D , tal y como se deduce de la Ec. 5. 3.

$$v_r = \frac{v_D}{n_e}$$

Ec. 5. 3. Velocidad real del agua en un medio poroso.

Donde n_e es la porosidad eficaz de un medio poroso, entendida como el volumen a través del cual el agua puede fluir, quedando así excluidos los poros no conectados y los volúmenes de agua muertos.

1.1.2. Transporte no reactivo de solutos

Los procesos más relevantes que afectan al transporte de contaminantes en medios porosos son la advección (también conocida como convección), la dispersión, la difusión, la sorción, la biodegradación y la radiodesintegración, no siendo de aplicación en el contexto del presente estudio el último proceso mencionado. Para una correcta evaluación del transporte reactivo de contaminantes, es esencial la identificación y comprensión de todos estos fenómenos.

La advección describe el transporte de masa de las sustancias disueltas basándose únicamente en la velocidad y la cantidad de agua que fluye en el sistema. La dirección y velocidad del transporte de las sustancias coinciden con las mostradas por la fase acuosa. De la derivación de la ecuación que define el flujo de masa (Ec. 5. 4) se obtiene la Ec. 5. 5 que define el transporte advectivo (Fetter, 1999).

$$F_x = v_r n_e C$$

Ec. 5. 4. Flujo de masa unidimensional.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_r \frac{\partial C}{\partial x}$$

Ec. 5. 5. Transporte reactivo unidimensional.

Donde F_x es el flujo de masa de soluto por unidad de área y tiempo ($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$); v_r y n_e son de nuevo la velocidad real (m/s) y la porosidad eficaz; C es la concentración del soluto (mg/L); t es el tiempo (s); y x es la distancia (m).

La dispersión hidrodinámica es el segundo mecanismo más importante en lo que a transporte de masa se refiere. Consiste en la diseminación de una sustancia como consecuencia de su propagación y mezcla causada por la difusión molecular y por las distintas velocidades con las que el agua se mueve. Así, el término dispersión se define como la suma de la dispersión mecánica y la difusión molecular (Fetter, 1999).

La dispersión mecánica resulta de la dilución de una sustancia como consecuencia de variaciones puntuales de la velocidad respecto a la velocidad media del flujo. La dispersión que tiene lugar paralelamente a la dirección del flujo, se denomina dispersión longitudinal, y está determinada por tres factores (Figura 5. 1):

- Tamaño de poros: al variar el diámetro de los poros, se modifica también la velocidad del agua y con ello, el transporte de contaminantes (Figura 5. 1a).
- Tortuosidad: para una misma distancia lineal, los contaminantes recorrerán diferentes distancias reales como consecuencia de la tortuosidad de las trayectorias (Figura 5. 1b).
- Rozamiento el poro: el cual da lugar a un perfil de velocidades (Figura 5. 1c).

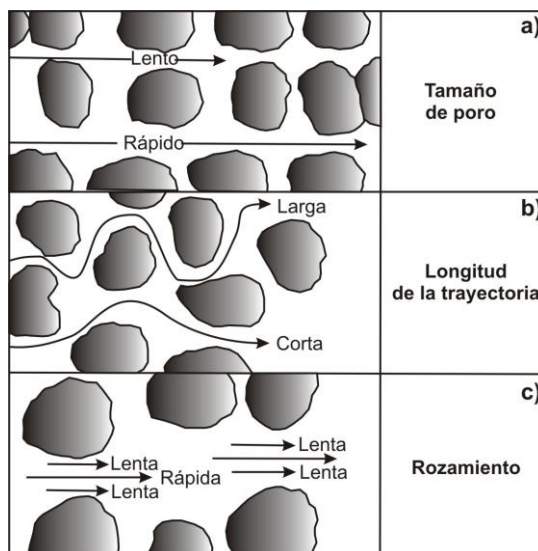


Figura 5. 1. Factores determinantes de la dispersión longitudinal. **a)** Tamaño del poro; **b)** Longitud de la trayectoria; **c)** Rozamiento. Fuente: Fetter (1999).

La dispersión no sólo se produce de manera paralela a la dirección del flujo, sino también de manera perpendicular a éste, mediante el mecanismo conocido como dispersión transversal (Appelo y Postma, 2005). La ecuación que define la dispersión longitudinal se muestra en la Ec. 5. 6.

$$D_L = \alpha_L v_r$$

Ec. 5. 6. Dispersión longitudinal.

En ella D_L representa a la dispersión longitudinal (m^2/s); α_L es la dispersividad longitudinal (m); y v_r es la velocidad real (m/s).

Por su parte, la difusión o difusión molecular de los contaminantes consiste en el movimiento de un soluto de las áreas con mayor concentración del mismo a aquellas menos concentradas. En consecuencia, este proceso tendrá lugar siempre que haya presente un gradiente de concentración, incluso cuando el agua no fluya. Por todo ello, la cantidad de masa transportada es proporcional al gradiente de concentraciones, el cual viene expresado por la ley de Fick (Ec. 5.7) de aplicación a medios homogéneos e isótropos en los cuales el régimen de flujo es laminar y unidimensional (Custodio y Llamas, 2001b).

$$F = -D_d \frac{\partial C}{\partial x}$$

Ec. 5.7. Ley de Fick.

Siendo F el flujo de masa por unidad de tiempo y área ($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$); D_d el coeficiente de difusión molecular (m^2/s); y $\partial C/\partial x$ el gradiente de concentración ($\text{mg}/\text{L} \cdot \text{m}$).

De acuerdo a lo expuesto, los fenómenos de difusión y dispersión son los responsables de que las sustancias disueltas en el agua recorran diferentes distancias y caminos en la misma fracción de tiempo (Custodio y Llamas, 2001b).

En relación a los procesos de sorción, este tema ha sido tratado con detalle en el *Capítulo IV*, por lo que aquí sólo se refiere como aquellos procesos que incluye fenómenos de adsorción, absorción e intercambio iónico (Fetter, 1999).

Finalmente, sobre los procesos de biodegradación y biotransformación debe tenerse en cuenta que sólo afecta a las moléculas orgánicas disueltas y a los compuestos nitrogenados y es entendido como el proceso por el que una molécula orgánica ve reducido su tamaño y/o peso por medio de reacciones químicas y/o biológicas.

1.1.3. Transporte reactivo de solutos

La Figura 5.2 muestra las curvas de llegada de un cierto soluto cuando éste está sujeto a diferentes procesos. Un contaminante puede ser propagado mediante dispersión, puede moverse más despacio debido a fenómenos de sorción o puede disminuir su masa debido a degradación química o biológica o fenómenos de sorción irreversible.

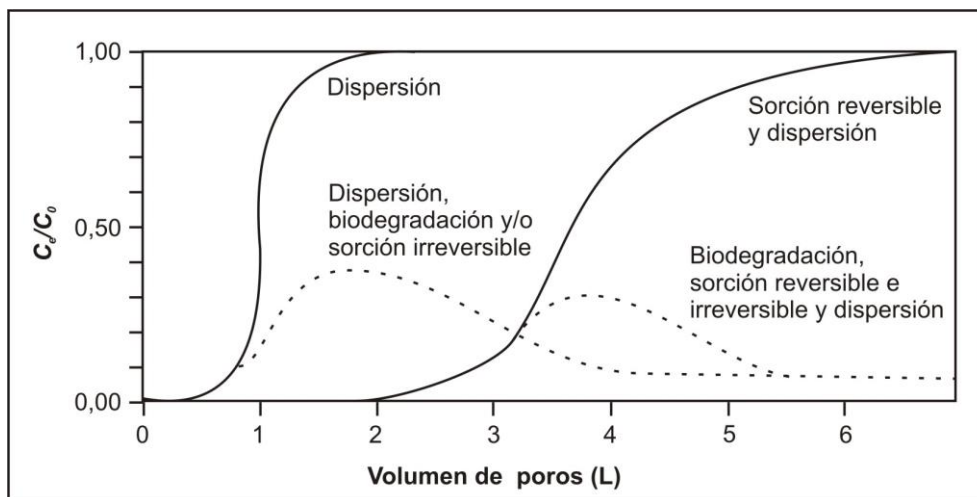


Figura 5. 2. Respuesta teórica del transporte de un compuesto afectado por procesos de dispersión, sorción reversible y/o irreversible y biodegradación. C_e/C_0 representa la relación entre la concentración en el efluente y la concentración inicial (adaptado de McCarty *et al.*, 1981).

La biodegradación implica la transformación de los compuestos a través de la acción de los microorganismos adheridos a las partículas de material o presentes en los espacios interpartículas. Este proceso elimina o transforma contaminantes del medio acuoso, por lo que tal y como se muestra en la Figura 5. 2, la concentración del contaminante a la salida del sistema nunca igualará la concentración inicial (la concentración en la fuente de contaminación).

2. NOVEDAD DEL ESTUDIO

En la bibliografía se pueden encontrar numerosos estudios llevados a cabo con zeolitas y diferentes tipos de arcillas que analizar la sorción en condiciones dinámicas de un determinado compuesto. Sin embargo, son muy escasos aquellos que analizan la eliminación conjunta de varios contaminantes presentes en las aguas depuradas, como puede ser la sorción conjunta de PO_4^{3-} , NH_4^+ y COD. Y precisamente del tipo de fase líquida empleada para llevar a cabo esta investigación surge otra de las novedades del presente trabajo: muchas veces se han llevado a cabo estudios en los que el agua mQ era fortificada con un único contaminante o en la que se empleaba agua de drenaje sintética, pero son más limitados los que han trabajado con agua depurada sintética.

3. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es estudiar el transporte de los contaminantes presentes en las aguas depuradas en ensayos dinámicos y bajo condiciones saturadas en columnas de carbón activo, clinoptilolita y palygorskita, y realizar una comparación con los resultados obtenidos en ensayos de condiciones estáticas descritos en el *Capítulo IV*.

Como objetivo específico se plantea identificar los procesos de transporte que afectan a los compuestos nitrogenados, los fosfatos y el carbono orgánico disuelto cuando el agua depurada se filtra a través de los materiales reactivos que compondrán el lecho permeable reactivo.

4. METODOLOGÍA

Se han realizado ensayos en lecho fijo empleando como materiales de relleno el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita cuyas propiedades se han determinado en el *Capítulo I*. Como influente se ha empleado el ADS descrita en la Tabla 4. 1 del *Capítulo III*.

4.1. Diseño experimental

Tal y como se muestra en la Figura 5. 3 se ha empleado una columna de vidrio de 36 cm de longitud y 9 cm de diámetro interno, de acuerdo a las recomendaciones establecidas por Lewis y Sjöstrom (2010) de no superar la relación 1:4 diámetro:longitud. En la base de la columna, y previo a su relleno con el material correspondiente, se ha colocado una placa porosa de vidrio de tamaño de poro 160 – 250 μm con el objetivo de mejorar la dispersión del agua de entrada.

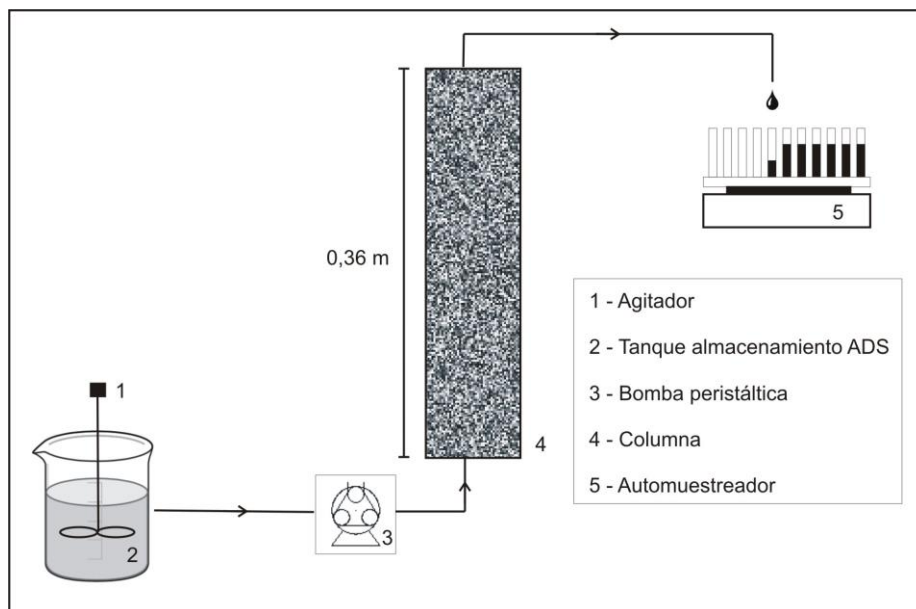


Figura 5. 3. Esquema del dispositivo experimental empleado.

La columna se ha rellenado con materiales cuyo tamaño de partícula es inferior a 2 mm, es decir, 50 veces inferior al diámetro interno de la columna, con el fin de evitar los efectos de borde tal y como establecen Crittenden *et al.* (1986, 1991). Por otro lado, tal y como recomiendan Corwin (2000), Communar *et al.* (2004) o Lewis y Sjöström (2010) la columna se ha rellenado a intervalos regulares de 1 cm, con el fin de evitar la formación de macroporos y de vías preferentes de flujo de agua,. Tras cada adición de material se ha procedido a la agitación para lograr una homogénea distribución del mismo. Finalizado el llenado de la columna con cada uno de los materiales, las columnas se han saturado en agua mQ. El agua de alimentación de la columna, preparada diariamente y contenida en un recipiente de vidrio, ha sido bombeada a flujo constante mediante una bomba peristáltica Masterflex de 100 rpm con cabezal Easy Load 3 LS de Cole-Parmer.

Dado que la conductividad hidráulica de los tres materiales (Tabla 3. 9, *Capítulo III*) es superior a la velocidad de infiltración del suelo determinada en campo mediante ensayo de infiltración de doble anillo (1,2 mL/min de acuerdo a de Miguel *et al.* (2013)) cabe esperar que en la zona de instalación del lecho permeable reactivo, la velocidad de infiltración esté limitada por la capacidad de infiltración del suelo y no por las conductividades hidráulicas de los materiales reactivos. Por ello, en los tres ensayos en columna realizados se ha trabajado en condiciones saturadas, aplicando un flujo ascendente de 1,2 mL/min.

Como se puede apreciar en la Figura 5. 3, el efluente de la columna se recoge mediante un colector de fracciones automático (Frac920 de GE Healthercare) a intervalos regulados de tiempo.

Es importante resaltar que la cantidad de tubos empleados en el diseño experimental ha sido minimizada al máximo para evitar problemas de obstrucción, dispersión e interacciones de los compuestos, etc. Todos los tubos poseen un diámetro interno de 0,8 mm y son de goma de norpreneno de Masterflex, material inerte a los compuestos que contiene el ADS.

4.2. Ensayo de trazadores

Un ensayo de trazador consiste en la inyección de una sustancia conservativa en el agua y en el seguimiento de su movimiento a través de la columna. Uno de los principales factores que afecta al transporte y al flujo de contaminantes es la dispersión hidrodinámica, compuesta por la dispersión mecánica y la difusión molecular. Debido a la limitada velocidad de la difusión molecular comparada con la velocidad del agua, se considera despreciable la difusión molecular en los ensayos en columna. Por ello, los ensayos de trazadores se desarrollan con el objetivo de determinar las propiedades hidráulicas de las columnas (porosidad eficaz y dispersividad mecánica) (Fetter, 1999). Conocida la porosidad eficaz se calcula la velocidad real mediante una relación inversamente proporcional.

El otro de los parámetros señalados, la dispersividad, es un factor empírico que cuantifica la desviación del soluto respecto a la trayectoria del agua. Este valor está relacionado con la heterogeneidad del material, y es el responsable de la mezcla de contaminantes (Fetter, 1999; Appelo y Postma, 2005). Además está directamente relacionado con la dispersión, de acuerdo a la Ec. 5. 6.

La porosidad eficaz y la dispersividad son obtenidos a partir de la posición y de la forma de la curva de llegada del trazador, mediante el uso de modelos de transporte (CXTFIT).

4.2.1. Carbón activo

El trazador empleado ha sido Na^+ , aplicado en forma de sal de NaCl . El ensayo de trazador se ha llevado a cabo simultáneamente con el correspondiente ensayo de sorción. El control de recuperación total de trazador inyectado se ha realizado mediante el análisis de las concentración de Na^+ en las muestras recogidas a la salida de la columna. La frecuencia de análisis durante el comienzo y el final del experimento ha sido horaria hasta la llegada y/o salida del frente del trazador en el efluente, según correspondiera. El resto del tiempo, la frecuencia de análisis ha

sido disminuida y ajustada a las necesidades de analítica del resto de compuestos, analizándose aproximadamente una muestra cada 6 horas.

La concentración de sodio se ha analizado mediante un equipo de Cromatografía Iónica de doble canal Metrohm Advanced Compact IC de acuerdo a la metodología recogida en el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Eaton et al, 2005). Además en todas las muestras se ha medido el pH y la conductividad eléctrica mediante un Multímetro MM 41 de Crison.

4.2.2. Clinoptilolita y palygorskita

En estos dos materiales, el ensayo de trazador se ha realizado de manera independiente al de sorción: en primer lugar se ha llevado a cabo el ensayo del trazador y una vez recuperada toda la masa del mismo, se ha comenzado el experimento de sorción. En ambos casos, el trazador empleado ha sido el CaCl_2 . Según se aprecia en la Figura 4. 5 (*Capítulo IV*) la palygorskita no sorbe ni Ca^{2+} ni Cl^- , lo que los convierte en iones aptos para su empleo como trazadores en este material. Concretamente, se han inyectado en la columna un pulso de 20 ml durante 36 segundos, de una disolución de 10 g/L de CaCl_2 (masa total de CaCl_2 añadida: 0,20 g).

A la salida de la columna se ha recogido todo el volumen del efluente, a través de un muestreador automatizado, programado para recoger una muestra cada 15 minutos. En todas las muestras obtenidas se ha medido la conductividad eléctrica y el pH mediante mediante un Multímetro MM 41 de Crison. Tanto para el ensayo del trazador en la columna de la clinoptilolita como en la columna de la palygorskita, el parámetro empleado en la modelización del trazador ha sido la C.E.

4.3. Ensayos de sorción

Se ha bombeando ADS a flujo constante durante dos semanas, cuya composición se muestra en la Tabla 4. 1 (*Capítulo IV*).

4.4. Análisis de aguas

Se han recogido muestras cada 15 minutos. En todas ellas se ha medido el pH y la C.E. Para la elección de las muestras cuyos compuestos inorgánicos y contenido en carbono orgánico total debían ser analizados, se han seguido criterios basados en cambios de la CE o del pH. De las muestras seleccionadas se ha guardado una alícuota de 30 mL filtrada por 0,45 μm y conservada a 4 °C para el análisis de los iones mayoritarios (Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+}

y Ca^{2+}) y del DOC, TC e IC, de acuerdo a la metodología expuesta en el apartado 3.5 del *Capítulo IV*. Todos los análisis se han realizado en los Laboratorios de IMDEA Agua.

4.5. Modelización del transporte

4.5.1. Modelización del transporte de sustancias conservativas

Para la modelización de los ensayos de trazador llevados a cabo en la columna de clinoptilolita y palygroskita se ha empleado el valor de la C.E. específica del agua. Como indican Wu-Seng (2001) y Atekwanaa *et al.* (2004) la C.E. específica del agua está directamente relacionada con el valor de los Sólidos Totales Disueltos (TDS - *Total Dissolved Solids*), si se admite que el valor de TDS viene determinado fundamentalmente por los constituyentes iónicos que conducen la electricidad, presentes en el agua (Wood, 1976; Hem, 1985; Lloyd y Heathcote, 1985). Dado que en estos experimentos el agua empleada ha sido agua mQ a la que se ha añadido únicamente CaCl_2 , cabe esperar que la concentración de TDS esté únicamente determinada por la masa de dichos compuestos. Para el cálculo de TDS se ha aplicado la Ec. 5. 8.

$$TDS = K_e(CE_m - CE_b)$$

Ec. 5. 8. Ecuación para el cálculo de TDS a partir de la conductividad eléctrica.

Donde los *TDS* se expresan en mg/L; K_e es un factor de corrección que varía entre 0,55 y 0,80; CE_m es la C.E. medida en el efluente; y CE_b es el valor de fondo (*background*). Conocido el valor de TDS (en mg/L), el flujo (en L/min) y el intervalo de tiempo entre cada medida (min), se ha calculado la masa de trazador recuperada.

En el caso del carbón activo, se ha empleado como parámetro para la modelización del ensayo de trazador la concentración de Na^+ .

Para desarrollar las simulaciones de los ensayos de trazadores llevados a cabo en cada una de las columnas, se ha empleado la hoja de cálculo Visual CXTFIT (Nützmann *et al.*, 2005), basada en el código CXTFIT (Parker y van Genuchten, 1984). Mediante este código se han calculado v_r y el coeficiente de dispersión (D), a través del ajuste de la curva de ruptura de los TDS o del Na^+ , según correspondiera. Para ello se ha empleado una modelización en modo inverso y se ha utilizado la ecuación de convección-dispersión cuya forma adopta la expresión de la Ec. 5. 9.

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_e c_r) = \frac{\partial}{\partial x} \left(n_e D \frac{\partial c_r}{\partial x} - v_D c \right)$$

Ec. 5. 9. Ecuación de convección-dispersión para transporte 1D de solutos reactivos (Toride *et al.*, 1995).

Siendo c_r la concentración de un soluto o trazador disuelto en el agua (mg/L); D es el coeficiente de dispersión (m^2/min); n_e es la porosidad eficaz; v_D es la densidad del flujo volumétrico de agua o velocidad de Darcy (m/min); x es la distancia (m); y t es el tiempo (min) (Toride *et al.*, 1995).

En la Tabla 5. 1 se muestran los parámetros empleados para la modelización del transporte y del flujo. Puede observarse que tanto la degradación (μ) como el retardo (R) han sido fijados a cero, por tratarse de la modelización de elementos conservativos. Para lograr el mejor ajuste posible, v_r y D_L han sido estimados mediante el ajuste de la curva de ruptura modelizada a la curva de ruptura observada. Para reflejar con mayor precisión la inyección del trazador, esta ha sido introducida en el modelo como un multipulso.

Tabla 5. 1. Condiciones de contorno y parámetros de transporte de la modelización en modo inverso.

		Carbón activo		Clinoptilolita		Palygorskita	
Parámetros del dominio	Longitud característica (m)	0,36		0,36		0,36	
Condiciones de contorno	Concentración entrada trazador	mg/L	min	mg/L	min	mg/L	min
		0	0	0	0	0	0
		115,83	0,56	10.500	0,56	7.750	0,56
		0	18.811	0	16,26	0	16,95
Condiciones iniciales	Concentración inicial (mg/L)	0		0		0	
Reacciones	R	1		1		1	
	μ	0		0		0	
	P	0		0		0	
Parámetros calibrados	v_r (mg/L)	-		-		-	
	D_L (m^2/min)	-		-		-	

4.5.2. Modelización del transporte reactivo.

Finalizados los ensayos de sorción se han simulado los datos observados de las curvas de llegada obtenidas para los diferentes parámetros empleando de nuevo el código CXTFIT. Se ha empleado la ecuación determinística de equilibrio para modelizar el transporte, y se ha ajustado los factores de retardo y de degradación/sorción irreversible, empleando las Ecs. 5. 10 y 5. 11 respectivamente.

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{n_e}$$

Ec. 5. 10. Ecuación de retardo aplicada por CXTFIT.

$$\mu^E \mu_1^E = \frac{L(\theta_m \mu_{l,m} + f \rho_b K_d \mu_{s,m})}{n_e v_r}$$

Ec. 5. 11. Ecuación de degradación o sorción irreversible de CXTFIT para sistemas con porosidad dual.

Siendo R el factor de retardo; K_d el coeficiente de partición (m^3/kg); ρ_b es la densidad aparente del material (kg/m^3); n_e la porosidad eficaz; μ^E el factor de degradación de primer orden; L la longitud (m); y v la velocidad media del agua en los poros (m/min).

4.5.1. Modelización del transporte reactivo en sistemas de dos posiciones.

Dada la forma de la curva de llegada del NH_4^+ en la columna de carbón activo se ha aplicado el modelo de no equilibrio químico. Este modelo asume que el proceso de sorción-desorción de los contaminantes no es instantáneo, sino que está controlado o bien cinéticamente o bien por procesos de difusión. Concretamente se ha aplicado un modelo de no equilibrio químico el cual supone la existencia de dos tipos de posiciones de sorción (*two-site sorption model*): en las de tipo I la sorción es instantánea, mientras que en las de tipo II la sorción es dependiente del tiempo (van Genuchten y Wagenet, 1989; Gamedainger *et al.*, 2001).

Las Ecs. 5. 12 y 5. 13 describen el transporte en el modelo de dos posiciones (van Genuchten y Wagenet, 1989).

$$\left(1 + \frac{f \rho_b K_d}{n_e}\right) \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_r \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\alpha \rho_b}{n_e} [(1 - f) K_d C - Q_k]$$

Ec. 5. 12. Transporte en sistemas de dos posiciones.

$$\frac{\partial s_k}{\partial t} = \alpha [(1 - f) K_d C - Q_k]$$

Ec. 5. 13. Balance de masa en sistemas de dos posiciones.

Donde los subíndices k y l hacen referencia a las posiciones de sorción cinéticas (tipo II) o en equilibrio (tipo I), respectivamente; f es la fracción de posiciones en equilibrio; ρ_b es la densidad aparente del material (kg/m^3); K_d es el coeficiente de distribución (L/kg); C es la concentración (mg/L); x es la distancia (m); α es el coeficiente de primer orden de transferencia de masa ($1/\text{min}$); v_r es la velocidad real del agua (m/s); n_e es la porosidad eficaz; Q_k es la cantidad de masa retenida por kilogramo de materiales (mg/kg).

En la Tabla 5. 2 se recogen los parámetros empleados en la modelización del transporte de NH_4^+ en la columna de carbón activo con el modelo químico de dos posiciones.

Tabla 5. 2. Condiciones de contorno y parámetros de transporte de la modelización en el modelo de no equilibrio químico.

Parámetros del dominio	Longitud característica (m)	0,36	
	v_r (mg/L)	$2,92 \cdot 10^{-4}$	
	D_L (m²/min)	$3,48 \cdot 10^{-6}$	
Condiciones de contorno	Concentración entrada	mg/L	min
		0	0
	13,34	0,56	
	6,06	4.320	
	13,97	7.200	
	6,23	9.360	
	14,83	10.500	
	10,06	18.000	
	0	18.811	
0	22.000		
Condiciones iniciales	Concentración inicial (mg/L)	0	
Parámetros de calibración	R	-	
	β	-	
	ω	-	

En ella, los parámetros β y ω son el coeficiente adimensional de partición de los modelos de transporte de no equilibrio y el coeficiente de masa adimensional respectivamente, definidos de acuerdo a las Ecs. 5. 14 y 5. 15.

$$\beta = \frac{n_e + f\rho_b K_d}{n_e + \rho_b K_d}$$

$$\omega = \frac{\alpha(1 - \beta)RL}{v_r}$$

Ec. 5. 14. Coeficiente adimensional de partición.

Ec. 5. 15. Coeficiente de masa adimensional.

A partir del valor de R obtenido de la modelización se puede calcular el coeficiente K_d de los ensayos en columna, para su posterior comparación con los obtenidos en el *Capítulo IV*.

Dado que en los ensayos en condiciones de equilibrio discontinuo no siempre se ha logrado un buen ajuste al modelo lineal, es preciso convertir los valores de K_F y K_L a K_d efectiva (K_d^{ef}), empleado para ello las Ecs. 5. 16 y 5. 17 (Appelo y Postma, 2005).

$$K_d^{ef} = K_F \cdot C_e^{n-1}$$

Ec. 5. 16. Cálculo de K_d^{ef} para sistemas con ajuste al modelo de Freundlich.

$$K_d^{ef} = b \cdot K_L$$

Ec. 5. 17. Cálculo de K_d^{ef} para sistemas con ajuste al modelo de Langmuir.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Transporte no reactivo

En la Figura 5. 4 se muestra la concentración del trazador en el efluente correspondiente a cada una de las columnas. Puede apreciarse como el trazador de la palygorskita es el primero en aparecer en el efluente, situándose en el caso contrario la columna rellena de carbón activo. Como se verá en las próximas páginas, la llegada del trazador está directamente relacionada con la velocidad del agua en la columna y con la porosidad de la misma.

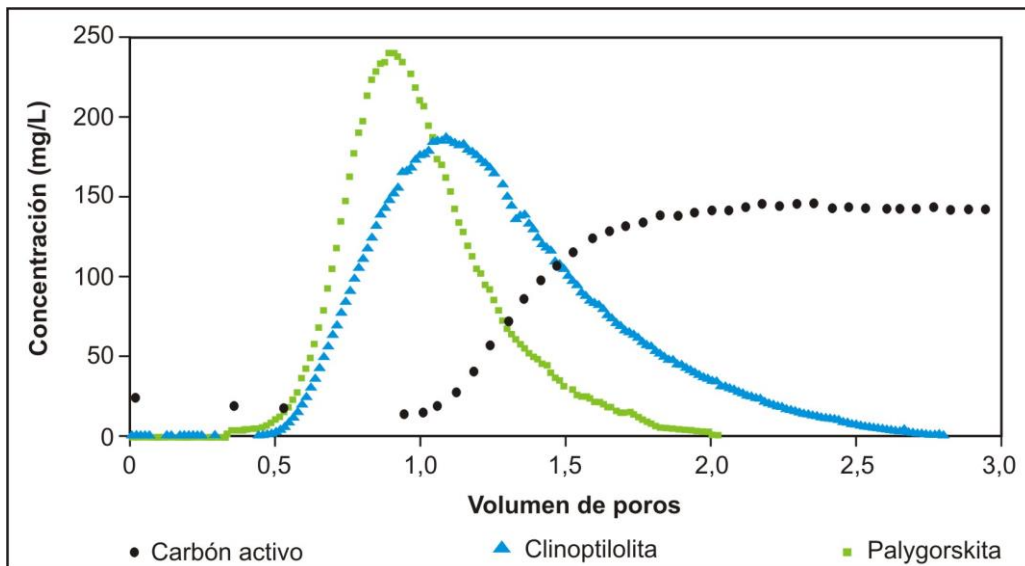


Figura 5. 4. Curvas de ruptura del trazador observadas en los ensayos en continuo del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita.

En la Figura 5. 5 se muestran los resultados obtenidos tras las modelización con CXTFIT de los ensayos de trazadores para cada una de las columnas.

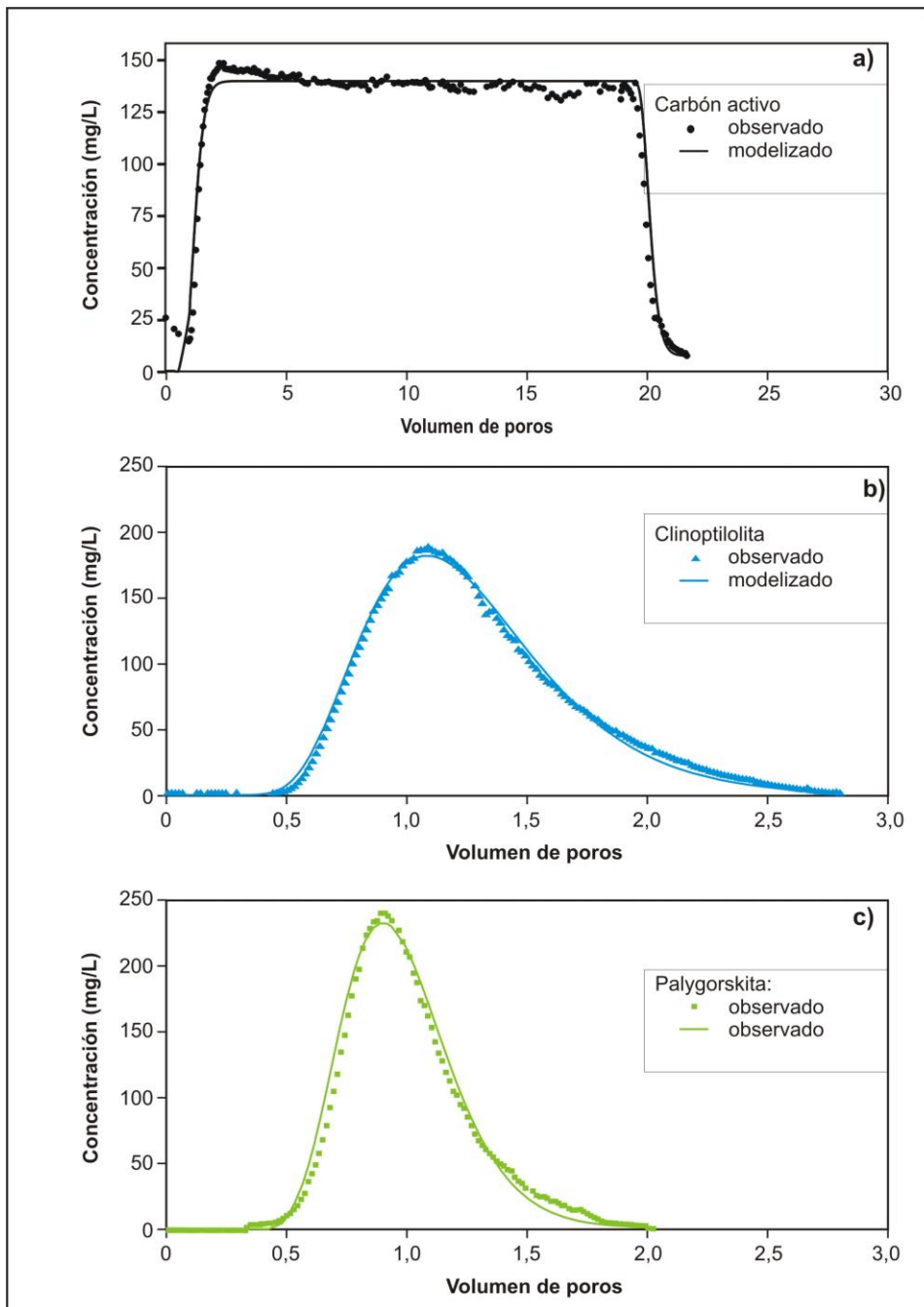


Figura 5. 5. Curvas de ruptura de los trazadores observadas y modelizadas con CXTFIT: **a)** carbón activo; **b)** clinoptilolita; **c)** palygorskita.

Se puede apreciar una cierta asimetría en la curva de ruptura del trazador en el caso de la clinoptilolita (Figura 5. 5b), no siendo tan evidente en el caso de la palygorskita (Figura 5. 5c). El trazador de la columna de carbón activo parece carecer de dicha característica.

La asimetría y la cola de las curvas de llegada en los ensayos de trazadores, y de sorción en general, están controladas por procesos físicos de no equilibrio, caracterizados por poseer una división de las regiones porosas: móvil e inmóvil. Estos sistemas también son conocidos con el nombre de sistemas de porosidad dual (van Genuchten y Wagenet, 1989).

CXTFIT permite realizar simulaciones en sistemas tanto simples como de porosidad dual. En la Figura 5. 5 tan sólo se muestran los resultados obtenidos para el modelo de CDE en equilibrio en sistemas con porosidad simple ya que tras realizar la simulación con los dos modelos, el sistema de porosidad dual no suponía una mejora significativa del modelo (Tabla 5. 3) a pesar de haber incluido dos variables más, las cuales también deberían ser calibradas. Por ello la modelización del transporte reactivo se va a realizar empleando para ello las ecuaciones de sistemas de porosidad simple.

Tabla 5. 3. Parámetros de ajuste obtenidos mediante modelización inversa con CXTFIT para los modelos de porosidad simple y porosidad dual en los ensayos de trazadores del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita.

	Porosidad simple			Porosidad dual				
	V_f (m/min)	D_L (m ² /min)	R^2	V_f (m/min)	D_L (m ² /min)	β_p	ω	R^2
Carbón activo	$2,92 \cdot 10^{-4}$	$3,48 \cdot 10^{-6}$	0,930	$3,09 \cdot 10^{-4}$	$3,03 \cdot 10^{-6}$	0,99	$6,85 \cdot 10^{-5}$	0,866
Clinoptilolita	$2,83 \cdot 10^{-4}$	$5,83 \cdot 10^{-6}$	0,991	$2,53 \cdot 10^{-4}$	$4,42 \cdot 10^{-6}$	0,87	0,13	0,997
Palygorskita	$3,69 \cdot 10^{-4}$	$3,80 \cdot 10^{-6}$	0,991	$3,55 \cdot 10^{-4}$	$2,60 \cdot 10^{-6}$	0,91	0,37	0,998

En la Tabla 5. 4 se muestran las propiedades hidráulicas de cada una de las columnas obtenidas tras la modelización basada en un sistema de porosidad simple. Puede observarse como los valores de velocidad, dispersión y dispersividad difieren entre las tres columnas, si bien todos se encuentran dentro del mismo orden de magnitud. Las diferencias observadas están relacionadas con el diferente tamaño y forma de las partículas y con el empaquetamiento de las columnas.

Tabla 5. 4. Propiedades hidráulicas de las columnas de carbón activo, clinoptilolita y palygorskita.

	Carbón activo	Clinoptilolita	Palygorskita
V_r (m/min)	$2,92 \cdot 10^{-4}$	$2,83 \cdot 10^{-4}$	$3,69 \cdot 10^{-4}$
D_L (m ² /min)	$3,48 \cdot 10^{-6}$	$5,83 \cdot 10^{-6}$	$5,83 \cdot 10^{-6}$
α_L (m)	$1,19 \cdot 10^{-2}$	$2,06 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$
n_e	0,66	0,68	0,52
Tiempo de contacto (min)	1.232,88	1.272,08	975,60

5.2. Transporte reactivo

5.2.1. PO_4^{3-}

En los resultados mostrados en la Figura 5. 6 se puede apreciar como la palygorskita es el material más eficaz en la retención de PO_4^{3-} en condiciones de flujo continuo, ya que no alcanza el estado estacionario en la sorción de dicho compuesto y las primeras muestras con presencia de PO_4^{3-} se obtienen tras la circulación de más de 20 volúmenes de poro por la columna. Así, la eliminación se sitúa en torno al 100% durante 20 volúmenes de poro, situándose luego el porcentaje de eliminación en torno al 15%.

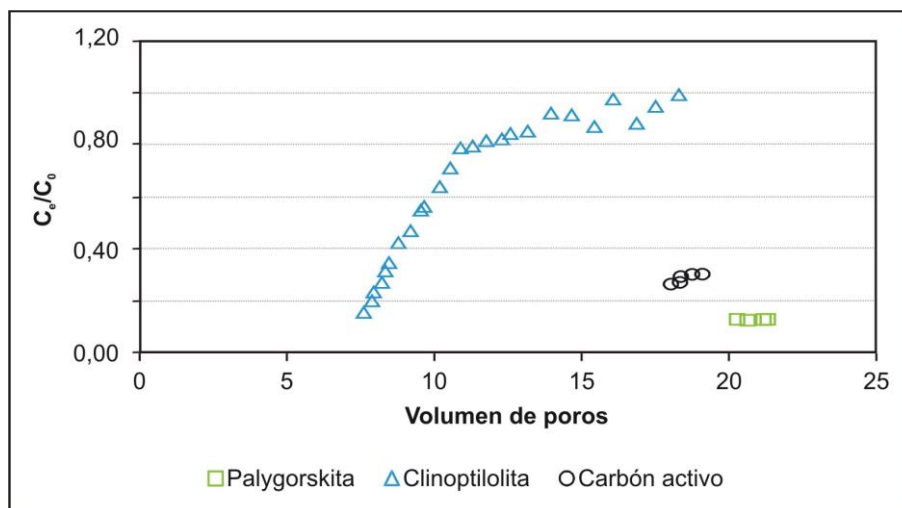


Figura 5. 6. Relación C_e/C_0 de PO_4^{3-} en los efluentes de los ensayos en columna del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita.

En cuanto al comportamiento mostrado por la clinoptilolita, se aprecian diferencias fundamentales respecto a los otros dos sistemas: se ha alcanzado el estado estacionario y además el transporte

está condicionado únicamente por la dispersión y por un proceso de sorción reversible ($C_e/C_0 \approx 1$ al final del experimento).

En el caso del carbón activo, durante los primeros 17 volúmenes de poro la eficiencia de la eliminación es cercana al 100%, transcurridos los cuales se produce un descenso de la eliminación, situándose en torno al 30%. La eliminación de fósforo ha sido un tema ampliamente estudiado en el campo del tratamiento de aguas residuales mediante la construcción de humedales artificiales. Los materiales empleados son muy numerosos, pudiendo ser agrupados en tres categorías: productos naturales, derivados industriales y materiales artificiales (Johansson Westholm, 2006; Vohla *et al.*, 2011). En la bibliografía se pueden encontrar valores de eliminación más elevados que los obtenidos aquí, debido fundamentalmente a que se trabaja a pH más básicos (valores de 8 o superior), con materiales ricos en calcio y empleando en numerosas ocasiones agua mQ fortificada. En esas condiciones, se produce la eliminación de PO_4^{3-} debido a fenómenos de coprecipitación con el Ca^{2+} , en lugar de debido a procesos de sorción. Es el caso, por ejemplo, de los resultados mostrados en el trabajo de Drizo *et al.*, (2006). Obtuvieron porcentajes de eliminación cercanos al 100% transcurridos cerca de 116 volúmenes de poro por una columna rellena de escoria de acero y caliza, y un 95% en los primeros 22 volúmenes de poro en aquellas rellenas con una mezcla de serpentinita y caliza.

Más reducido es el número de trabajos que han estudiado la aplicación de diferentes materiales como filtros en la depuración de aguas residuales con el objetivo de eliminar la concentración de fósforo. Baker *et al.* (1998) administraron una disolución de KH_2PO_4 en dos columnas: la primera estaba rellena de un 50% de arena de sílice, 45% de caliza enriquecida en calcio y un 5% de óxidos de hierro y logró una eliminación de PO_4^{3-} mayor al 90%; y en la segunda, compuesta por un 50% de arena de sílice, 40% de caliza y 10% de óxidos de aluminio obtuvieron durante todo el experimento (500 volúmenes de poro) un 100% de eliminación de PO_4^{3-} . Ahsan *et al.* (2001) emplearon mezclas de carbón, caliza, residuo de papel y desechos de hormigón para tratar 100 mL de agua fortificada con PO_4^{3-} obteniendo porcentajes de eliminación muy variados (desde 11% en las columnas de carbón hasta 80% en las formadas por una mezcla de residuos de cemento y papel). Rahman *et al.* (2005) evaluaron también la eficiencia de eliminación de una serie de contaminantes presentes en las aguas residuales a través de varias columnas formadas por mezclas de materiales (andesita, residuo de papel, desecho de hormigón, carbón, caliza). Los porcentajes de eliminación de PO_4^{3-} se sitúan en el rango 56 – 81%. En el trabajo de Gustafsson *et al.*, (2008) emplearon un material comercial formado a base de limo y wollastonita para eliminar PO_4^{3-} y NH_4^+ en un ensayo que duró 68 semanas. Estos autores evaluaron aspectos tales como la influencia del pH, la colmatación de los materiales, pero no indican los porcentajes de eliminación alcanzados. Como se ve, los porcentajes de eliminación recogidos en la bibliografía son muy diversos.

En ese sentido, una limitación importante cuando se consideran los datos publicados, es que los resultados mostrados en muchos de esos trabajos no son comparables a los resultados recogidos en este *Capítulo* debido fundamentalmente a dos motivos: a) los materiales empleados son de una naturaleza muy distinta, y b) existe falta de información acerca del volumen de agua tratado o cuando aparece este dato, el volumen de agua tratado suele ser muy reducido, y con ello, el tiempo de experimentación (escasas horas). Es el caso, por ejemplo, de los trabajos desarrollados por Ahsan *et al.* (2001), Rahman *et al.* (2005), Gustafsson *et al.* (2008), Krishnan y Haridas, (2008) y Hussain y Reigosa (2011).;

En la Figura 5. 7 y en la Tabla 5. 5 se muestran los resultados obtenidos de la modelización con CXTFIT de la curva de ruptura de PO_4^{3-} en cada una de las columnas.

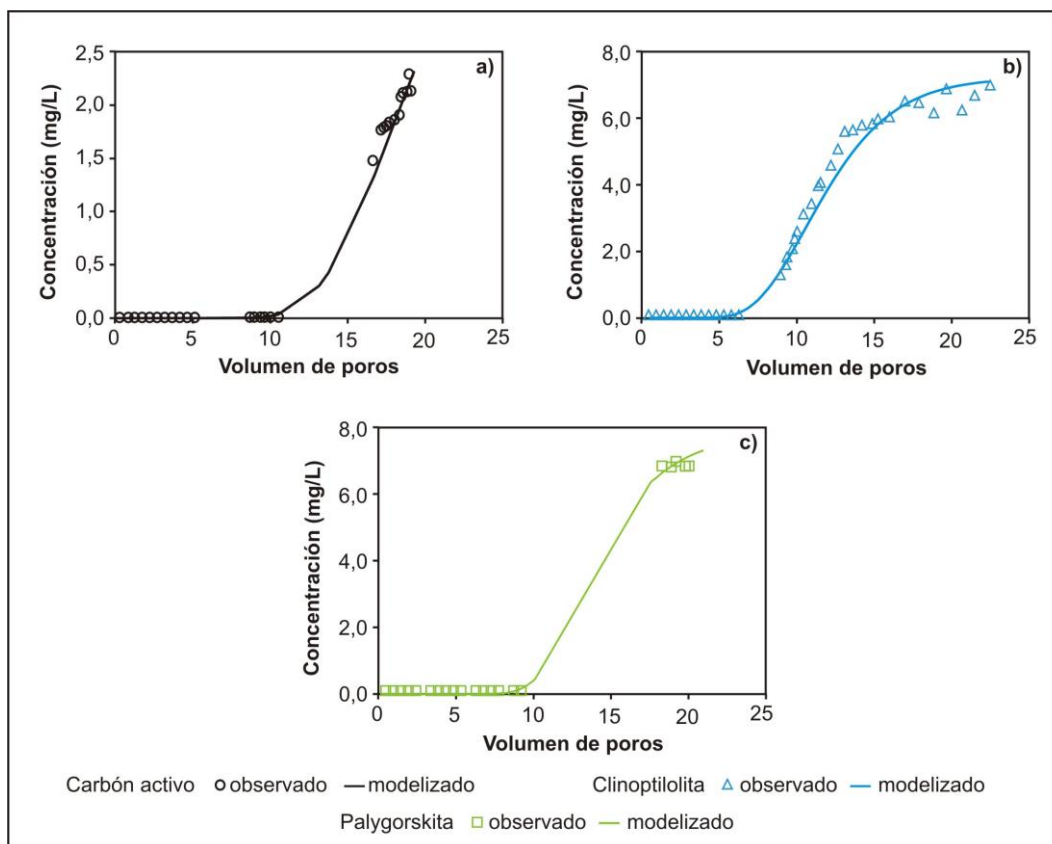


Figura 5. 7. Resultados observados y modelizados con CXTFIT para la sorción de PO_4^{3-} en la columna de: **a)** carbón activo; **b)** clinoptilolita; **c)** palygorskita.

De acuerdo a la forma de las curvas y a los coeficientes de retardo y de degradación obtenidos de la modelización, la sorción de PO_4^{3-} en el carbón activo y la clinoptilolita parece estar determinada exclusivamente por procesos de sorción reversible, mientras que en el caso de la

palygorskita también intervienen fenómenos de sorción irreversible. Los resultados obtenidos tanto para el carbón activo como para la palygorskita deben ser interpretados con cautela, ya que sólo se ha podido medir la presencia de PO_4^{3-} en un reducido número de muestras al final del experimento (Figura 5. 6 y Figura 5. 7).

Tabla 5. 5. Coeficientes de retardo (R) y de degradación (μ) de PO_4^{3-} en cada una de las columnas.

	R	μ (1/min)
Carbón activo	$\geq 18,29$	0
Clinoptilolita	9,22	0
Palygorskita	$\geq 16,67$	$\leq 1,97$

Atendiendo exclusivamente a los valores de R , parece que el carbón activo es el material más eficaz en la eliminación de PO_4^{3-} , obteniéndose una aparente incongruencia con los resultados mostrados en la Figura 5. 6 y una contradicción con los recogidos en *Capítulo IV*, en los cuales se indicaba que la palygorskita era el material más eficaz en la sorción de PO_4^{3-} . Debe tenerse en cuenta que CXTFIT no computa bajo el parámetro R la sorción de tipo irreversible (Toride *et al.*, 1995), y teniendo en cuenta el valor de μ mostrado en la Tabla 5. 5 se puede deducir la gran influencia de este tipo de sorción en el proceso global.

Llama la atención la reversibilidad del proceso de sorción de PO_4^{3-} en la clinoptilolita, ya que en los ensayos de tipo *batch* se ha obtenido que aproximadamente el 83,7% de los fosfatos son retenidos de manera irreversible (Figura 4.12.). Este hecho debe estar relacionado con los diferentes tipos de equilibrio establecidos en condiciones estáticas y dinámicas, aspecto que será analizado con más profundidad en el apartado 5.3 del presente capítulo.

5.2.2. Compuestos nitrogenados

En la Figura 5. 8 se muestra la evolución de la concentración de NH_4^+ en el efluente de cada una de las columnas. Puede apreciarse una elevada eficacia en la retención de NH_4^+ en las columnas de clinoptilolita y palygorskita, alcanzando porcentajes de eliminación superiores al 90% ($C_e/C_0 < 0,10$). Por el contrario, en la columna de carbón activo se iguala la concentración en el efluente a la del influente tras un breve retardo ($C_e/C_0 \approx 1$).

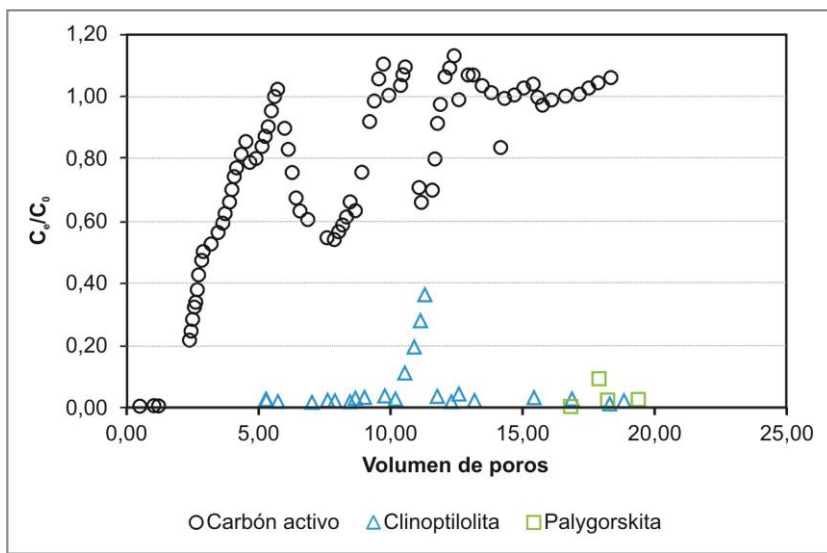


Figura 5. 8. Relación C_e/C_0 de NH_4^+ en los efluentes de los ensayos en columna del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita.

La eliminación alcanzada en las columnas de los materiales silicatados son concordantes con los resultados encontrados en la bibliografía para columnas rellenas de arcillas (Çelik *et al.*, 2001; Balci y Dinçel, 2002; Hussain *et al.*, 2007) y zeolitas (Jorgensen y Weatherley, 2003; Farkas *et al.*, 2005; Sarioglu, 2005; Hedström y Rastas Amofah, 2008; Zheng *et al.*, 2008; Zwingmann *et al.*, 2009)

Como se ha adelantado en el apartado de metodología, la sorción de NH_4^+ en el carbón activo responde a un modelo de no equilibrio químico. En la Figura 5. 9 se muestran los resultados de la modelización realizada con CXTFIT y en la Tabla 5. 6 se indican los parámetros calibrados, característicos de los modelos de no equilibrio químico de dos posiciones.

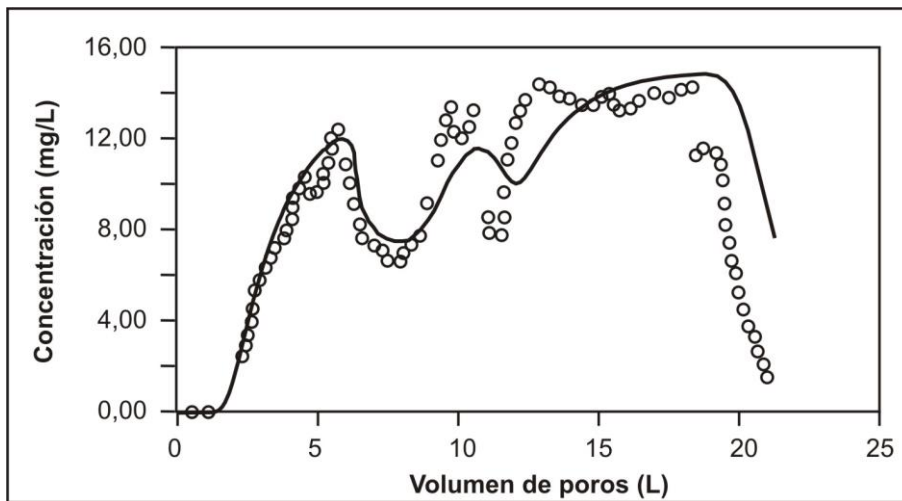


Figura 5. 9. Resultados observados y modelizados con CXTFIT para la sorción de NH_4^+ en la columna de carbón activo.

Tabla 5. 6. Parámetros calibrados con CXTFIT: coeficiente de retardo (R), coeficiente adimensional de partición (β) y el coeficiente de masa adimensional (ω).

R	β	ω
3,15	0,80	2,00

La falta de ajuste en la parte final del ensayo se atribuye a cambios en la cinética y/o a la presencia de comunidades microbianas en la columna que pueden alterar el proceso de sorción.

Tanto en la Figura 5. 8 como en el *Capítulo IV* se ha considerado únicamente el compuesto nitrogenado del NH_4^+ . En el caso de los ensayos *batch* esta consideración estaba justificada por tratarse de experimentos de corta duración (24 horas) y con condiciones redox muy controladas. Además, al tratarse de experimentos tan localizados en el tiempo, la probabilidad de establecimiento y crecimiento de poblaciones microbianas es muy baja (Metcalf y Eddy, 2003). Sin embargo, en los ensayos en columna de la palygorskita y la clinoptilolita es necesario considerar tanto el NH_4^+ como el NO_3^- y el NO_2^- por haberse detectado incrementos aislados de la concentración de NH_4^+ en los efluentes, seguidos de descensos e incluso la desaparición del compuesto en el agua (Figura 5. 8). Los microorganismos pueden determinar la conversión de unas formas de nitrógenos en otras.

Por ello, las concentraciones de los diferentes compuestos del nitrógeno en la salida de la columna de clinoptilolita y palygorskita se muestran en la Figura 5. 10. En ella se puede apreciar la eficaz eliminación del NH_4^+ en las columnas de clinoptilolita y palygorskita.

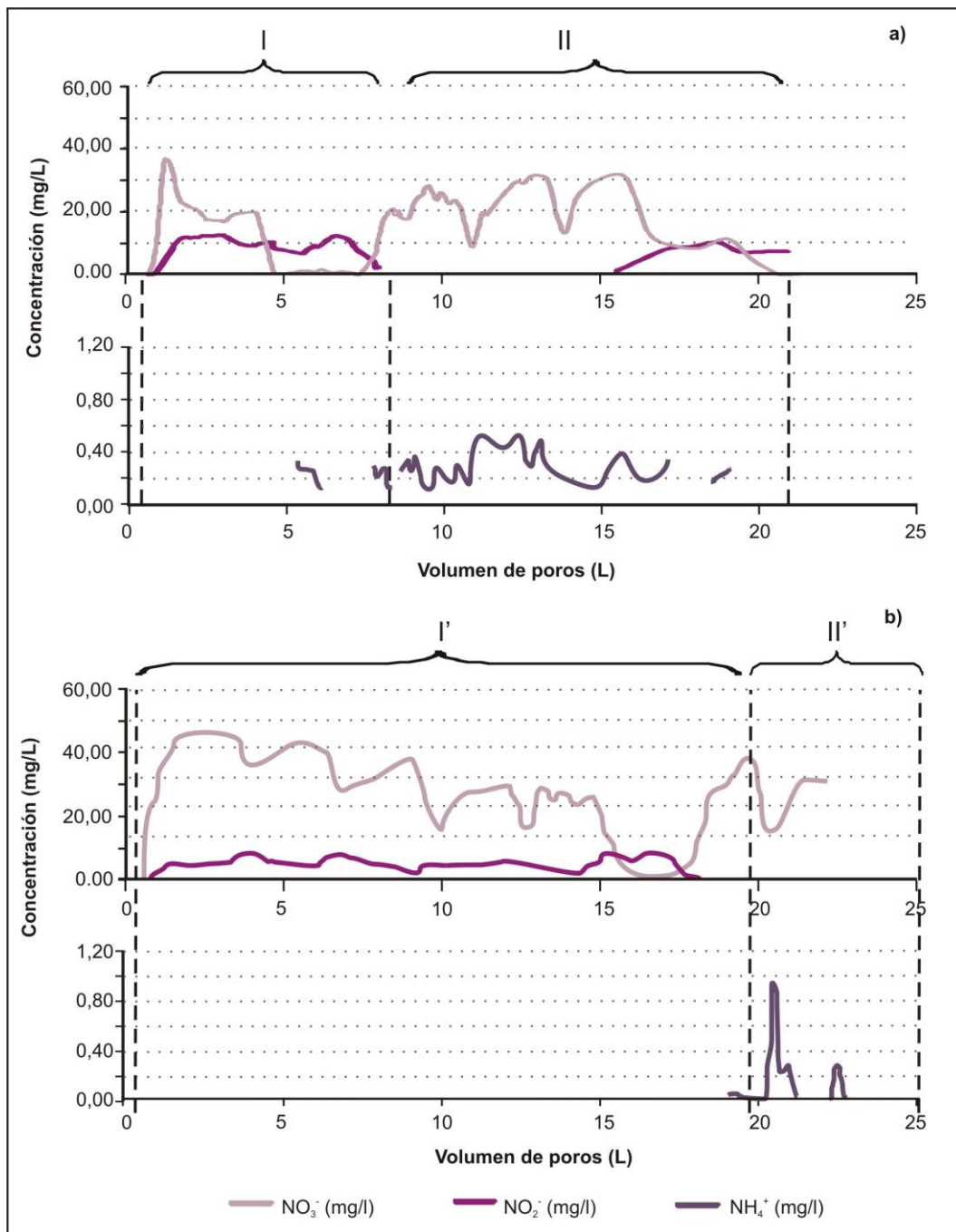


Figura 5. 10. Concentración de NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ a la salida de la columna de a) clinoptilolita; b) palygorskita.

Numerosos trabajos atribuyen la sorción de NH_4^+ en columnas de zeolitas y arcillas al proceso de intercambio catiónico, como por ejemplo Beler-Baykal y Akca-Guven (1997), McVeigh y Weatherley (1999), Çelik *et al.* (2001), Balci y Dinçel (2002), Hedström y Rastas Amofah (2008) y Li *et al.* (2011). En las Tablas 5. 7 y 5. 8 se muestran los balances catiónicos de los ensayos de sorción en continuo de la clinoptilolita y de la palygorskita, respectivamente. En ambos casos, el Ca^{2+} es reemplazado por el Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y NH_4^+ debido a procesos de intercambio catiónico.

Tabla 5. 7. Balance catiónico en meq para el ensayo en columna de la clinoptilolita.

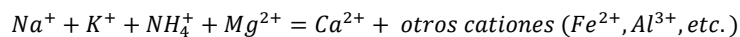
	meq influyente	meq efluente	Δ meq
Na^+	132,31	18,42	-113,89
NH_4^+	15,92	0,23	-15,69
K^+	18,34	14,43	-3,91
Mg^{2+}	57,73	26,62	-31,11
Ca^{2+}	56,31	208,26	151,95
			-12,65

Tabla 5. 8. Balance catiónico en meq para el ensayo en columna de la palygorskita.

	meq influyente	meq efluente	Δ meq
Na^+	135,39	126,92	-8,47
NH_4^+	20,24	0,23	-20,01
K^+	15,72	1,62	-14,10
Mg^{2+}	59,79	37,51	-22,28
Ca^{2+}	65,53	122,25	56,72
			-8,14

Teniendo sólo en cuenta los cationes mencionados se observa un desequilibrio entre los cationes sorbidos y el Ca^{2+} desorbido. Este desequilibrio se traduce en un déficit de 12,65 meq en el caso de la clinoptilolita y 8,14 meq en el de la palygorskita. Estos valores negativos sugieren la ocurrencia de los dos procesos que se discuten a continuación.

Por un lado el desequilibrio puede estar relacionado con procesos de intercambio con otros cationes diferentes de los recogidos en las Tablas 5. 7 y 5. 8. Tal y como se muestra en la Ec. 5. 18, estos cationes podrían ser metales catiónicos como el Fe^{2+} , Al^{3+} o Cu^{2+} , los cuales no han sido analizados durante los experimentos.



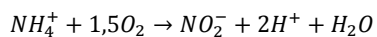
Ec. 5. 18. Reacción de intercambio catiónico.

Pero por otro lado, también debe considerarse la biodegradación o biotransformación de los compuestos del nitrógeno. Bajo este supuesto, parte de los meq de NH_4^+ cuya eliminación ha sido atribuida al intercambio catiónico en los balances, en realidad habrían sido biotransformados, conllevando una disminución del desequilibrio de los cationes sorbidos frente a los desorbidos.

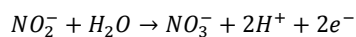
Esta hipótesis de la presencia de microorganismos dentro de las columnas no debe ser descartada ya que como se puede apreciar en las Figuras 5. 10a y b, el comportamiento de dicho

grupo de compuestos no es constante ni homogéneo a lo largo de la duración de los ensayos, lo que sugiere la existencia de procesos asociados a la actividad de biota microbiana.

Diferentes trabajos han demostrado la formación de colonias de bacterias nitrificantes en trabajos en columna con clinoptilolita (Koom, 1971; Beler-Baykal *et al.*, 1996; McVeigh y Weatherley, 1999). El NH_4^+ presente en el ADS es eficazmente retenido por intercambio catiónico en la clinoptilolita, tal y como se ha comprobado en el *Capítulo IV*. Pero si hay bacterias nitrificantes en el medio (*Nitrosomonas* y *Nitrobacter*), éstas oxidarán el NH_4^+ retenido sobre la superficie del material en una reacción de dos pasos: en primer lugar lo oxidan a NO_2^- y posteriormente a NO_3^- , potenciando así la vida útil del material de acuerdo a las Ecs. 5. 19 y 5. 20 respectivamente (Barnes y Bliss, 1983).

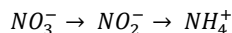


Ec. 5. 19. Oxidación de NH_4^+ a NO_2^- .



Ec. 5. 20. Oxidación de NO_2^- a NO_3^- .

En la Figura 5. 10b de la clinoptilolita y en la Figura 5. 10c de la palygorskita se pueden diferenciar dos etapas. En la etapa I y I' el NO_3^- es transformado en NO_2^- , y en las etapas II y II' el NO_2^- es convertido en NH_4^+ . Por lo tanto el nitrógeno en la segunda etapa (II) sigue la secuencia mostrada en la Ec. 5. 21.



Ec. 5. 21. Secuencia de transformación del nitrógeno.

El NO_2^- convertido en NH_4^+ es mayoritariamente retenido por el material reactivo. De acuerdo a la Tabla 5. 9, 7,01 meq de NH_4^+ se han sorbido en la clinoptilolita. Sin embargo, una pequeña cantidad de este compuesto es detectada a la salida de la columna en las etapas II y II' sugiriendo que la transformación del NO_2^- en NH_4^+ está teniendo lugar, probablemente, cerca del final de la columna.

Tabla 5. 9. Balance del nitrógeno en la etapa II de la clinoptilolita.

	meq influyente	meq efluente	Δ meq
NO_3^-	2,84	1,78	-1,06
NO_2^-	0,39	0,15	-0,24
NH_4^+	5,8	0,11	-5,69
			-7,01

La existencia de las etapas I-I' y II-II' debe estar relacionado con cambios en las condiciones redox dentro de la columna. Esta parece ser la única explicación plausible a los datos encontrados. En cualquier caso, para poder saber lo que está ocurriendo dentro de la columna y por lo tanto para conocer los procesos que afectan a las especies nitrogenadas, sería interesante realizar análisis microbiológicos y genéticos que permitan identificar la presencia de genes nitrificantes o desnitrificantes (Rotthauwe *et al.*, 1997; Weiss y Cozzarelli, 2008; Chon *et al.*, 2011).

5.2.3. COD

Los resultados de los ensayos de sorción en continuo de COD en el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita se muestran en la Figura 5. 11.

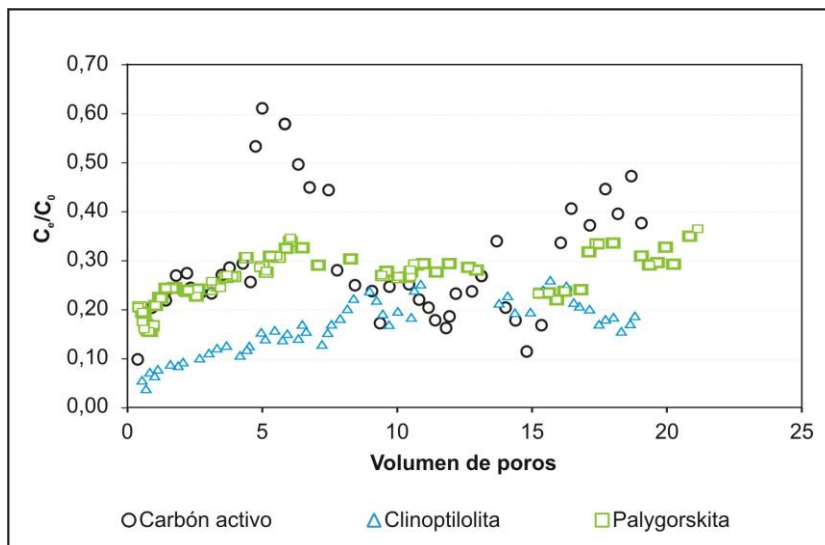


Figura 5. 11. Relación C_e/C_0 del COD en los efluentes de los ensayos en columna del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita.

Se puede apreciar que las concentraciones de COD en el efluente nunca alcanzan los valores del influente ($C_e/C_0 \leq 0,70$). Este hecho se relaciona con una sorción irreversible (como ya se identificó en el *Capítulo IV*). En el caso del carbón activo se observa que en determinados momentos, tan sólo se alcanza un 30% de eliminación, aunque en líneas generales la eliminación se sitúa en torno al 40%.

Las curvas mostradas por el COD tras el proceso de sorción en el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita presentan fluctuaciones, pudiendo estar relacionado con variaciones en las concentraciones del influente y con el crecimiento de microorganismos en el seno de las columnas. En el trabajo de Lim *et al.* (2009) estudiaron la sorción de COD presente en lixiviados de vertederos y atribuyeron las oscilaciones de las curvas de llegada a dos fenómenos: degradación microbiana y unión de solutos orgánicos e inorgánicos que formarían complejos, convirtiendo la sorción en un proceso mucho más.

Morawe *et al.* (1995) analizaron la sorción de COD en carbón activo. Obtuvieron resultados similares a los aquí presentados, pero en su caso atribuyen las oscilaciones observadas en la curva de llegada a diferentes velocidades de sorción y desorción, así como a la formación de complejos entre las sales inorgánicas y los compuestos orgánicos.

La teoría que parece ser más consistente con los resultados mostrados en la Figura 5. 11 es la del crecimiento de microorganismos propuesta por Lim *et al.* (2009), sobre todo a la vista de los resultados obtenidos para los compuestos nitrogenados explicados en el apartado 5.2.2. del presente capítulo.

En algunos trabajos, los porcentajes de eliminación son mayores a los obtenidos aquí, debiéndose a la modificación de diferentes parámetros para optimizar la eliminación de COD de las aguas problema. Entre los parámetros más comúnmente ajustados se encuentran el pH, el rango de masas moleculares de las especies que conforman el COD y las dimensiones de las columnas (p.e. Li *et al.*, 2003; Sze *et al.*, 2008; Al-Degs *et al.*, 2009; Khraisheh *et al.*, 2010). En el caso de quererse lograr una mayor eliminación de COD en el lecho permeable reactivo, se tendrían que ajustar los tratamientos previos aplicados a las aguas depuradas para que a la salida del tratamiento secundario éstas tuvieran el pH óptimo.

En el influente de las columnas de carbón activo y clinoptilolita se ha observado una gran variabilidad de la concentración inicial de COD a lo largo del tiempo. Este hecho, sumado al aparente crecimiento de poblaciones microbianas, ha imposibilitado la modelización de los resultados con CXTFIT. Por ello en la Figura 5. 12 sólo se muestra la modelización de la concentración de COD en la columna de palygorskita.

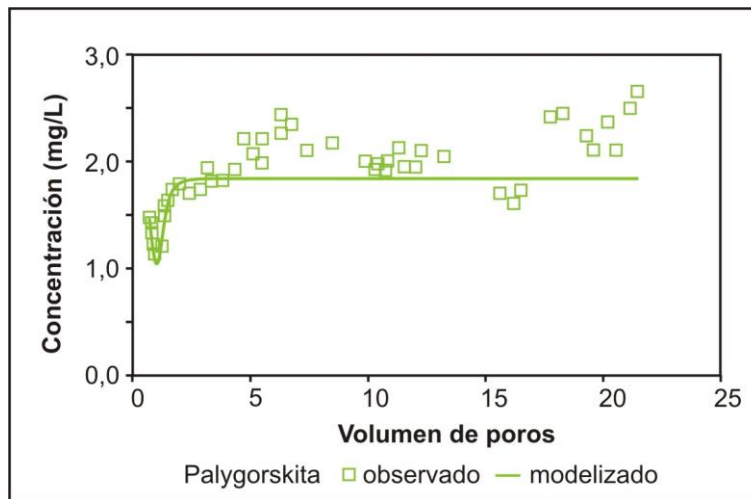


Figura 5. 12. Resultados observados y modelizados con CXTFIT para la sorción de COD en la palygorskita.

En la Tabla 5. 10 se muestran los parámetros correspondientes al retardo y a la biodegradación o sorción irreversible. No obstante, tan sólo se considera fiable el valor de R , ya que en la columna podrían estar ocurriendo otros procesos no identificados, como podrían ser los derivados del crecimiento de poblaciones microbianas, que alterarían el valor de μ .

Tabla 5. 10. Coeficientes de retardo (R) y de degradación (μ) de PO_4^{3-} en cada una de las columnas.

	R	μ (1/min)
Palygorskita	1,17	1,8

Teniendo en cuenta que el paso de un volumen de poro por la columna tiene un valor de R igual a 1, puede deducirse la mínima sorción reversible que sufre el COD en la columna de palygorskita. No obstante, los resultados obtenidos parecen indicar ser que el proceso estaría influenciado por biodegradación y sorción irreversible, que aumentarían la cantidad de COD retenido o eliminado en la columna.

5.3. Ensayos en condiciones estáticas vs ensayos en condiciones dinámicas

Una de las principales diferencias entre los ensayos tipo *batch* y los ensayos en columna es el establecimiento de comunidades microbianas en esta última tipología de experimentos. Así, el comportamiento mostrado por los compuestos de nitrógeno y por el COD en los ensayos en

columna realizados parecen responder a este factor. Es por ello, que para futuros trabajos se recomienda inhibir la actividad microbiana con el fin de poder evaluar la capacidad real de retención de contaminantes de los distintos mecanismos implicados en el proceso global de retención y/o eliminación de contaminantes.

En la bibliografía se recogen diferentes mecanismos para inhibir el crecimiento de microorganismos (Tuominen *et al.*, 1994; Trevors, 1996), tales como trabajar a 4 °C (Hedström y Rastas Amofah, 2008), aplicar calor seco, autoclavar los materiales (Martínez-Hernández *et al.*, 2014), irradiación de los materiales con rayos γ , ultravioleta o microondas, uso de químicos tanto gaseosos (cloroformo) como líquidos o sólidos (cloruro de mercurio o azida sódica) (Chen *et al.*, 2008; Maeng *et al.*, 2011).

Si por el contrario, el interés estuviera centrado en el estudio conjunto de la sorción y la biodegradación, podría resultar muy esclarecedor hacer análisis microbiológicos una vez finalizados los ensayos de sorción en continuo. Se podrían extraer muestras de material a diferentes profundidades de la columna y analizar tanto al microscopio como con diferentes microbiológicas y genéticas el tipo de comunidades microbianas presentes en el sistema.

Otra de las diferencias fundamentales entre los ensayos en condiciones estáticas frente a los desarrollados en condiciones dinámicas radica en el coeficiente K_d obtenido en cada uno de ellos (Porro *et al.*, 2000; Gamedinger *et al.*, 2001). En la Tabla 5. 11 se muestran los valores de K_d obtenidos tanto de los ensayos estáticos como de los dinámicos, apreciándose como los K_d del COD en la palygorskita y de PO_4^{3-} en los tres materiales son inferiores a los obtenidos en los ensayos tipo *batch* de los mismos materiales reactivos.

Tabla 5. 11. Comparación de los valores de K_d obtenidos de los ensayos en *batch* (estáticos) y en columna (dinámicos).

		<i>Batch</i>		<i>Columna</i>
		K_d (L/kg)	K_d^{EF} (L/kg)	K_d (L/kg)
NH_4^+	Carbón activo	3,39	1,54	1,96
	Carbón activo	5,65	22,96	$\geq 20,13$
PO_4^{3-}	Clinoptilolita	4,52	3,83	2,85
	Palygorskita	9,44	8,90	$\geq 6,37$
COD	Palygorskita	2,09	-	0,06

Para el caso del carbón activo y de la palygorskita, ya se ha mencionado anteriormente que los resultados deben ser interpretados con cautela porque sólo se ha detectado PO_4^{3-} en muestras

puntuales cercanas a la finalización de los ensayos. Además, en el caso de la palygorskita, debe recordarse que el valor de K_d de la columna sólo hace referencia a la sorción reversible, y la modelización parece sugerir que la sorción de PO_4^{3-} en la columna está afectada tanto por fenómenos de sorción reversible como irreversible. En el caso de la sorción de PO_4^{3-} en el carbón activo, se ha obtenido un K_d ligeramente superior en los ensayos en columna.

Aparte de las limitaciones indicadas, las diferencias observadas entre los valores de K_d pueden deberse a diferentes motivos: i) diferente relación material reactivo:ADS (Maraqa *et al.*, 1999; Porro *et al.*, 2000); ii) limitación en la disponibilidad de las posiciones de adsorción en los experimentos *batch* frente a los de columna; iii) no alcance de las condiciones de equilibrio en un sistema de flujo dinámico frente al estático de los *batch*; iv) ausencia de eliminación de subproductos en los ensayos *batch* (Hutchison *et al.*, 2003; Srinivasan y Sarmah, 2014).

Atendiendo a los datos recogidos en la Tabla 5.12 y a las propiedades hidráulicas expuestas en la Tabla 5.4, son diversos los motivos que podrían justificar las divergencias observadas en este estudio. Entre todos se destacan la diferente relación material reactivo:ADS, siendo de 1:4 en los ensayos *batch* e inferior en las tres columnas y la velocidad del agua en cada una de las columnas.

Tabla 5. 12. Descriptores físicos de las columnas empleadas.

	Carbón activo	Clinoptilolita	Palygorskita
Volumen de poros (mL)	1.511,55	1.099,31	1.190,15
ρ_b (g/cm³)	0,55	1,20	1,28
Masa material reactivo (g)	1.259,62	2.748,27	2.931,48
Relación material reactivo : ADS (mL/g)	1:0,83	1:2,5	1:2,46

Los motivos expuestos también explicarían la irreversibilidad de la sorción de PO_4^{3-} en los ensayos *batch* de la clinoptilolita frente a la reversibilidad de los ensayos en columna (Figura 5.6).

6. CONCLUSIONES

Los tres materiales estudiados son afines a los contaminantes considerados, si bien cada sustancia y material presentan unas peculiaridades determinadas. En lo que a la sorción de PO_4^{3-} en condiciones dinámicas se refiere, los dos materiales más eficaces son el carbón activo y la palygorskita, por haberse detectado su presencia sólo en algunas muestras puntuales en los momentos inmediatamente anteriores a la finalización de los ensayos.

En relación a la sorción de NH_4^+ , la clinoptilolita y la palygorskita han demostrado poseer una capacidad muy similar, pero de acuerdo a los valores de capacidad de intercambio catiónico se espera una mayor sorción de este compuesto en la clinoptilolita. Los resultados obtenidos parecen indicar procesos de transformación relacionados con establecimiento de colonias microbianas en el interior de las columnas. El análisis del comportamiento conjunto de los compuestos inorgánicos del nitrógeno, a permitido detectar transformaciones entre las distintas especies nitrogenadas.

En cuanto al carbón activo y la sorción de NH_4^+ , ésta ha sido mucho más limitada que en los otros dos materiales y la presencia de microorganismos no parecen tener tanta influencia en el sistema. El NH_4^+ presenta un comportamiento de no equilibrio químico en la columna de carbón activo, caracterizado por la presencia de dos tipos de posiciones de sorción (sorción dual, *dual-site sorption model*): las limitadas cinéticamente y aquellas en las que la sorción es instantánea.

El COD parece ser adsorbido de manera irreversible en los tres materiales, coincidiendo con los resultados de los ensayos *batch*. Las concentraciones observadas en el efluente presentan fluctuaciones, que pueden responder, de nuevo, al efecto de la actividad microbiana y a las propias variaciones en la concentración del influente.

Para una mejor comprensión del comportamiento de los compuestos de nitrógeno y del COD se hace imprescindible un estudio en profundidad, con mayor control de las condiciones redox del sistema y ejerciendo un mayor control sobre el crecimiento de poblaciones microbianas.

La comparación de los resultados conseguidos en los ensayos *batch* con los obtenidos en los ensayos en columna presenta ciertas divergencias, especialmente en el caso de sorción de COD en la palygorskita. Uno de los principales motivos de tales discrepancias es que en el cálculo de K_d de las columnas se ha empleado el factor de retardo obtenido con CXTFIT, el cuál sólo considera la sorción reversible. Puesto que en la mayoría de los casos se ha deducido una sorción también irreversible, los K_d así calculados estarían subestimados. Otros factores que condicionan las diferencias de K_d observadas son la relación material reactivo:ADS empleada, y las velocidades y tipos de equilibrio existentes en cada tipo de ensayo.

Estos mismos motivos podrían explicar el comportamiento irreversible observado para PO_4^{3-} y NH_4^+ en los ensayos *batch* de la clinoptilolita y el carbón activo, respectivamente, y el carácter reversible de los ensayos en columna. Para el resto de sustancias y materiales el comportamiento mostrado en ambos tipos de experimentos son concordantes, si bien sería recomendable hacer experimentos de mayor duración temporal para poder determinar con mayor fiabilidad su comportamiento.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Ahsan, S., Kaneco, S., Ohta, K., Mizuno, T., Kani, K. (2001) Use of some natural and waste materials for waste water treatment. *Water Res.* **35**(15), 3738–3742.
- Al-Degs, Y. S., Khraishah, M. A. M., Allen, S. J., Ahmad, M. N. (2009) Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. *J. Hazard. Mater.* **165**, 944–949.
- Appelo, C. A. J., Postma, D. (2005) *Geochemistry, groundwater and pollution*. Amsterdam: CRC, 2nd ed. 649 p.
- Atekwana, E. A., Atekwana, E. A., Roweb, R. S., Werkema Jr., D. D., Legall D. Legall, F. (2004) The relationship of total dissolved solids measurements to bulk electrical conductivity in an aquifer contaminated with hydrocarbon. *J. Appl. Geophys.* **56**, 281–294.
- Baker, M. J., Blowes, D. W., Ptacek, C. J. (1998) Laboratory Development of Permeable Reactive Mixtures for the Removal of Phosphorus from Onsite Wastewater Disposal Systems. *Environ. Sci. Technol.* **32**(15), 2308–2316.
- Balci, S., Dinçel, Y. (2002) Ammonium ion adsorption with sepiolite: use of transient uptake method. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **41**(1), 79–85.
- Barnes, D., Bliss, P. J. (1983) *Biological Control of Nitrogen in Wastewater Treatment*. Londres (Inglaterra): SPON Product. 192 p.
- Belcer-Baykal, B., Akca-Guven, D. (1997) Performance of clinoptilolite alone and in combination with sand filters for the removal of ammonia peaks from domestic wastewater. *Water Sci. Technol.* **35**(7), 47–54.
- Belcer-Baykal, B., Oldenburg, M., Sekoulow, I. (1996) The use of Ion Exchange in Ammonia Removal under Constant and Variable Loads. *Environ. Technol.* **17**, 37–41.
- Çelik, M. S., Özdemir, B., Turan, M., Koyuncu, I., Atesok, G., Sarikaya, H. Z. (2001) Removal of ammonia by natural clay minerals using fixed and fluidised bed column reactors. *Water Sci. Technol. Water Supply* **1**(1), 81–88.
- Chen, H., Chen, S., Quan, X., Zhao, H., Zhang, Y. (2008) Sorption of polar and nonpolar organic contaminants by oil-contaminated soil. *Chemosphere* **73**(11), 1832–7.
- Chon, K., Chang, J. S., Lee, E., Lee, J., Ryu, J., Cho, J. (2011) Abundance of denitrifying genes coding for nitrate (narG), nitrite (nirS), and nitrous oxide (nosZ) reductases in estuarine versus wastewater effluent constructed wetlands. *Ecol. Eng. Elsevier B.V.* **37**(1), 64–69.
- Communar, G., Keren, R., FaHu, L. (2004) Deriving boron adsorption isotherm from soil column displacement experiments. *Soil Sci. Soc. Am.* **68**, 481–488.
- Corwin, D. L. (2000) Evaluation of a simple lysimeter-design modification to minimize sidewall flow. *J. Contam. Hydrol.* **42**(1), 35–49.
- Crittenden, J. C., Berrigan, J. K., Hand, D. W. (1986) Design of rapid small-scale adsorption tests for a constant diffusivity. *J. Water Pollut. Control Fed.* **58**(4), 312–319.
- Crittenden, J. C., Reddy, P. S., Arora, H., Trynoski, J., Hand, D. W., Perram, D. L., Summers, R. S. (1991) Predicting GAC performance with Rapid Small-Scale Column tests. *J. Am. Water Work. Assoc.* **83**(1), 77–87.
- Custodio, E., Llamas, M. R. (2001a) *Hidrología Subterránea. Vol 1*. Barcelona (España): OMEGA, 4th ed. 2350 p.
- Custodio, E., Llamas, M. R. (2001b) *Hidrología subterránea. Vol. 2*. Barcelona (España): OMEGA, 4th ed. 2350 p.
- Darcy, H. (1856) *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*. Paris (Francia): Dalmont. 647 p.
- de Miguel, A., Martínez-Hernández, V., Leal, M., González-Naranjo, V., Bustamante, I. de Lillo, J., Martín, I., Salas, J. J., Palacios-Díaz, M. P. (2013) Short-term effects of reclaimed water irrigation: *Jatropha curcas* L. cultivation. *Ecol. Eng.* **50**, 44–51.
- Drizo, A., Forget, C., Chapuis, R. P., Comeau, Y. (2006) Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite. *Water Res.* **40**(8), 1547–54.

- Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Rice, E. W., Greenberg, A. E. (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. (A. P. H. Association & A. W. W. A. E. Federation, Eds.). Washington, D.C., 21st ed. 1325 p.
- Farkas, A., Rozic, M., Barbaric-Mikocevic, Z. (2005) Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. *J. Hazard. Mater.* **117**(1), 25–33.
- Fetter, C. W. (1999) *Contaminant Hydrogeology*. Long Grove, Illinois: Waveland Press, Inc., 2nd ed. 500 p.
- Gamerding, A. P., Kaplan, D. I., Wellman, D. M., Serne, R. J. (2001) Two-region flow and decreased sorption of uranium (VI) during transport in hanford groundwater and unsaturated sands. *Water Resour. Res.* **37**(12), 3155–3162.
- Gavaskar, A. R., Gupta, N., Sass, B. M., Janosy, R. J., O'Sullivan, D. (1998) Permeable barriers for groundwater remediation: Design, construction, and monitoring. *Environ. Prog. American Institute of Chemical Engineers* **17**(4), 176.
- Gavaskar, A. R., Gupta, N., Sass, B. M., Janosy, R. J., Hicks, J. (2000) Design guidance for application of Permeable Reactive Barriers for groundwater remediation. Ohio (EE.UU). 167 p.
- Gustafsson, J. P., Renman, A., Renman, G., Poll, K. (2008) Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small-scale wastewater treatment. *Water Res.* **42**(1-2), 189–97.
- Hedström, A., Rastas Amofah, L. (2008) Adsorption and desorption of ammonium by clinoptilolite adsorbent in municipal wastewater treatment systems. *J. Environ. Eng. Sci.* NRC Research Press **7**(1), 53–61.
- Hem, J. D. (1985) *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. (U. S. G. S. W.-S. Paper, Ed.). Washington, D.C., 3rd ed., Vol. 2254.
- Hussain, M. I., Reigosa, M. J. (2011) Allelochemical stress inhibits growth, leaf water relations, PSII photochemistry, non-photochemical fluorescence quenching, and heat energy dissipation in three C3 perennial species. *J. Exp. Bot.* **62**, 4533–4545.
- Hussain, S., Aziz, H. A., Isa, M. H., Adlan, M. N., Asaari, F. A. H. (2007) Physico-chemical method for ammonia removal from synthetic wastewater using limestone and GAC in batch and column studies. *Bioresour. Technol.* **98**(4), 874–880.
- Hutchison, J. M., Seaman, J. C., Aburime, S. A., Radcliffe, D. E. (2003) Chromate Transport and Retention in Variably Saturated Soil Columns. *Vadose Zo. J.* **2**, 702–714.
- Johansson Westholm, L. (2006) Substrates for phosphorus removal-potential benefits for on-site wastewater treatment? *Water Res.* **40**(1), 23–36.
- Jorgensen, T. C., Weatherley, L. R. (2003) Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. *Water Res.* **37**(8), 1723–1728.
- Khraisheh, M., Al-Ghouti, M. A., Stanford, C. A. (2010) The application of iron coated activated alumina, ferric oxihydroxide and granular activated carbon in removing humic substances from water and wastewater: Column studies. *Chem. Eng. J.* **161**, 114–121.
- Koom, J. H. (1971) *Optimisation of ammonia removal by ion exchange using clinoptilolite*. California (Estados Unidos): U.S. Environmental Protection Agency. 189 p.
- Krishnan, K. A., Haridas, A. (2008) Removal of phosphate from aqueous solutions and sewage using natural and surface modified coir pith. *J. Hazard. Mater.* **152**(2), 527–35.
- Lewis, J., Sjöström, J. (2010) Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *J. Contam. Hydrol.* **115**, 1–13.
- Li, F., Yuasa, A., Ebie, K., Azuma, Y. (2003) Microcolumn test and model analysis of activated carbon adsorption of dissolved organic matter after pre-coagulation: effects of pH and pore size distribution. *J. Colloid Interface Sci.* **262**(2), 331–341.
- Li, M., Zhu, X., Zhu, F., Ren, G., Cao, G., Song, L. (2011) Application of modified zeolite for ammonium removal from drinking water. *Desalination* **271**(1-3), 295–300.
- Lim, Y. N., Shaaban, M. G., Yin, C. Y. (2009) Treatment of landfill leachate using palm shell-activated carbon column: Axial dispersion modeling and treatment profile. *Chem. Eng. J.* **146**(1), 86–89.
- Lloyd, J. W., Heathcote, J. A. (1985) *Natural inorganic hydrochemistry in relation to groundwater: an introduction*. Oxford (Inglaterra): Clarendon Press. 286 p.

- Maeng, S. K., Sharma, S. K., Abel, C. D. T., Magic-Knezev, A., Amy, G. L. (2011) Role of biodegradation in the removal of pharmaceutically active compounds with different bulk organic matter characteristics through managed aquifer recharge: batch and column studies. *Water Res.* **45**(16), 4722–36.
- Maraqa, M., Wallace, R., Voice, T. (1999) Effect of Water Saturation on Retardation of Ground-Water Contaminants. *J. Environ. Eng. American Society of Civil Engineers* **125**(8), 697–704.
- Martínez-Hernández, V., Meffe, R., Herrera, S., Arranz, E., Bustamante, I. de. (2014) Sorption/desorption of non-hydrophobic and ionisable pharmaceutical and personal care products from reclaimed water onto/from a natural sediment. *Sci. Total Environ.* **472**(0), 273–281.
- McCarty, P. L., Reinhard, M., Rittmann, B. E. (1981) Trace organics in groundwater. *Environ. Sci. Technol.* **15**(1), 40–51.
- McVeigh, R., Weatherley, L. (1999) Ammonium ion (NH₄⁺) removal from secondary effluent through ion-exchange: The effect of biological activity and the presence of other cations. *Water Sci. Technol.* **40**(2), 143–149.
- Metcalf, Eddy. (2003) *Wastewater engineering: treatment and reuse*. New York, United States of America: McGraw Hill, 4th ed. 1819.
- Morawe, B., Ramteke, D. S., Vogelpohl, A. (1995) Activated carbon column performance studies of biologically treated landfill leachate. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **34**(3), 299–303.
- Nützmann, G., Holzbecher, E., Wiese, B., Licht, E., Knappe, A. (2005) Visual CXTFIT - a user friendly simulation tool for modelling one-dimensional transport, sorption and degradation processes during blank filtration. *Proc. Fifth Int. Symp. Manag. Aquifer Recharg. ISMAR5*. Berlin (Germany), 409–414.
- Parker, J. C., van Genuchten, M. T. (1984) Flux-Averaged and Volume-Averaged Concentrations in Continuum Approaches to Solute Transport. *Water Resour. Res.* **20**(7), 866–872.
- Porro, I., Newman, M. E., Dunnivant, F. M. (2000) Comparison of Batch and Column Methods for Determining Strontium Distribution Coefficients for Unsaturated Transport in Basalt. *Environ. Sci. Technol.* **34**(9), 1679–1686.
- Rahman, M. A., Ahsan, S., Kaneco, S., Katsumata, H., Suzuki, T., Ohta, K. (2005) Wastewater treatment with multilayer media of waste and natural indigenous materials. *J. Environ. Manage.* **74**(2), 107–10.
- Rotthauwe, J. H., Witzel, K. P., Liesack, W. (1997) The ammonia monooxygenase structural gene amoA as a functional marker: Molecular fine-scale analysis of natural ammonia-oxidizing populations. *Appl. Environ. Microbiol.* **63**(12), 4704–4712.
- Sarioglu, M. (2005) Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. *Sep. Purif. Technol.* **41**(1), 1–11.
- Srinivasan, P., Sarmah, A. K. (2014) Assessing the sorption and leaching behaviour of three sulfonamides in pasture soils through batch and column studies. *Sci. Total Environ.* **493**, 535–543.
- Sze, M. F. F., Lee, V. K. C., McKay, G. (2008) Simplified fixed bed column model for adsorption of organic pollutants using tapered activated carbon columns. *Desalination* **218**(1-3), 323–333.
- Toride, N., Leij, F. J., Genuchten, M. T. van. (1995) *The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments, Version 2.0*. Riverside (USA): U.S. Salinity Laboratory. Agricultural Research Services, U.S. Department of Agriculture. 121 p.
- Trevors, J. T. (1996) Sterilization and inhibition of microbial activity in soil. *J. Microbiol. Methods* **26**(1-2), 53–59.
- Tuominen, L., Kairesalo, T., Hartikainen, H. (1994) Comparison of Methods for Inhibiting Bacterial Activity in Sediment. *Appl. Environ. Microbiol.* **60**(9), 3454–3457.
- van Genuchten, M. T., Wagenet, R. J. (1989) Two-Site/Two-Region Models for Pesticide Transport and Degradation: Theoretical Development and Analytical Solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **53**, 1303–1310.
- Vohla, C., Kõiv, M., Bavor, H. J., Chazarenc, F., Mander, Ü. (2011) Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review. *Ecol. Eng.* **37**(1), 70–89.
- Weiss, J. V., Cozzarelli, I. M. (2008) Biodegradation in contaminated aquifers: Incorporating microbial/molecular methods. *Ground Water* **46**(2), 305–322.
- Wood, W. W. (1976) Guidelines for collection and field analysis of ground-water samples for selected unstable constituents. In: *Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey*. Washington, D.C.: U.S. Geological Survey, 2nd ed., Vol. Book 1, 24 p.

- Wu-Seng, L. (2001) *Water Quality Modeling for Wasteload Allocations and TMDLs*. EE.UU: Wiley. 352 p.
- Zheng, H., Han, L., Ma, H., Zheng, Y., Zhang, H., Liu, D., Liang, S. (2008) Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. *J. Hazard. Mater.* **158**, 577–584.
- Zwingmann, N., Singh, B., Mackinnon, I. D. R., Gilkes, R. J. (2009) Zeolite from alkali modified kaolin increases NH₄⁺ retention by sandy soil: Column experiments. *Appl. Clay Sci.* **46**(1), 7–12.

Capítulo VI

Ensayos *batch* de PPCPs

2. INTRODUCCIÓN

En el *Capítulo IV* se ha tratado la problemática de la presencia de contaminantes inorgánicos y COD en las aguas depuradas que pueden ser empleadas en actividades de recarga artificial de acuíferos con aguas regeneradas. Sin embargo, no debe olvidarse que en las aguas depuradas además de los contaminantes inorgánicos aparecen compuestos orgánicos (Metcalf y Eddy, 2003).

De hecho en los últimos años ha surgido un grupo de contaminantes orgánicos que ha despertado el interés de la comunidad científica por su aparición en las aguas depuradas. Se trata de los Fármacos y los Productos de Cuidado Personal (PPCPs – *Pharmaceutical* y *Personal Care Products*). De acuerdo a la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (US-EPA – *United States Environmental Protection Agency*) un PPCP es “*en general, cualquier producto utilizado por los seres humanos por motivos de salud o por razones estéticas, así como aquellos productos empleados por la industria ganadera para mejorar el crecimiento y la salud de los animales. Se trata por tanto de una colección compuesta por miles de sustancias químicas entre las que se encuentran medicamentos (tanto para humanos como para ganado), como drogas, fragancias y cosméticos*” (US-EPA, 2014).

2.1. Problemática ambiental de los PPCPs

Los avances en la tecnología química han propiciado un importante aumento en la aparición de compuestos orgánicos sintéticos en las aguas residuales (Reemtsma *et al.*, 2006; Nikolaou *et al.*, 2007; Santos *et al.*, 2009), tratándose frecuentemente de derivados de los procesos industriales, de residuos de los productos comerciales y de medicamentos no metabolizados por el cuerpo (Kümmerer, 2010). Muchas de estas sustancias presentan características que las hacen resistentes a los tratamientos convencionales aplicados en las EDAR, y por lo tanto es común encontrar PPCPs en los efluentes de las EDAR (p.e. Huerta-Fontela *et al.*, 2011; Kuster *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2009; Teijón *et al.*, 2010).

Las aguas depuradas procedentes de las EDAR deberían ser sometidas a un tratamiento previo a su vertido enfocado a la eliminación de PPCPs o a un tratamiento posterior para reducir su concentración en aquellos casos en los que se vayan a realizar actividades de regeneración de aguas residuales. De lo contrario, estos contaminantes orgánicos acabarán apareciendo en las

aguas subterráneas tras su infiltración a través de la zona no saturada, tal y como diversos estudios han demostrado (p.e. Drewes *et al.*, 2003; Godfrey *et al.*, 2007; Loos *et al.*, 2010).

Una alternativa viable para la retención o eliminación de los contaminantes orgánicos son los procesos de sorción y biodegradación que tienen lugar en la zona no saturada tal y como se demuestra en los estudios realizados, entre otros, por Conn *et al.* (2010), Godfrey *et al.* (2007) y Yu *et al.* (2006). Para la problemática expuesta, los procesos de sorción frente a los de biodegradación presentan la ventaja de ser eficaces incluso cuando el contaminante está presente a bajas concentraciones. Además, los tratamientos de sorción son capaces de soportar mayores cargas puntuales de contaminantes.

Si el agua regenerada se va a emplear en actividades de recarga artificial de acuíferos es necesaria la evaluación del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas como consecuencia del movimiento de los PPCPs a través del lecho permeable reactivo y de la zona no saturada. En las condiciones de campo, son muchos los factores que pueden afectar a este proceso de movilización, entre los que se incluyen la dosis aplicada, la cantidad y distribución de la lluvia, el tipo de materiales, el diseño del lecho permeable reactivo, y las características físico-químicas de los propios PPCPs.

2.2. PPCPs seleccionados para su estudio

Este estudio se centra en un grupo de PPCPs cuya presencia ha sido detectada en las aguas depuradas generadas en la Planta Experimental de Carrión de los Céspedes (datos no publicados). Concretamente se trata de los analgésicos acetaminofén, codeína y naproxeno; el betabloqueante atenolol; los estimulantes cafeína y cotinina (metabolito de la nicotina); el anticonvulsivo carbamazepina; el antiinflamatorio ketoprofeno; el antibiótico sulfametoxazol; y los metabolitos 4-acetamidoantipirina (4-AAA) y 4-formilaminoantipirina (4-FAA) derivados del analgésico y antiinflamatorio antipirina.

Como se verá en el apartado 3.3 de este *Capítulo*, todos estos compuestos poseen diferentes propiedades físico-químicas, aumentando así el interés en analizar los procesos de sorción en los que se pueden ver involucrados durante actividades de regeneración de aguas depuradas a su paso por un lecho permeable reactivo, compuesto por carbón activo, clinoptilolita y palygorskita. Entre ellos se encuentran compuestos ionizados positiva y negativamente, así como compuestos neutros en el rango de pH experimental, lo que les convierte en sustancias idóneas para el estudio de la influencia de la ionización en el proceso de sorción.

Tradicionalmente se ha estudiado la sorción de compuestos no ionizables en diferentes matrices. Sin embargo, en los últimos años esta visión ha cambiado y cada vez se otorga mayor

importancia al papel de la ionización de las moléculas orgánicas en los procesos de sorción (Franco *et al.*, 2010; Xie *et al.*, 2012; Schaffer y Licha, 2014). Este cambio de visión está motivado porque muchas propiedades físico-químicas de los compuestos (tales como por ejemplo, la solubilidad en el agua e hidrofobicidad), y con ello muchos procesos que atañen a dichos compuestos (como por ejemplo sorción, biodisponibilidad y partición), están controlados por la carga de la molécula, determinando a su vez con ello, la movilización de los compuestos orgánicos en el medio ambiente (Kah, 2007; Vasudevan *et al.*, 2009; Schaffer *et al.*, 2012^a y b; Martínez-Hernández *et al.*, 2014). Por todo ello, resulta crucial el conocimiento y entendimiento de los procesos de protonación/desprotonación de los PPCPs, es decir, de sus propiedades ácido/base. Para una mejor comprensión del comportamiento de los compuestos orgánicos se procede a realizar una breve introducción a la teoría de la ionización.

2.3. Teoría de la ionización de los PPCPs

La constante de disociación de un ácido (K_a) expresa el equilibrio termodinámico de ionización de un determinado ácido a un valor de pH conocido. Se trata de una medida cuantitativa de la fuerza de un ácido en disolución y es específica para cada compuesto. Generalmente se expresa como el logaritmo de dicha constante y es identificado por el símbolo pK_a (Cunningham, 2010).

Un ácido orgánico débil es aquel que se disocia en el agua dando lugar a protones, lo que hace posible que en las soluciones acuosas exista tanto en forma neutra como en forma iónica. La cantidad relativa de cada una de las formas está determinada por K_a y por el pH de la disolución acuosa. Asumiendo que los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad, el equilibrio se puede representar de acuerdo a la Ec. 6. 1, a partir de la cual se obtiene la Ec. 6. 2 que define la constante de disociación ácida (Schwarzenbach *et al.*, 2003).



Ec. 6. 1. Reacción de equilibrio de un ácido en solución acuosa.

Ec. 6. 2. Logaritmo de la constante de disociación ácida.

donde $[H_3O^+]$, $[A^-]$ y $[HA]$ son las concentraciones de las especies ionizadas y de la forma neutra (todas en mol/L). A partir de las ecuaciones que definen el pK_a y el pH (Ec. 6. 2, 6. 3 y 6. 4), se obtiene la Ec. 6. 5 que relaciona ambos conceptos.

$$pK_a = -\log K_a$$

Ec. 6. 3. Definición pK_a .

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

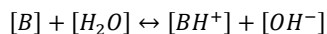
Ec. 6. 4. Definición del pH.

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = 10^{(pK_a - pH)} \quad \text{o} \quad pK_a = pH + \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Ec. 6. 5. Relación entre pH y pK_a en compuestos ácidos.

Según la Ec. 6. 5, cuando se cumple que el $pH \approx pK_a$ del compuesto orgánico en cuestión, entonces el número o porcentaje de especies neutras es igual al número de especies ionizadas. Además, esta ecuación muestra como aumenta el predominio del anión a medida que aumenta el pH. Si el pK_a de un ácido orgánico es bajo (entre 0 y 3), se trata de un ácido orgánico fuerte, capaz de desprotonarse incluso en soluciones acuosas ácidas. Este tipo de ácidos, en el rango de pH ambiental, se encuentran mayoritariamente en su forma disociada, es decir, como aniones. Sin embargo, muchos de los ácidos orgánicos que se pueden encontrar en el medio ambiente (entre los que se incluyen algunos de los que se van a estudiar a continuación), son ácidos débiles que se encontrarán o no ionizados dependiendo del pH concreto del medio. Este es el caso, por ejemplo, del naproxeno, del acetaminofén y del sulfametoxazol.

En contrapartida, una base fuerte es aquella que se disocia en el agua para dar lugar a iones OH^- o aquella capaz de asociarse con o aceptar protones, de acuerdo a la definición de Brønsted-Lowry. Este tipo de compuestos adoptan por tanto formas neutras y catiónicas. Como en el caso de los ácidos, se puede definir una constante de equilibrio básico (K_b), derivada de la reacción descrita en la Ec. 6. 6 y mostrada en la Ec. 6. 7 (Schwarzenbach *et al.*, 2003).



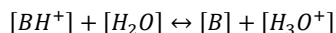
$$pK_b = -\log \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Ec. 6. 6. Reacción de equilibrio de una base en solución acuosa.

Ec. 6. 7. Logaritmo de la constante de asociación básica.

donde $[OH^-]$, $[BH^+]$ y $[B]$ son las concentraciones en el agua de iones hidroxilo, especies catiónicas y especies neutras respectivamente (mol/L). La relación de especies catiónicas respecto a las neutras puede ser calculada igualmente de acuerdo al pH de la disolución.

Sin embargo, para una comparación más intuitiva y uniforme entre ácidos y bases, es recomendable trabajar con la constante de acidez del ácido conjugado (BH^+), y emplear este dato como medida de la fuerza de la base. Para ello se emplea la reacción de bases y ácidos conjugados mostrados en la Ec. 6. 8 y cuya constante de disociación viene definida por la Ec. 6. 9. En la Ec. 6. 10 se muestra la relación entre el pH y el pK_a de sustancias orgánicas con comportamiento básico.



$$pK_a = -\log \frac{[B] + [H_3O^+]}{[BH^+]}$$

Ec. 6. 8. Reacción de equilibrio de un ácido conjugado y su base en solución acuosa.

Ec. 6. 9. Logaritmo de la constante de asociación básica.

$$\frac{[BH^+]}{[B]} = 10^{(pH-pK_a)} \text{ o } pK_a = pH - \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

Ec. 6. 10. Relación entre pH y pK_a en compuestos básicos.

Siendo en este caso pK_a una medida de la fuerza de disociación del ácido conjugado $[BH^+]$ de la base $[B]$. Así, cuanto más fuerte es un ácido conjugado (bajo valor de pK_a), más débil es su base (elevado pK_b), ya que la suma del pK_a y pK_b deber ser igual a 14, por ser este el valor del logaritmo de la constante de ionización del agua a 25 °C (pK_w). Por el contrario, cuanto más fuerte es una base (bajo valor de pK_b) más débil es su correspondiente ácido conjugado (alto pK_a). De acuerdo a la Ec. 6. 10, y en semejanza a lo que ocurre con los ácidos, cuando el $pH \approx pK_a$ existe en la fase acuosa el mismo número de especies neutras que de especies catiónicas.

Según lo descrito, en el rango de valores ambientales de pH, una base fuerte con un pK_a superior a 11 estará presente en el agua fundamentalmente en su forma catiónica. Pero al igual que ocurría con los ácidos, el pK_a de muchas bases orgánicas es inferior a 11, por lo que su grado de protonación dependerá el pH del medio en el que se encuentre. Este es el caso del atenolol, la codeína y la cafeína.

En resumen, esta teoría parece señalar que el transporte y la sorción de los compuestos ionizables están altamente controlados por el pH de la solución, ya que cambios en el pH no solo pueden causar la protonación/desprotonación de los grupos funcionales de los contaminantes, sino también puede provocar cambios en los grupos funcionales presentes en la superficie de los materiales reactivos, afectando en consecuencia a la naturaleza de las interacciones entre adsorbato y adsorbente (Cunningham, 2010; Franco *et al.*, 2010; Schaffer *et al.*, 2012b; Schaffer y Licha, 2014).

2.4. Fenómenos de sorción de los PPCPs

Tras haberse explicado en profundidad los fenómenos de sorción en el apartado 1.1. del *Capítulo IV*, a continuación se presenta en la Tabla 6. 1 un resumen de los principales mecanismos que podrían afectar a la sorción de los PPCPs ionizados en los materiales reactivos empleados (carbón activo, clinoptilolita y palygorskita). Debe señalarse que la ausencia o presencia de cada uno de los tipos interacciones que se indican no depende únicamente de la ionización de la

molécula, sino también de otros factores relacionados con el compuesto (estructura química, hidrofobicidad o comportamiento ácido/base) y del material reactivo (superficie BET, contenido en materia orgánica, contenido en arcillas, contenido de oxi-hidróxidos o valencia de los iones de cambio).

Tabla 6. 1. Resumen de los tipos de interacciones entre los PPCPs y los materiales reactivos estudiados (carbón activo, clinoptilolita y palygorskita). (Greenland, 1971; Calvet, 1989; von Oepen *et al.*, 1991; Senesi, 1992; Delle Site, 2001, Radovic *et al.*, 2001; Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006; Sposito, 2008)

	Tipo	Energía (KJ/mol)	Mecanismos de sorción de PPCPs		
			Aniónicos	Catiónicos	Neutros
Ácido – Base	Enlace Covalente	> 40	X	X	
Interacciones hidrofóbicas	Partición	4	X	X	X
Interacciones <i>van der Waals</i>	Atracciones dipolares	2 – 4	X	X	X
Puentes de H	Interacción dipolo-dipolo	2 – 40	X	X	X
Transferencia de carga	Donador-aceptor de electrones (interacciones π - π)	12	X	X	X
Interacciones electrostáticas	Ley de Coulomb		X	X	
Intercambio aniónico	Interacción electrostática no específica	> 80	X		
Intercambio catiónico	Interacción electrostática no específica	> 80		X	
Intercambio de ligandos	Complejos de esfera interna	> 20	X		X
Puentes de agua	Complejos de esfera externa	4 – 16	X		X
Puentes catiónicos	Complejos de esfera interna	150 – 330	X		X

2.5. Novedad del estudio

Hasta la fecha, son escasos los trabajos que investigan las propiedades de sorción-desorción del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita de los PPCPs seleccionados, y en la mayoría de los casos, tal y como ocurre con suelos y sedimentos, no se tiene en cuenta la ionización del PPCP para intentar esclarecer el comportamiento de dichos compuestos.

Además, muchos de esos trabajos de sorción se han llevado a cabo empleando como matriz agua mQ. En el estudio que aquí se presenta, se va a emplear ADS, que incluye diversos iones y/o contaminantes disueltos que pueden competir con los PPCPs por las posiciones de sorción, pueden bloquear el acceso de los PPCPs a los poros y además, determinan la fuerza iónica de la disolución, lo que a su vez, puede potenciar o disminuir el efecto de atracción o repulsión entre los PPCPs ionizados y los materiales reactivos (Newcombe y Drikas, 1997; Moreno-Castilla, 2004).

3. OBJETIVOS

El objetivo general de este capítulo es estimar la capacidad de sorción de un grupo seleccionado de PPCPs (atenolol, codeína, ketoprofeno, naproxeno, sulfametoxazol, acetaminofén, cafeína, carbamazepina, cotinina, 4-AAA y 4-FAA) por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita.

En relación a los objetivos específicos que se persiguen, éstos son por un lado, evaluar la influencia de la ionización de las moléculas orgánicas en los procesos de sorción-desorción y valorar las interacciones sorción-desorción que tienen lugar entre los PPCPs y los materiales reactivos empleados, y por otro lado, determinar la reversibilidad o irreversibilidad de los procesos de sorción mediante el estudio de la histéresis de los mismos.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Materiales

Los ensayos de sorción y desorción se han llevado a cabo empleando el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita descritos y caracterizados en el *Capítulo III*. Con anterioridad a su uso en los ensayos, todos los materiales han sido lavados con agua mQ con el objetivo de

eliminar las impurezas presentes sobre la superficie de los mismos. Tras el lavado, los materiales han sido secados en una estufa de convección Conterm A de Selecta a 50 °C durante 24 h.

El agua empleada en los ensayos de sorción ha sido el ADS cuyas características físico-químicas han sido descritas en Tabla 4. 1 (*Capítulo IV*) La metodología seguida para sintetizar el ADS está la descrita en el apartado 3.1. del *Capítulo IV*.

4.2. Ensayos de sorción-desorción PPCPs

Al igual que en el caso de los contaminantes inorgánicos y del COD, se ha trabajado con la proporción 1:4 de material reactivo:ADS (60 g de material reactivo y 240 mL de ADS), dispuesta en botellas de cristal de ámbar de 500 mL autoclavadas a 121 °C durante 20 min. El ADS ha sido fortificada con una mezcla de los PPCPs seleccionados para lograr las diferentes concentraciones de trabajo. Éstas han sido 5, 10, 15, 25, 50, 75 y 100 µg/L, abarcando así dos órdenes de magnitud tal y como sugiere la OECD (2000).

Para comprobar que los materiales reactivos no contenían PPCPs, en cada ensayo se ha añadido una muestra “blanco” (material reactivo con ADS y sin PPCPs) y para confirmar que los compuestos no reaccionan con el vidrio de las botellas y no se ven afectados por fenómenos de fotodegradación, se ha añadido una muestra “control” (ADS fortificada con 50 µg/L de todos los compuestos estudiados y sin material reactivo). Tanto el control como el blanco han seguido el mismo tratamiento y análisis que el resto de muestras.

Las botellas se han agitado durante 24 h a 140 rpm en un agitador orbital IKA-KS501 Digital de IKA Werke a 25°C. Tras la agitación, las muestras se han centrifugado durante 10 min a 5.000 rpm para separar el material reactivo del ADS. A continuación, los extractos acuosos se han filtrado con filtros de lana de vidrio de 0,7 µm. De la muestra resultante de la filtración se han guardado dos alícuotas: una de 45 mL para el análisis de los iones mayoritarios y del DOC, la cual ha sido conservada a 4 °C hasta su análisis; y otra de 1 mL filtrada con filtros de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0,45 µm. Esta última alícuota ha sido guardada a -18 °C hasta su análisis. Todos los ensayos se han realizado por triplicado.

Finalizados los ensayos de sorción y separada la fase sólida, se ha procedido a la realización de los ensayos de desorción. Para ello, en este caso se ha empleado un agua sintética que simula la calidad del agua de lluvia de Carrión de los Céspedes cuya composición se muestra en la Tabla 6. 2. Para simular estas concentraciones se ha empleado sulfato cálcico (CaSO₄), carbonato cálcico (CaCO₃), NaCl, MgSO₄ · 7H₂O, CaCl₂ · 2H₂O, NaHCO₃ y KNO₃. Todos los reactivos han sido suministrados por Sigma-Aldrich y tienen una pureza superior al 99%.

Tabla 6. 2. Valores medios y SE de las características físico-químicas del agua de lluvia simulada.

pH	7,25 ± 0,36
C.E. (μS/cm)	73,47 ± 7,63
TOC (mg/L)	1,28 ± 0,28
TC (mg/L)	4,95 ± 0,23
IC (mg/L)	3,72 ± 0,37
Cl ⁻ (mg/L)	2,40 ± 0,16
NO ₂ ⁻ (mg/L)	0,07 ± 0,01
NO ₃ ⁻ (mg/L)	1,18 ± 0,15
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	4,72 ± 0,32
Na ⁺ (mg/L)	2,15 ± 0,15
K ⁺ (mg/L)	0,79 ± 0,10
Mg ²⁺ (mg/L)	0,58 ± 0,02
Ca ²⁺ (mg/L)	4,54 ± 0,65

Tanto la relación material reactivo:ADS, el tiempo, la velocidad y la temperatura de agitación, así como el tratamiento que se le ha dado a las muestras, han sido los mismos que en el caso de los ensayos de sorción.

Previo al análisis de la concentración de PPCPs de las muestras y con el fin de comprobar el buen funcionamiento del equipo de análisis así como los posibles errores cometidos en la manipulación de las muestras, éstas han sido fortificadas con 2 μg/L de cafeína-C13 y terbutilazina-D5, suministradas también por Sigma-Aldrich.

Todos los resultados experimentales tanto de los ensayos de sorción como de los de desorción han sido ajustados al modelo lineal y a los modelos linealizados de Freundlich y de Langmuir, cuyas teorías y ecuaciones han sido descritas en el apartado 3.8. del *Capítulo IV*. Además se ha calculado el Índice de Histéresis (HI) de acuerdo a lo expuesto en la sección 3.9. (*Capítulo IV*).

4.3. Propiedades físico-químicas de los PPCPs estudiados

Todos los microcontaminantes analizados (cotinina, atenolol, acetaminofén, codeína, cafeína, sulfametoxazol, carbamazepina, ketoprofeno, naproxeno, 4-AAA y 4-FAA) han sido suministrados por Sigma-Aldrich a excepción de la codeína que ha sido suministrada por European Pharmacopodia (Estrasburgo, Francia). La 4-AAA presenta una pureza > 97%, la cotinina, el atenolol, la carbamazepina, el naproxeno y el sulfametoxazol tienen una pureza ≥ 98%, alcanzado valores ≥ 99% para el resto de compuestos.

En la Tabla 6. 3 se recogen las propiedades físico-químicas de cada uno de los compuestos así como su estructura molecular. En dicha tabla, el parámetro denominado $\log K_{ow}$ es el logaritmo del coeficiente de reparto octanol-agua, parámetro que indica el fraccionamiento de un determinado compuesto entre dos solventes inmiscibles (n-octanol y agua) en el equilibrio.

Tabla 6. 3. Propiedades físico-químicas de los compuestos estudiados (datos obtenidos mediante el software Marvin View versión 6.2.1 (ChemAxon Ltd.). Entre paréntesis se indican las abreviaturas que se emplearán en las tablas y representaciones gráficas.

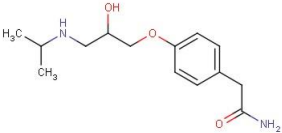
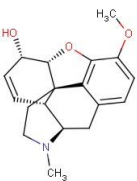
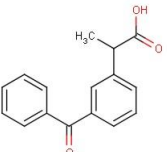
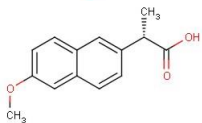
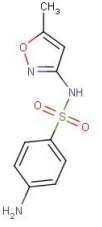
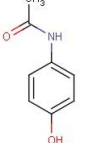
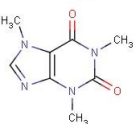
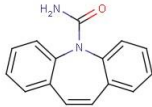
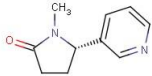
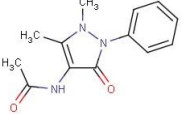

PPCP	Estructura	nº CAS	Carga	pKa	$\log K_{ow}$
Atenolol (ATN)		60966-51-0	Base (+)	9,67	0,43
Codeína (CDN)		76-57-3	Base (+)	9,19	1,34
Ketoprofeno (KET)		22161-86-0	Ácido (-)	3,88	3,61
Naproxeno (NPX)		22204-53-1	Ácido (-)	4,19	2,99
Sulfametoxazol (SLX)		723-46-6	Ácido (-)	6,16	0,79
Acetaminofén (ACT)		8055-08-1	Ácido (N)	9,46	0,91
Cafeína (CAF)		71701-02-5	Base (N)	-0,92	-0,55

Tabla 6. 4 (Continuación). Propiedades físico-químicas de los compuestos estudiados (datos obtenidos mediante el software Marvin View versión 6.2.1 (ChemAxon Ltd.). Entre paréntesis se indican las abreviaturas que se emplearán en las tablas y representaciones gráficas.

PPCP	Estructura	nº CAS	Carga	pKa	logK _{ow}
Carbamazepina (CBZ)		298-46-4	Base (N)	-0,49	2,77
Cotinina (COT)		486-56-6	Base (N)	4,79	0,21
4-AAA		83-15-8	Base (N)	-0,88	0,15
4-FAA		1672-58-8	Base (N)	-0,87	0,11

4.4. Análisis de aguas

Al final de cada ensayo de sorción-desorción se ha medido el pH, la C.E. y el potencial redox de cada muestra mediante un Multímetro MM 41 de Crison. Para el análisis de los iones mayoritarios y del DOC, TC e IC en la alícuota de 45 mL se ha seguido la metodología expuesta en la sección 3.5 del *Capítulo IV*.

Por otro lado, la concentración de los PPCPs en la alícuota de 1 mL en las muestras de sorción y de desorción se ha analizado mediante Cromatografía Líquida con Espectrometría de Masas y analizador Híbrido Cuadrupolo – Tiempo de Vuelo (LC-MS-Q-TOF – *Liquid Chromatography Mass Spectrometry Quadrupole – Time of Flight*). El equipo empleado ha sido un LC-MS-Triple TOF 5600 de AB Sciex (Concord, EE.UU) conectado a un sistema de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*) con Ionización Electrospray (ESI – *Electro Spray Ionization*) modelo HPLC 1200 de Agilent disponible en la unidad de Espectrometría de Masa del Laboratorio de Agua de IMDEA Agua. Se han inyectado de forma directa 50 µL de cada una de las muestras. Los límites de cuantificación (LOQ – *Limit of Quantitation*) y de detección (LOD – *Limit of Determination*) del método empleado se muestran en la Tabla 6. 4. El resto de condiciones de trabajo se pueden consultar en la metodología publicada por Herrera López *et al.* (2014).

Tabla 6. 4. Valores de LOQ y LOD del método LC-MS-QTOF para los compuestos analizados.

Compuesto	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)
Atenolol (ATN)	0,010	0,030
Codeína (CDN)	0,025	0,083
Ketoprofeno (KET)	0,010	0,030
Naproxeno (NPX)	0,100	0,344
Sulfametoxazol (SLF)	0,008	0,020
Acetaminofén (ACT)	0,025	0,083
Cafeína (CAF)	0,010	0,030
Carbamazepina (CBZ)	0,003	0,009
Cotinina (COT)	0,100	0,330
4-AAA	0,010	0,030
4-FAA	0,010	0,030

4.5. Coeficientes de sorción de los PPCPs ionizables

El coeficiente de reparto K_d (L/kg) describe la relación de concentraciones de un determinado compuesto entre la fase líquida y la fase sólida adsorbente, en condiciones de equilibrio. Se trata de un parámetro fundamental para estudiar la movilidad y el destino de los contaminantes orgánicos en el medio ambiente por indicar la tendencia de un compuesto químico a sufrir procesos de partición en lípidos, grasas o materia orgánica; ser sorbidos en suelos, sedimentos, biomasa o lodos; y ser distribuidos entre los diferentes compartimentos ambientales (Cunningham, 2010). Por lo tanto, muchos procesos (p.e. transporte, degradación y biodisponibilidad) van a estar directamente relacionados con este valor.

En el caso de compuestos orgánicos se ha empleado tradicionalmente el valor de K_d normalizado respecto al contenido en carbono orgánico en el adsorbente (f_{oc}) para reflejar e incluir el papel de la materia orgánica en los procesos de sorción ya que se asumía que la partición de este tipo de compuestos se producía fundamentalmente sobre la fracción orgánica del sólido (Karickhoff *et al.*, 1979). Esta correlación viene expresada por el coeficiente normalizado de reparto del carbono orgánico (K_{oc}) calculado de acuerdo a la Ec. 6. 11.

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}}$$

Ec. 6. 11. Coeficiente normalizado de reparto del carbono orgánico para compuestos orgánicos.

Por lo tanto, de acuerdo a la Ec. 6. 11 K_{oc} es igual al coeficiente de reparto de una sustancia entre el carbono orgánico y el agua, siempre y cuando la sorción ocurra única y exclusivamente en la fracción orgánica del suelo o sedimento, hecho que suele tener lugar cuanto más hidrofóbica es la molécula.

Tradicionalmente se han empleado las correlaciones K_{OC} y K_{OW} en el estudio del transporte de contaminantes orgánicos apolares en medios porosos (Karickhoff *et al.*, 1979; Sabljíć *et al.*, 1995), siendo K_{OW} el coeficiente de reparto octanol-agua, empleado en numerosas aplicaciones como un indicador de la polaridad de un determinado compuesto. Además el coeficiente K_{OW} puede obtenerse de la bibliografía para cada compuesto, a diferencia del K_{OC} que debe ser calculado en cada caso para cada compuesto y material.

Sin embargo, el coeficiente de reparto K_{OC} calculado según la Ec. 6. 11 no es adecuado para el caso de compuestos orgánicos no hidrofóbicos (von Oepen *et al.*, 1991). La materia orgánica puede actuar también como un intercambiador catiónico, y al mismo tiempo, puede ser responsable de numerosas interacciones electrostáticas por encontrarse, generalmente, cargada de forma negativa, desempeñando así un papel fundamental en la sorción de determinadas sustancias orgánicas no hidrofóbicas (Schwarzenbach *et al.*, 2003). Por ello el parámetro K_{OC} debe ser corregido y así contemplar otro tipo de interacciones. En esta ocasión el K_{OC} corregido se calcula de acuerdo a la Ec. 6. 12 (Sabljíć *et al.*, 1995).

$$\log K_{OC} = 0,52 \cdot \log K_{OW} + 1,02$$

Ec. 6. 12. K_{OC} corregido para los compuestos orgánicos no hidrofóbicos.

No obstante, en el caso de los compuestos orgánicos no hidrofóbicos e ionizables, su comportamiento no puede ser entendido únicamente como una partición y una sorción sobre la materia orgánica. Esto se debe a que los efectos del pH y de las interacciones electrostáticas contribuyen a la sorción total de un compuesto iónico, a través de diferentes mecanismos como, por ejemplo, reacciones de intercambio iónico, complejación superficial, etc., siendo inadecuado computar esta sorción únicamente a la partición hidrofóbica o a las interacciones con la materia orgánica.

Por ello, al tratar compuestos ionizables no hidrofóbicos en lugar de emplear el término K_{OW} es más apropiado emplear el coeficiente D_{OW} , el cual es definido como el coeficiente de reparto octanol-agua de los compuestos ionizables dependientes del pH. Este parámetro tiene en cuenta la influencia de la carga de la molécula de acuerdo a las Ecs. 6. 13 y 6. 14. Como consecuencia de la propia definición de D_{OW} , el valor de $\log D_{OW}$ es igual a $\log K_{OW}$ cuando las moléculas son neutras (de Ridder *et al.*, 2012; Schaffer *et al.*, 2012b).

$$\log D_{ácido} = \log K_{OW} - \log(1 + 10^{(pH-pKa)})$$

Ec. 6. 13. Cálculo de $\log D_{ow}$ para ácidos.

$$\log D_{base} = \log K_{ow} - \log(1 + 10^{(pKa-pH)})$$

Ec. 6. 14. Cálculo de $\log D_{ow}$ para bases.

Puesto que los materiales reactivos estudiados poseen un bajo contenido en materia orgánica, la sorción de PPCPs estaría fundamentalmente relacionada con interacciones con las superficies de dichos materiales (p.e. intercambio catiónico, intercambio de ligandos, puentes de hidrógeno y complejación superficial) (Tolls, 2001; Schaffer *et al.*, 2012b). Bajo este supuesto, el valor de K_d resulta de la suma de la sorción en la materia orgánica (K_d^{NOM}) y la sorción sobre las superficies minerales (K_d^{SM}) (Ec. 6. 15).

$$K_d = K_d^{NOM} + K_d^{SM}$$

Ec. 6. 15. Componentes del K_d experimental.

Donde K_d^{SM} se calcula como la diferencia entre K_d y K_d^{NOM} , este último coeficiente calculado a partir de la Ec. 6. 16.

$$K_d^{NOM} = (1 - \alpha) \cdot (K_{OC}^n \cdot f_{OC}) + \alpha \cdot (K_{OC}^c \cdot f_{OC})$$

Ec. 6. 16. Ecuación para el cálculo del coeficiente de reparto en la materia orgánica.

Donde: K_{OC}^n es el K_{OC} de los compuestos neutros no hidrofóbicos calculado de acuerdo a la Ec. 6. 12; K_{OC}^c es el K_{OC} de los compuestos ionizados, calculado a partir de la Ec. 6. 12 empleando en lugar del $\log K_{ow}$ los valores de $\log D_{ácido}$ o $\log D_{base}$ calculados a partir de las Ecs. 6. 13 y 6. 14; f_{OC} es la fracción de carbono orgánico expresado en tanto por uno (g/g) de acuerdo a US-EPA (2006); y α indica el grado de desprotonación o protonación de los ácidos y bases en función del pH del medio calculados de acuerdo a las Ecs. 6. 17 y 6. 18 respectivamente.

$$\alpha_{ácido} = \frac{1}{1 + 10^{pka-pH}}$$

$$\alpha_{base} = \frac{1}{1 + 10^{pH-pKa}}$$

Ec. 6. 17. Grado de desprotonación de los ácidos.

Ec. 6. 18. Grado de protonación de las bases.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Ensayos de sorción-desorción de PPCPs

En primer lugar se considera importante resaltar que no se ha detectado una disminución de la concentración de los PPCPs en las muestras control de 50 $\mu\text{g/L}$, por lo que se descarta la fotodegradación de los compuestos y la interacción de los mismos con el vidrio de las botellas que contienen las muestras durante el ensayo. En relación a los ensayos de muestras de blancos, estos han revelado la ausencia de PPCPs en los materiales reactivos, encontrándose su

concentración en todos los casos por debajo de los límites de detección mostrados en la Tabla 6. 3. Aclarados estos aspectos, en la Figura 6. 1 se muestran los porcentajes de adsorción obtenidos para los diferentes PPCPs en los diferentes ensayos tras 24 h de agitación, y por lo tanto, una vez alcanzado el equilibrio.

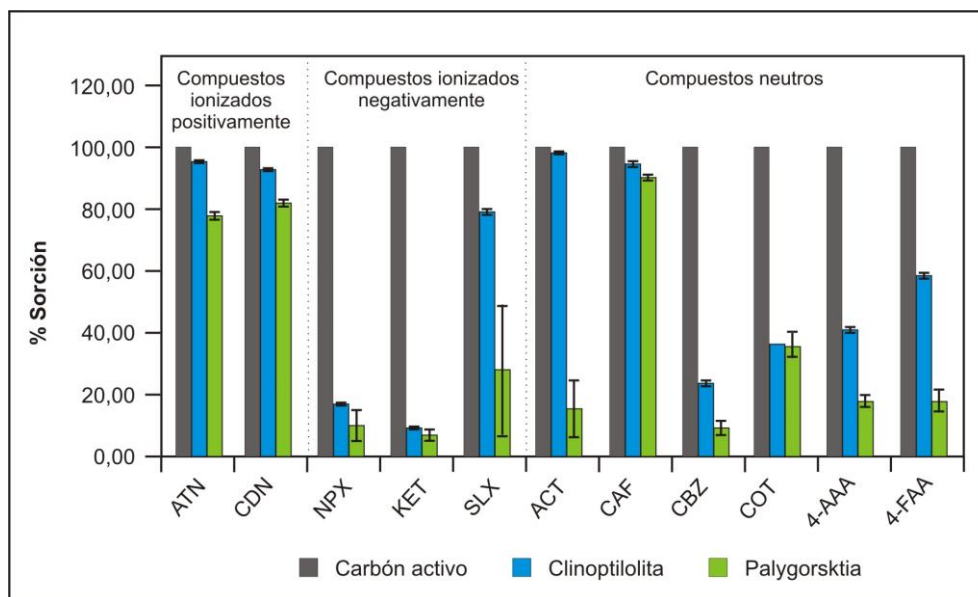


Figura 6. 1. Porcentajes de sorción de los PPCPs estudiados, a partir de una concentración inicial de 100 $\mu\text{g/L}$ por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. Las barras de error representan el SE (error estándar) de las tres réplicas.

Como se puede observar en la Figura 6. 1, el carbón activo adsorbe tanto las moléculas cargadas positivamente (atenolol y codeína), como las moléculas ionizadas negativamente (ketoprofeno, naproxeno y sulfametoxazol) y las moléculas neutras (acetaminofén, cafeína, carbamazepina, cotinina, 4-AAA y 4-FAA), presentando porcentajes de eliminación cercanos al 100%.

En cuanto a la clinoptilolita y la palygorskita, ambos muestran elevados porcentajes de eliminación de los compuestos ionizados positivamente ($\geq 77\%$). Por el contrario, los porcentajes de eliminación no son tan elevados para el caso de los compuestos aniónicos (fundamentalmente ketoprofeno y naproxeno), con porcentajes de adsorción inferiores 17%. En líneas generales, también adsorben una baja cantidad de la mayoría de los compuestos neutros. Sin embargo, se observan diferencias en la adsorción entre la clinoptilolita y la palygorskita, las cuales serán explicadas en los siguientes apartados, donde se va a proceder a evaluar en detalle las diferencias en los procesos sorción y desorción de los contaminantes en función de su ionización, para los diferentes materiales reactivos. En el caso del carbón activo, debido a su alta capacidad adsorbente, la concentración de los PPCPs en los ensayos de desorción (tanto para compuestos

ionizados positiva y negativamente, como los neutros) se encuentra siempre por debajo del límite de detección del equipo, por lo que la representación gráfica de sus correspondientes isotermas no ha sido posible, así como su ajuste a los modelos lineal, de Freundlich y de Langmuir.

5.1.1. Compuestos ionizados positivamente

Tanto el atenolol como la codeína son bases con un pK_a de 9,67 y 9,79 respectivamente (Tabla 6. 3) lo que hace posible que al pH estudiado se encuentren ionizadas positivamente por protonación de la amina secundaria en el atenolol y de la amina terciaria de la codeína (Figura 6. 2).

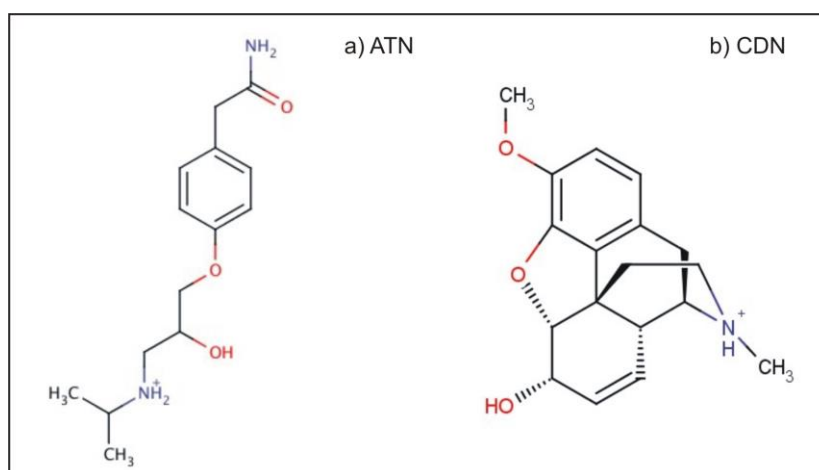


Figura 6. 2. Estructuras de los PPCPs ionizados negativamente: a) atenolol; b) codeína.

Para ambos compuestos orgánicos, el carbón activo muestra una elevada sorción (superior al 99%) (Figura 6. 1) y una desorción imperceptible, que hace concluir que el proceso de sorción es irreversible y de carácter histerítico.

Completamente diferente es el comportamiento mostrado por los aluminosilicatos. En la Figura 6. 3 se muestran las isotermas obtenidas de los ensayos de sorción de los PPCPs en la clinoptilolita y la palygorskita. Según la clasificación de Giles *et al.* (1974a), todas las isotermas obtenidas tanto en la clinoptilolita como en la palygorskita son de tipo C. Como se ha indicado en el *Capítulo IV* y como se puede apreciar en la Figura 6. 3, este tipo de isotermas se caracterizan por ser de carácter lineal. Diferentes autores señalan que es la isoterma característica de ensayos de sorción llevados a cabo con bajas concentraciones de adsorbato, bajo las cuales no se llega a finalizar la formación de la monocapa (Giles *et al.*, 1974a y b; Delle Site, 2001; Sposito, 2008), siendo este el caso de los ensayos cuyos resultados son aquí presentados (concentración

máxima inicial de 100 $\mu\text{g/L}$). Atendiendo a la pendiente de las isotermas, la clinoptilolita parece presentar mayor afinidad por el atenolol y la codeína que la presentada por la palygorskita.

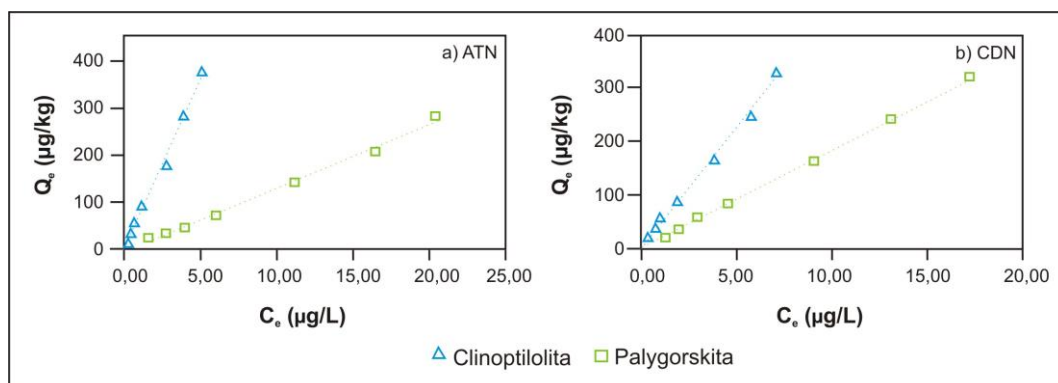


Figura 6. 3. Isotermas de sorción del: **a)** atenolol; **b)** codeína en la clinoptilolita y la palygorskita. En el eje X se representa C_e ($\mu\text{g/L}$) siendo la concentración del PPCP presente en la fase líquida en el equilibrio. En el eje Y se muestra Q_e ($\mu\text{g/kg}$), siendo la cantidad de adsorbato sorbida en el equilibrio.

En la Tabla 6. 5 se muestran los resultados obtenidos de los ajustes al modelo lineal y de Freundlich para la clinoptilolita y la palygorskita. La aplicabilidad de los diferentes modelos ha sido comparada atendiendo a los coeficientes de correlación R^2 , entendidos como una medida de la calidad del ajuste de los datos experimentales a los modelos de adsorción.

Tabla 6. 5. Parámetros y coeficientes de correlación de los modelos de sorción lineal y linealizado de Freundlich para los PPCPs ionizados positivamente obtenidos en los ensayos de la clinoptilolita y la palygorskita. K_d (L/kg); K_F ($\mu\text{g}^{1-n}\text{L}^n/\text{kg}$).

Material	PPCP	Lineal		Freundlich		
		K_d	R^2	$1/n$	K_F	R^2
Clinoptilolita	ATN	71,25	0,99	1,08	64,66	0,99
	CDN	43,94	0,96	1,01	42,91	1,00
Palygorskita	ATN	13,08	1,00	1,20	7,60	1,00
	CDN	18,26	1,00	1,08	14,88	1,00

Se han obtenido buenos ajustes con el modelo lineal y con el modelo de Freundlich para la sorción tanto del atenolol como de la codeína en ambos materiales, indicando la gran afinidad de los materiales por los compuestos. Atendiendo a las formas de las isotermas mostradas en la Figura 6. 3, se ha seleccionado el modelo lineal como aquél que mejor explica los datos experimentales de la sorción del atenolol y la codeína en la palygorskita y la sorción de atenolol en la clinoptilolita. Para este último material, es el modelo de Freundlich el que presenta mejor ajuste para la sorción de codeína.

En la Figura 6. 4 se muestran las isothermas linealizadas del modelo de Freundlich obtenidas de los ensayos de sorción-desorción del atenolol y la codeína en la clinoptilolita y la palygorskita.

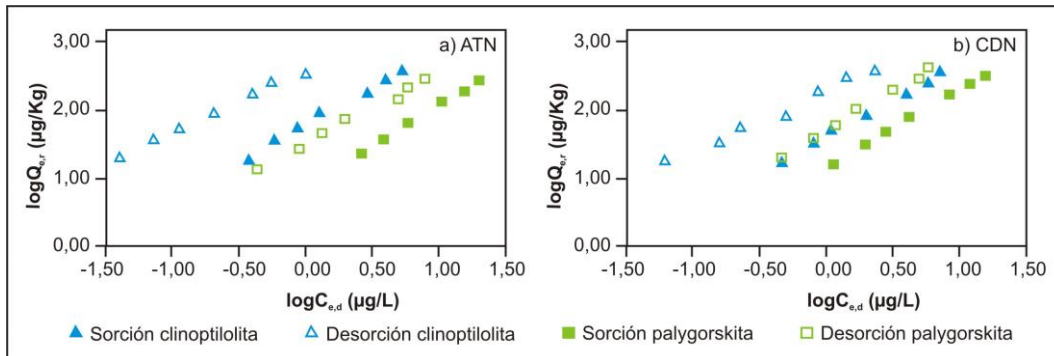


Figura 6. 4. Isothermas de Freundlich linealizadas para el proceso de sorción y desorción de: a) atenolol; b) codeína, por la clinoptilolita y la palygorskita.

El proceso de sorción-desorción de los dos microcontaminantes orgánicos en los dos materiales aluminosilicatados es histerítico, y no reversible, al encontrarse desplazada la isoterma de desorción por encima de la isoterma correspondiente a la sorción. Este comportamiento debe estar relacionado con la quimisorción y por lo tanto, con la formación de enlaces fuertes entre los microcontaminantes y los materiales reactivos.

Analizando las tendencias de los HI mostradas en la Figura 6. 5, se aprecia una disminución de dicho índice a medida que aumenta la concentración inicial de atenolol en ambos materiales y de la codeína en el caso de la clinoptilolita. Tal y como se ha expuesto en el *Capítulo IV*, este fenómeno se relaciona con las energías de las posiciones de adsorción. A bajas concentraciones, las moléculas se adsorben sobre las posiciones de mayor energía, de tal manera que a medida que aumenta la concentración, el número de posiciones de este tipo va disminuyendo, por lo que los microcontaminantes empiezan a ocupar las posiciones de menor energía y en consecuencia son más fácilmente desorbidos.

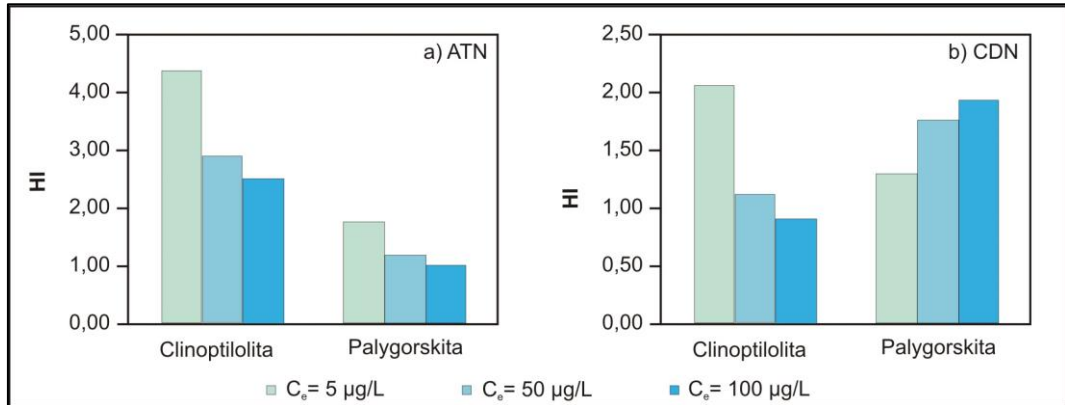


Figura 6. 5. Índice de histéresis de la sorción-desorción para valores de C_e de 5, 50 y 100 $\mu\text{g/L}$ de: **a)** atenolol; **b)** codeína en la clinoptilolita y la palygorskita.

El caso de la sorción-desorción de la codeína por la palygorskita presenta una tendencia inversa: se produce un incremento en el HI con el aumento de la concentración inicial (C_e) de codeína. Como se ha comentado en el *Capítulo IV* para la sorción-desorción de los fosfatos y del COD, este fenómeno está motivado por el gradiente de concentración que tiene lugar al aumentar la concentración inicial, el cual se muestra en la Figura 4. 9 (*Capítulo IV*). El comportamiento observado para la codeína puede estar relacionado con la distribución del tamaño de poros de la palygorskita.

Como consecuencia de la elevada sorción de los dos compuestos por los tres materiales (mayor al 78%), y de la baja reversibilidad del proceso (inferior en todos los casos al 12%), tanto para el carbón activo, como para la clinoptilolita y la palygorskita, se obtienen unos elevados porcentajes de retención de PPCPs, siempre superiores al 60% (Figura 6. 6).

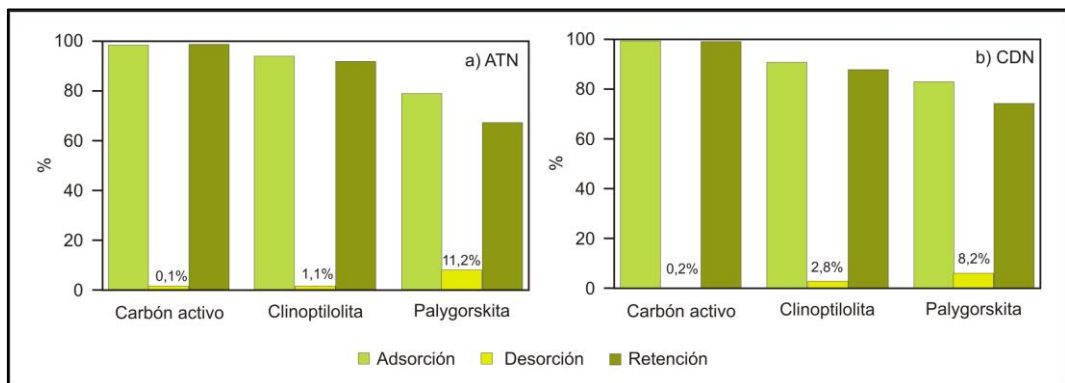


Figura 6. 6. Porcentajes de sorción, desorción y retención de una concentración inicial de 100 $\mu\text{g/L}$ de: **a)** atenolol; **b)** codeína; por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. El porcentaje de la barra de desorción (indicado con dígitos) se ha calculado con respecto a la concentración sorbida.

La retención de codeína y atenolol por la clinoptilolita y la palygorskita también es muy elevada (> 70%), aunque no se alcanzan los niveles obtenidos con el carbón activo, sobre lo cual posiblemente tiene una gran influencia su elevada área BET y su estructura fundamentalmente microporosa (tablas 3. 6 y 3. 7 del *Capítulo III*).

5.1.1.1. Mecanismos de sorción

Son numerosos los trabajos encontrados en la bibliografía que han obtenido también buenos resultados de sorción de microcontaminantes orgánicos en el carbón activo. Por citar algunos ejemplos, se encuentra la sorción de hidrocodona y la fluoxetina en el trabajo de Rossner *et al.*, (2009); de eritromicina, fluoxetina e hidrocodona en el estudio de Snyder *et al.* (2007); y del salbutamol, sotalol, metoprolol, atenolol, clenbuterol, terbutalina, pindolol y propanolol en el artículo de de Ridder *et al.* (2011). Sin embargo, en ninguno de esos trabajos se indican los posibles mecanismos responsables de la sorción observada.

Para entender la sorción de atenolol y codeína en el carbón activo debe considerarse que todos los microcontaminantes estudiados poseen un anillo aromático, pudiendo ser fisisorbidos por los carbones activos debido a interacciones de dispersión entre los π -electrones del anillo aromático y los π -electrones de las capas de grafeno del carbón activo (apilamiento π) (Moreno-Castilla, 2004). También pueden estar interviniendo interacciones electrostáticas debido a que el carbón activo presenta una carga superficial neta negativa dado que el pH_{pzc} del material es inferior al pH de la fase líquida (7,80 y 8,17 respectivamente). Es decir, la sorción del atenolol y la codeína en el carbón activo estaría determinada fundamentalmente por dos mecanismos de adsorción: interacciones dispersivas e interacciones electrostáticas. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Radovic *et al.* (1997) para la adsorción de anilina, por Faria *et al.* (2004) para la adsorción de tintes catiónicos y por Ayranci y Duman (2006) para la adsorción de ácido benzoico, ácido salicílico, ácido nicotínico y ácido 4-aminobenzoico.

Otros autores atribuyeron la sorción de microcontaminantes orgánicos únicamente a fenómenos de atracción electrostática, sin considerar el apilamiento π . Es el caso, por ejemplo, de la adsorción de amitrol, nonilfenol y bisfenol A en el trabajo de Choi *et al.* (2005) o de la anilina a bajos valores de pH en el trabajo desarrollado por Radovic *et al.* (1997)

Sin embargo, las interacciones dispersivas y electrostáticas (de carácter débil) no explica la no-desorción de los PPCPs, por lo tanto en el proceso de sorción debe haber involucradas interacciones de carácter más fuerte, como podrían ser las interacciones de carácter ácido – base, que implican la formación de un enlace covalente.

Los materiales silicatados presentan un comportamiento muy diferente al del carbón activo. Ambos materiales presentan afinidad tanto por el atenolol como por la codeína (Figura 6. 1), pero la mayor pendiente de las isotermas de la Figura 6. 3 y los mayores valores de K_d mostrados en la Tabla 6. 5 demuestran la mayor afinidad de la clinoptilolita por estos microcontaminantes, frente a la palygorskita.

Los resultados mostrados en la Tabla 6. 6 indican la importancia de los procesos de sorción en las superficies minerales frente a los que se desarrollan en materia orgánica (valores de K_d^{SM} superiores a los de K_d^{NOM}). En todos los casos los valores de K_d^{SM} (mayores de 13,08 L/kg) son superiores a los de K_d^{NOM} (siempre inferiores a 0,011 L/kg).

Tabla 6. 6. Coeficientes de sorción de los compuestos ionizados positivamente obtenidos en los ensayos con la clinoptilolita y la palygorskita. K_{OC}^n , K_{OC}^c , K_d , K_d^{NOM} y K_d^{SM} (L/kg).

Material	PPCP	$\log K_{ow}$	$\log D_{ow}$	K_{OC}^n	K_{OC}^c	K_d	K_d^{NOM}	K_d^{SM}
Clinoptilolita	ATN	0,43	-2,15	17,52	0,80	71,25	0,002	71,25
	CDN	1,34	-0,76	52,10	4,20	43,94	0,011	43,93
Palygorskita	ATN	0,43	-1,91	17,52	1,06	13,08	0,001	13,08
	CDN	1,34	-0,53	52,10	5,58	18,27	0,006	18,26

En este escenario el intercambio catiónico podría ser el principal proceso de sorción que tiene lugar entre las moléculas orgánicas catiónicas y la clinoptilolita y la palygorskita, tal y como algunos autores han sugerido en sus estudios. Este es el caso, por ejemplo, de la sorción del antibiótico enrofloxacin en la clinoptilolita en rangos de pH ácidos (Otker y Akmehmet-Balcioğlu, 2005), de la sorción de ciprofloxacín en diferentes suelos y a pH ácidos (Vasudevan *et al.* 2009), de la sorción de atenolol también en suelos (Martínez-Hernández *et al.* 2014) y de la sorción de atenolol y metoprolol en sedimentos de acuíferos (Schaffer *et al.*, 2012a). En este sentido, los resultados obtenidos de los análisis de las propiedades físico-químicas de los materiales son coherentes con esta teoría, ya que la clinoptilolita tiene una mayor CIC que la palygorskita (218,92 vs 50,08 cmol/kg respectivamente, Tabla 3. 3 *Capítulo III*), lo que explicaría la mayor capacidad de sorción de este tipo de compuestos por parte de la clinoptilolita.

En el caso de la clinoptilolita podría haber otro tipo de mecanismo involucrado en el proceso de sorción: las interacciones electrostáticas. En el rango de pH estudiados, la clinoptilolita se encuentra cargada negativamente, ya que el pH de la solución (7,09) es superior al pH_{pzc} del material (6,90, Figura 3. 6 *Capítulo III*).

Analizando con mayor detalle los valores de K_d mostrados en la Tabla 6. 5 para los dos compuestos ionizados positivamente, se observa que la clinoptilolita presenta mayor afinidad por el atenolol que por la codeína (K_d de 71,25 y 43,94 L/kg respectivamente), mientras que en el

caso de la palygorskita ocurre lo inverso: 18,27 L/kg para la codeína y 13,08 L/kg para el atenolol. Una posible teoría para explicar esta diferencia podría ser el tamaño molecular de los PPCPs y la distribución del tamaño de poros de cada material, como indican los trabajos de Rivera-Jiménez *et al.* (2011) y Rakic *et al.* (2013), donde se señala como la distribución del tamaño de poro de los materiales analizados en cada uno de los estudios determina la entrada de los PPCPs a los poros.

En la Tabla 6. 7 se recogen los datos descriptivos de la geometría de cada una de las moléculas, entendiendo como volumen de *van der Waals* el volumen molecular relacionado con el radio de *van der Waals*, que a su vez es la mitad de la distancia internuclear de equilibrio para la interacción entre dos átomos de diferentes moléculas para el PPCP en cuestión. Se puede observar como el volumen de la codeína es superior al del atenolol.

Tabla 6. 7. Geometría de los PPCPs catiónicos (datos obtenidos mediante el software Marvin View versión 6.2.1 (ChemAxon Ltd.).

PPCP	Radio de proyección mínimo (Å)	Radio de proyección máximo (Å)	Área de proyección mínima (Å ²)	Área de proyección máxima (Å ²)	Volumen de <i>van der Waals</i> (Å ³)
ATN	34,54	83,79	3,78	9,11	261,42
CDN	48,94	75,91	4,78	6,60	273,26

En todos los casos no sólo se ha observado una buena sorción, sino también una mínima desorción, tal y como se muestra en las Figuras 6. 4 y 6. 6. En el caso concreto del atenolol los resultados coinciden con los obtenidos por Ramil *et al.* (2009), si bien estos autores no vinculan la histéresis a ningún proceso en concreto y contemplan la posibilidad de que se deba a un artefacto por haberse realizado el experimento en tan sólo 6 h. Por el contrario Martínez-Hernández *et al.*, (2014) obtuvieron un comportamiento reversible para dicho compuesto, posiblemente vinculado a la menor CIC de los suelos con los que trabajaron (5,41 cmol/kg) o a un intercambio de las moléculas orgánicas adsorbidas por alguno de los cationes presentes en el agua de los ensayos de desorción.

5.1.2. Compuestos ionizados negativamente

El ketoprofeno, naproxeno y el sulfametoxazol presentan valores de *pKa* de 3,88, 4,19 y 6,16 respectivamente (Tabla 6. 3). Son los tres compuestos estudiados que se encuentran cargados negativamente en el valor de pH de los ensayos realizados por desprotonación del grupo carboxilo en el ketoprofeno y naproxeno y de la amida en el sulfametoxazol tal y como se muestra en la Figura 6. 7.

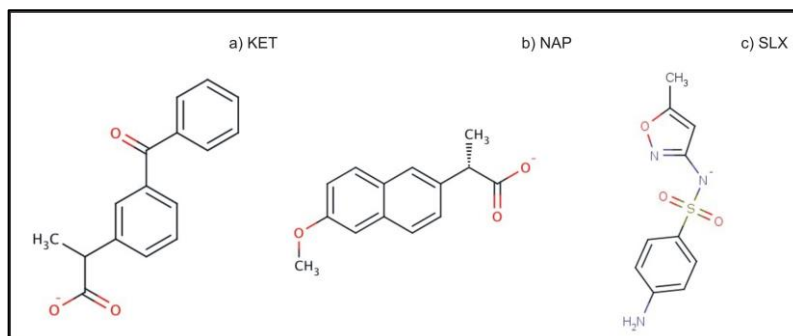


Figura 6. 7. Estructuras de los PPCPs ionizados negativamente: **a)** ketoprofeno; **b)** naproxeno; **c)** sulfametoxazol.

Para este segundo grupo de compuestos, nuevamente se han obtenido porcentajes de sorción muy elevados en el carbón activo (aproximadamente 99%) tal y como se revela en la Figura 6. 1. De igual modo, las cantidades desorbidas se encuentran por debajo del límite de detección del equipo.

En relación a la clinoptilolita y la palygorskita, en la Figura 6. 8 se representan las isotermas de sorción del ketoprofeno, naproxeno y sulfametoxazol. Se aprecia como las isotermas del ketoprofeno y sulfametoxazol en la clinoptilolita son de carácter lineal (isoterma de tipo C), caracterizadas por una partición constante del microcontaminante considerado entre la fase acuosa y el material reactivo (Sposito, 2008). Las isotermas presentadas por el naproxeno en ambos materiales y por el ketoprofeno en la palygorskita son cóncavas o de tipo S y la del sulfametoxazol en este mismo material es de tipo L o de Langmuir de acuerdo a la clasificación propuesta por Giles *et al.* (1974a).

Las isotermas de tipo S indican una reducida afinidad a bajas concentraciones entre el microcontaminante y el material reactivo estudiado, y en consecuencia, la adsorción se ve favorecida a medida que aumenta la concentración (Figura 6. 8a). En algunos casos este comportamiento se ha atribuido a una fuerte competencia entre las moléculas de agua y el contaminante orgánico por las posiciones de adsorción (Calvet, 1989). Pero también se ha atribuido a las interacciones cooperativas entre las especies orgánicas previamente adsorbidas que estabilizan el adsorbato y potencian su afinidad por la superficie del adsorbente (Pusino *et al.*, 2004; Sposito, 2008).

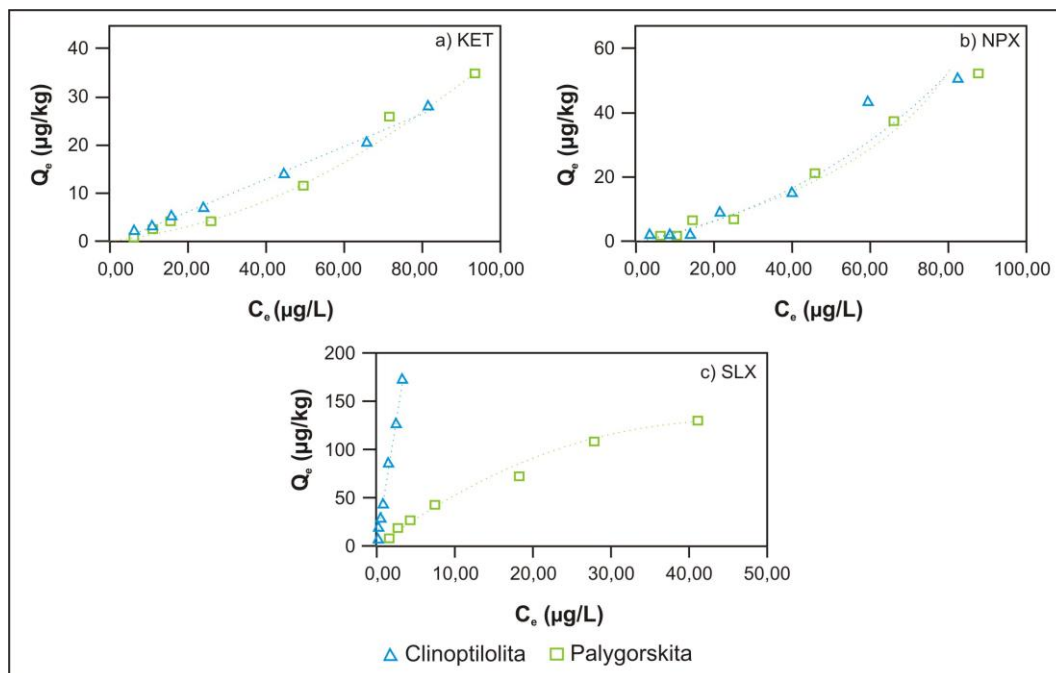


Figura 6. 8. Isotermas de sorción del: **a)** ketoprofeno; **b)** naproxeno; **c)** sulfametoxazol en la clinoptilolita y la palygorskita. En el eje X se representa C_e ($\mu\text{g/L}$) siendo la concentración del PPCP presente en la fase líquida en el equilibrio. En el eje Y se muestra Q_e ($\mu\text{g/kg}$), siendo la cantidad de adsorbato sorbida en el equilibrio.

En último lugar, la isoterma de tipo L presentada por el sulfametoxazol en la palygorskita (Figura 6. 8c) indica una gran afinidad por la superficie del material y una mayor adsorción a bajas concentraciones. En este caso no se ha llegado a alcanzar un valor máximo de adsorción, aunque parece que la isoterma se encuentra cerca de ese punto de saturación (comienzo de formación de la meseta en la curva por formación completa de la monocapa) situado en torno a 140 $\mu\text{g/kg}$.

En todos los casos descritos se aprecia que es mayor la sorción del PPCP en la clinoptilolita que en la palygorskita, ya que la isoterma del primer material posee siempre una pendiente mayor que la del segundo. Además, teniendo en cuenta los valores de Q_e y C_e alcanzados, el microcontaminante aniónico más sorbido es el sulfametoxazol en la clinoptilolita ($Q_e \approx 175 \mu\text{g/kg}$ y $C_e \approx 2 \mu\text{g/L}$) (Figura 6. 8c). Por el contrario, el ketoprofeno y el naproxeno (Figura 6. 8a y b respectivamente) son mínimamente sorbidos, presentando concentraciones en el equilibrio con valores muy próximos a la concentración inicial ($C_e \approx 90 \mu\text{g/L}$).

Los valores de las constantes y los coeficientes de correlación R^2 de las isotermas lineal, de Freundlich y de Langmuir para la sorción de naproxeno, ketoprofeno y sulfametoxazol en la clinoptilolita y la palygorskita se muestran en la Tabla 6. 8 . El modelo lineal es el que mejor ajuste presenta para la sorción del naproxeno por ambos materiales y del ketoprofeno por la

clinoptilolita ($R^2 \geq 0,88$), mientras que el modelo de Freundlich presenta un buen ajuste a los datos de la sorción de ketoprofeno en la palygorskita y sulfometoxazol ($R^2 = 0,98$, y $0,99$, respectivamente).

Tabla 6. 8. Parámetros y coeficientes de correlación de los modelos de sorción lineal, linealizados de Freundlich y de Langmuir para los PPCPs ionizados negativamente obtenidos en los ensayos de la clinoptilolita y la palygorskita. K_d (L/kg); K_F ($\mu\text{g}^{1-n}\text{L}^n/\text{kg}$); b ($\mu\text{g}/\text{kg}$); K_L (L/ μg).

Material	PPCP	Lineal		Freundlich			Langmuir			
		K_d	R^2	$1/n$	K_F	R^2	b	K_L	R_L	R^2
Clinoptilolita	KET	0,30	0,94	1,02	0,20	0,73	6,51	0,05	0,72	0,45
	NPX	0,76	0,88	1,55	0,05	0,86	11,81	0,02	0,58	0,62
	SLX	52,23	1,00	0,88	55,85	0,99	271,88	0,27	0,05	0,98
Palygorskita	KET	0,42	0,95	3,47	$6,66 \cdot 10^{-6}$	0,98	6,81	0,21	1,37	0,84
	NPX	0,69	0,97	1,60	0,04	0,93	4,20	0,05	0,80	0,49
	SLX	3,61	0,97	0,73	9,14	0,99	136,75	0,05	0,11	0,91

Del análisis de los valores de las constantes K_d se desprende la misma conclusión que de la interpretación de las isotermas: la baja afinidad, y en consecuencia sorción, tanto del naproxeno como del ketoprofeno en la clinoptilolita y la palygorskita, y la alta afinidad del sulfametoxazol por la clinoptilolita. Estos resultados corroboran además lo ya mostrado en la Figura 6. 1.

Debido a que las cantidades adsorbidas de ketoprofeno por ambos materiales y de naproxeno por la clinoptilolita son inferiores al 10% (Figura 6. 1) y a que las pequeñas cantidades adsorbidas no son desorbidas, o éstas se encuentran por debajo del límite de detección del equipo, las correspondientes isotermas lineales de Freundlich y la tendencia del índice de histéresis no se han representado ni en la Figura 6. 9 ni en la 6.10.

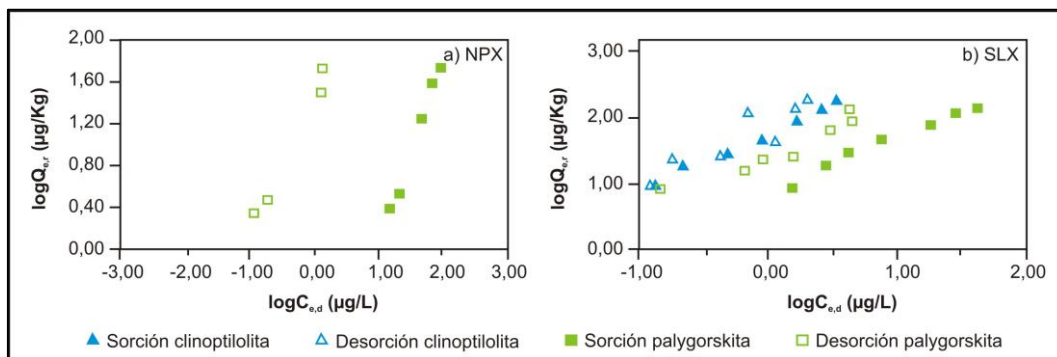


Figura 6. 9. Isotermas de Freundlich linealizadas para el proceso de sorción y desorción de: **a)** naproxeno en la palygorskita; **b)** sulfametoxazol por la clinoptilolita y la palygorskita.

De las isothermas lineales mostradas en la Figura 6. 9 se deduce que el comportamiento del naproxeno y el sulfametoxazol en la palygorskita es de carácter histerítico (y por lo tanto no totalmente reversible), mientras que la sorción de sulfametoxazol por la clinoptilolita es un proceso que presenta mayor grado de reversibilidad al localizarse la rama de desorción prácticamente sobre la de sorción.

Estas indicaciones o comportamientos del sulfametoxazol se corroboran con los HI obtenidos. En la Figura 6. 10 se observa como el HI de la clinoptilolita es cercano a cero, mientras que la palygorskita muestra valores siempre mayores a 2. Asimismo se aprecia de nuevo una clara tendencia en la evolución de los HI. En la adsorción del sulfametoxazol la tendencia está posiblemente vinculada a la ocupación de posiciones de menor energía a medida que aumenta la concentración inicial. Por el contrario, la evolución del HI del sulfametoxazol en la palygorskita parece estar relacionada con el mencionado gradiente de concentración. De la imposibilidad de representar la evolución de los HI del ketoprofeno y el naproxeno se deduce un comportamiento de naturaleza no reversible e histerítica.

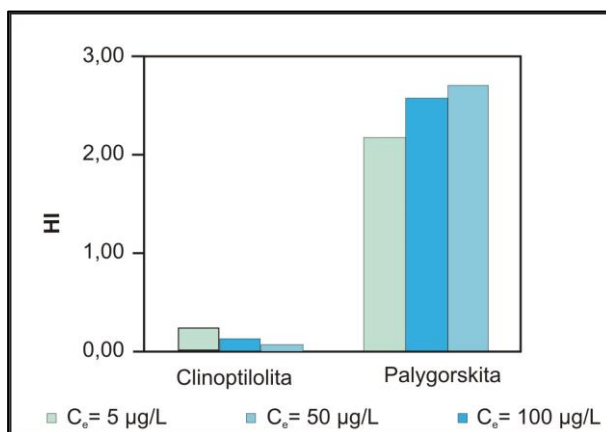


Figura 6. 10. Índice de histeresis de la adsorción-desorción para concentraciones de C_0 de 5, 50 y 100 $\mu\text{g/L}$ de sulfametoxazol en la clinoptilolita y la palygorskita.

En la Figura 6. 11 se reitera la baja afinidad de los aluminosilicatos por el ketoprofeno y el naproxeno, con porcentajes de sorción inferiores al 15% en todos los casos, siendo además en todos los casos la cantidad desorbida muy reducida ($\leq 10,5\%$ de la cantidad previamente sorbida) quedando corroborada la gran irreversibilidad del proceso de sorción.

La reversibilidad observada en los ensayos de sorción-desorción de sulfametoxazol en la clinoptilolita coincide con los resultados obtenidos por Yang *et al.* (2011) con fangos activos, donde midieron una retención final en la fase sólida de tan sólo un 0,9%, partiendo de una concentración inicial de 100 $\mu\text{g/L}$.

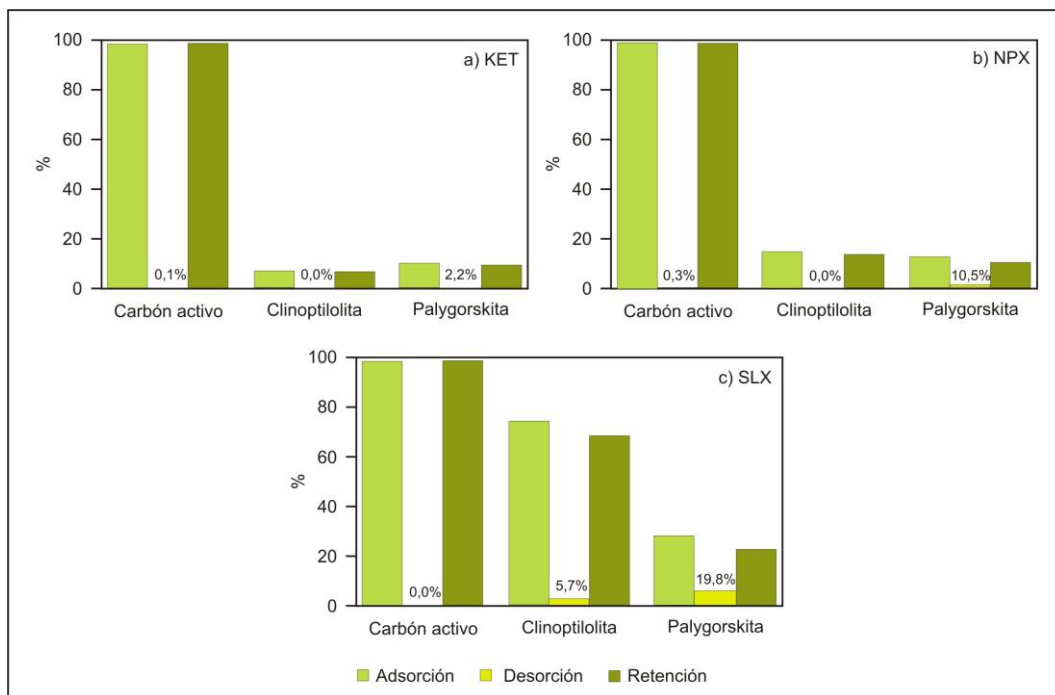


Figura 6. 11. Porcentajes de sorción, desorción y retención de una concentración inicial de 100 µg/L de: **a)** ketoprofeno; **b)** naproxeno; **c)** sulfametoxazol por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. El porcentaje de la barra de desorción (indicado con dígitos) se ha calculado con respecto a la concentración sorbida.

En los casos de compuesto ionizados negativamente, y, tal y como ocurría con los compuestos ionizados positivamente, se distingue el comportamiento inverso del carbón activo: una muy buena sorción, cercana al 100% en todos los casos, y una desorción prácticamente nula, con valores inferiores al 0,5%.

5.1.2.1. Mecanismos de sorción

La elevada afinidad observada del carbón activo por los compuestos orgánicos negativamente ionizados coincide con los resultados obtenidos por Kim *et al.* (2007). En su trabajo estudiaron la sorción en carbón activo de fármacos y disruptores endocrinos, tanto neutros como ionizados negativamente, presentes en las aguas destinadas a consumo humano y en concentraciones muy variables (desde la concentración más baja de 1,1 µg/L hasta la concentración más alta de 2.630 µg/L), obteniendo para todos los microcontaminantes analizados concentraciones por debajo del límite de detección del equipo (< 0,01 µg/L) tras los ensayos de sorción. Entre dichos compuestos, se encontraban el ibuprofeno, el dilantín y el tris(2-carboxietil) fosfina (TCEP - *tris(2-carboxyethyl)phosphine*) con ionización negativa.

Radovic *et al.* (1997) identificaron dos mecanismos paralelos de adsorción de compuestos orgánicos por el carbón activo. El primero de ellos está relacionado con las interacciones electrostáticas y el segundo mecanismo, con las fuerzas de dispersión. Las primeras han sido descartadas en el presente trabajo por encontrarse el naproxeno, ketoprofeno y sulfametoxazol ionizados negativamente, y poseer por tanto la misma carga que la superficie del carbón activo ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$).

Otro mecanismo que puede estar teniendo lugar son interacciones ácido-base de Lewis. De acuerdo al trabajo llevado a cabo por Leon y Leon *et al.* (1992), los carbones activos de carácter básico (como el aquí empleado, Tabla 3. 4 del *Capítulo III*) se caracterizan por poseer en sus planos basales un elevado contenido de posiciones ricas en electrones y por tener una baja concentración de grupos aceptores de electrones. Por ello las interacciones entre el ketoprofeno, el naproxeno y el sulfametoxazol con el carbón activo deben producirse entre los electrones de los grupos básicos de Lewis (libres de oxígeno) y los electrones libres presentes en los anillos aromáticos y en los enlaces de los PPCPs estudiados. Es decir, en este escenario los compuestos orgánicos aniónicos se adsorberán por interacciones ácido-base de Lewis, compartiendo un par de electrones con el carbón activo. Este tipo de enlaces, de carácter fuerte, explicaría la baja desorción que muestra el carbón activo de los PPCPs aniónicos.

La sorción de estos compuestos en la clinoptilolita y la palygorskita son el caso opuesto al del carbón activo: los porcentajes de eliminación obtenidos son, en general, bastante limitados tal y como se desprende de las Figuras 6. 1 y 6. 11. En esas mismas figuras llama la atención el caso de la sorción de sulfametoxazol en la clinoptilolita, presentando valores de eliminación en torno al 65%.

Existen diferentes teorías sobre la sorción de compuestos orgánicos aniónicos en las arcillas y las zeolitas. Uno de los mecanismos que podría estar teniendo lugar es el intercambio de ligandos con los grupos -OH de los oxi-hidróxidos superficiales, tal y como indican en sus trabajos sobre teorías de sorción Calvet (1989), von Oepen *et al.* (1991) o Sposito (2008) y como ha aplicado, por ejemplo, Dubus *et al.* (2001). Este trabajo señala la presencia de grupos -COOH y =O/-OH próximos entre sí en el ácido salicílico y el clofencet como los responsables de la sorción de ambos compuestos a través de la formación de complejos bidentados en el suelo. De la misma forma se atribuye la falta de desorción del 2,4 - Diclorofenoxiacético a la carencia de dichos grupos. Desde este punto de vista, el mayor contenido en oxihidróxidos de hierro y aluminio de la clinoptilolita (Tabla 3. 3 *Capítulo III*) podría explicar también su mayor sorción de sulfametoxazol.

Otro fenómeno que se puede estar dando en la clinoptilolita y en la palygorskita es la formación de puentes catiónicos. Otker y Akmehmet-Balcioğlu, (2005) explicaron la adsorción de enrofloxacin en la clinoptilolita a pH básico, al cual el enrofloxacin se encuentra cargado

negativamente, en base a la formación de puentes catiónicos. Esta misma interacción es la responsable de la sorción de compuestos aniónicos derivados de la fluoroquinolona por la montmorillonita, la illita, la vermiculita y la kaolinita en el trabajo de Nowara *et al.*(1997).

Teniendo en cuenta los valores de K_d^{NOM} y K_d^{SM} obtenidos para cada caso y mostrados en la Tabla 6. 9 parece corroborarse la teoría de la sorción por intercambio de ligandos o por formación de puentes catiónicos, ya que los valores de K_d^{SM} son siempre muy superiores a los de K_d^{NOM} , descartándose así las interacciones con la materia orgánica, como por ejemplo las interacciones hidrofóbicas.

Tabla 6. 9. Coeficientes de sorción de los compuestos ionizados negativamente obtenidos en los para los ensayos de la clinoptilolita y la palygorskita. K_{OC}^n , K_{OC}^c , K_d , K_d^{NOM} y K_d^{SM} (L/kg).

Material	PPCP	$\log K_{OW}$	$\log D_{OW}$	K_{OC}^n	K_{OC}^c	K_d	K_d^{NOM}	K_d^{SM}
Clinoptilolita	KET	3,61	0,40	789,22	16,90	0,30	0,042	0,25
	NPX	2,99	0,09	375,66	11,66	0,76	0,029	0,73
	SLX	0,79	-0,62	26,96	5,00	52,23	0,014	52,22
Palygorskita	KET	3,61	0,16	789,22	12,68	0,42	0,012	0,41
	NPX	2,99	-0,15	375,66	8,75	0,69	0,008	0,68
	SLX	0,79	-0,41	26,96	6,42	3,61	0,007	3,60

En la sorción de sulfametoxazol no sólo podrían estar interviniendo la formación de puentes catiónicos y el intercambio de ligandos sino que además se espera alguna influencia por parte de la estructura molecular de los PPCPs en los procesos de sorción. Algunos autores han resaltado el papel de la presencia de uno o más anillos aromáticos, la distancia entre ellos, etc. como posibles factores determinantes de la sorción. Tal es el caso de la adsorción de naproxeno y ácido salicílico (ambos compuestos aniónicos a pH neutros) en arcillas modificadas descritas por Rivera-Jiménez *et al.* (2011). La mayor adsorción de ácido salicílico se atribuye a su menor tamaño molecular y a la presencia de un único anillo aromático frente a los dos del naproxeno.

Además cabría esperar que el anillo aromático del sulfametoxazol interaccionara con el oxígeno de la estructura de los aluminosilicatos a través de la formación de puentes de hidrógeno. Tanto la formación de puentes de hidrógeno como la transferencia de carga fueron los mecanismos descritos por Rakic *et al.* (2013) para explicar la adsorción de ácido acetil salicílico y ácido salicílico en clinoptilolita, kaolinita y montmorillonita, todas ellas modificadas. Damjanović *et al.*, (2010) también señalaron la transferencia de carga como mecanismo de adsorción del fenol en las zeolitas.

No obstante, todos los mecanismos mencionados hasta el momento para la sorción del sulfametoxazol podrían aplicarse también al naproxeno y el ketoprofeno, ya que ambos poseen

estructuras aromáticas, grupos =O/-OH próximos entre sí, y carga negativa. En cambio, como ya se ha referido, ninguno de estos dos PPCPs es adsorbido significativamente. Por lo tanto, el motivo que marque la diferencia entre unos y otros debe ser de otra naturaleza. Uno de los factores podría ser el $\log K_{ow}$, ya que el ketoprofeno y el naproxeno presentan mayor hidrofobicidad que el sulfametoxazol. Pero también el tamaño y la estructura molecular de cada uno de los PPCPs podrían condicionar la elevada sorción del sulfametoxazol y la baja retención del ketoprofeno y el naproxeno.

En la Tabla 6. 10 se muestran los principales parámetros geométricos de cada uno de los microcontaminantes aniónicos estudiados, apreciándose como en todos los casos el valor del radio y del área de proyección y del volumen de *van der Waals* es inferior en el caso del sulfametoxazol, parámetro que puede determinar la entrada del PPCP en los poros del material. En ese mecanismo no sólo estaría influyendo el tamaño de la molécula orgánica, sino también el tamaño de los poros de los materiales. Este control ejercido por parte de la distribución del tamaño de poros del material reactivo y del tamaño molecular del contaminante ha sido sugerido en diferentes trabajos, como por ejemplo Damjanović *et al.*(2010), Rivera-Jiménez *et al.*(2011), Martucci *et al.*(2012) y Rakic *et al.*(2013).

Tabla 6. 10. Geometría de los PPCPs aniónicos (datos obtenidos mediante el software Marvin View versión 6.2.1 (ChemAxon Ltd.).

PPCP	Radio de proyección mínimo (Å)	Radio de proyección máximo (Å)	Área de proyección mínima (Å ²)	Área de proyección máxima (Å ²)	Volumen de <i>van der Waals</i> (Å ³)
KET	4,84	5,93	48,12	74,99	233,71
NPX	3,92	7,30	34,77	72,19	213,06
SLX	4,69	5,37	45,24	64,39	204,59

Se ha comprobado en las Figuras 6. 9 y 6. 10 que la sorción de sulfametoxazol es histerítica y de carácter irreversible. Generalmente se obtiene este tipo de comportamiento cuando las energías de las interacciones implicadas en el proceso de sorción son elevadas. Tanto el intercambio de ligandos como la formación de puentes catiónicos podrían explicar este comportamiento irreversible. En el trabajo de Martínez-Hernández *et al.* (2014) se muestra también un comportamiento histerítico para la sorción de naproxeno y sulfametoxazol en suelos (HI = 4,46 y 13,81 respectivamente). Atribuyeron este fenómeno al intercambio de ligandos entre la superficie de los minerales del suelo y las moléculas orgánicas aniónicas.

En relación a la formación de puentes catiónicos y el carácter irreversible del proceso de sorción Teijón *et al.*, (2013) apuntaron a una relación entre la CIC del material y la sorción del naproxeno. Dada la carga negativa del naproxeno, al igual que las posiciones de intercambio

catiónico, la sorción de este compuesto y la irreversibilidad del proceso debe estar relacionado con la formación de puentes catiónicos, puentes de agua o incluso al intercambio iónico.

5.1.3. Compuestos neutros

Para este último grupo de compuestos, el comportamiento mostrado por el carbón activo es muy similar al de los compuestos ionizados tanto positiva como negativamente: elevada afinidad por los materiales (sorción del 99%, Figura 6. 1) y desorción mínima y despreciable que imposibilita, una vez más, la representación gráfica.

En la Figura 6. 12 se presentan las isotermas de sorción del acetaminofén, la cafeína, la carbamazepina, la cotinina, la 4-AAA y la 4-FAA en la clinoptilolita y la palygorskita. La isoterma mostrada por el acetaminofén en la clinoptilolita es de tipo S (Figura 6. 12a) ya que presenta una pequeña pendiente inicial cuyo valor aumenta con la concentración inicial de acetaminofén, comportamiento que sugiere una sorción cooperativa. Esta misma tendencia, pero de una manera menos evidente, parecer ser la adoptada por las isotermas de la carbamazepina y la 4-AAA en ambos materiales (Figura 6. 12d y f respectivamente) y por la 4-FAA en el caso de la palygorskita (Figura 6. 12g).

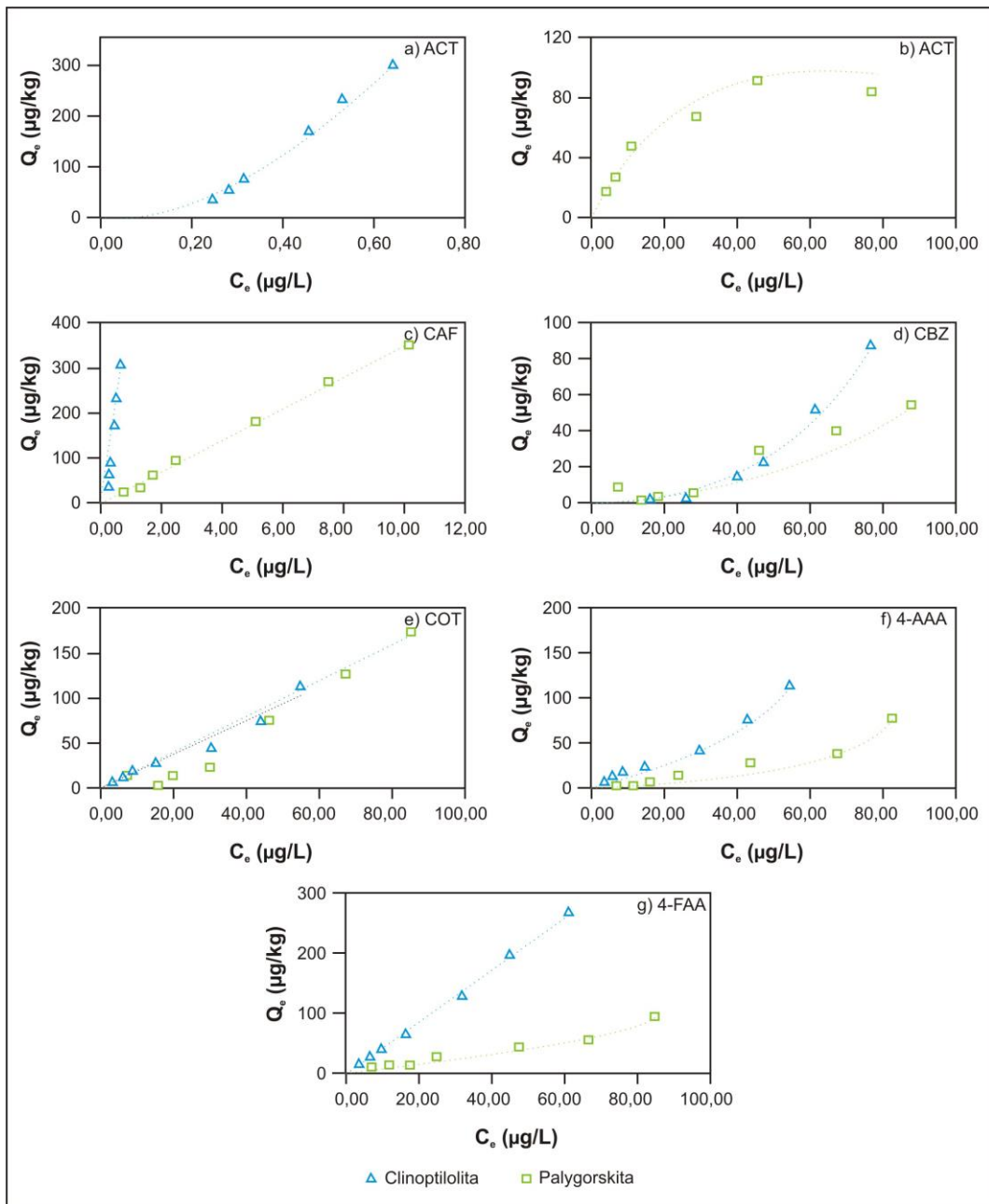


Figura 6. 12. Isothermas de sorción del: **a)** acetaminofén en la clinoptilolita; **b)** acetaminofén en la palygorskita; **c)** cafeína; **d)** carbamazepina; **e)** cotinina; **f)** 4-AAA; **g)** 4-FAA por la clinoptilolita y la palygorskita. En el eje X se representa C_e ($\mu\text{g/L}$) siendo la concentración del PPCP presente en la fase líquida en el equilibrio. En el eje Y se muestra Q_e ($\mu\text{g/kg}$), siendo la cantidad de adsorbato sorbida en el equilibrio.

El proceso de sorción de otro conjunto de PPCPs se caracteriza por presentar isothermas de carácter lineal (isoterma de tipo C de acuerdo a la clasificación de Giles *et al.* (1974a)). Estos microcontaminantes son la cafeína en la palygorskita, la cotinina en ambos materiales y la 4-FAA en la clinoptilolita (Figura 6. 12 c, e, g).

Al margen de estos dos grupos de isothermas (C y S) se encuentran las isothermas de tipo L de la cafeína en la clinoptilolita y del acetaminofén en la palygorskita. En el primero de los casos mencionados se observa una elevada sorción en todas las concentraciones analizadas, hecho que puede indicar que el proceso de sorción de la cafeína en la clinoptilolita se encuentra en la parte inicial de una isoterma de tipo L, parte en la cual aún no se ha alcanzado la saturación del material reactivo (Giles *et al.*, 1974b).

Atendiendo a la pendiente de las isothermas, en líneas generales se advierte una mayor afinidad de la clinoptilolita por los compuestos neutros. Reparando en los valores de C_e tan sólo se aprecia una sorción destacable en el caso de la cafeína en ambos materiales, y del acetaminofén en la clinoptilolita. En el trabajo desarrollado por Lin *et al.* (2010) también se muestran buenos porcentajes de eliminación de cafeína por sedimentos.

En cuanto al bajo porcentaje de sorción de acetaminofén en la palygorskita, posiblemente se deba a su neutralidad, a su baja hidrofobicidad ($\log K_{ow}$ de 0,91) y al bajo contenido en materia orgánica de la palygorskita (Tabla 3. 3 del *Capítulo III*). Estos resultados concuerdan con los obtenidos en trabajos previos en los que se examinaba la sorción del acetaminofén empleando sílice, alúmina y arena con bajo contenido orgánico (Lorphensri *et al.*, 2006). Lin *et al.* (2010) llevaron a cabo estudios de sorción y biodegradación de acetaminofén en sedimentos, obteniendo que la eliminación de este compuesto mediante procesos de sorción era muy baja debido, una vez más, al bajo contenido en materia orgánica, a su baja hidrofobicidad y a su neutralidad.

El resto de compuestos (carbamazepina, cotinina, 4-AAA y 4-FAA en ambos materiales, y acetaminofén en la palygorskita) sufren una sorción mínima, ya que las concentraciones finales son similares a las iniciales (valores de C_e próximos a 80 – 100µg/L).

En la Tabla 6. 11 se exponen las constantes y coeficientes de correlación R^2 obtenidos tras ajustar los resultados experimentales al modelo lineal y de Freundlich. La mayoría de los resultados presentan un buen ajuste a la isoterma de Freundlich, mostrando valores de $R^2 \geq 0,98$. Además se observa como los valores de K_d son superiores en el caso de la clinoptilolita, corroborando así la mayor afinidad de este materiales por los compuestos neutros analizados en comparación a la palygorskita.

Tabla 6. 11. Parámetros y coeficientes de correlación de los modelos de sorción lineal, de Freundlich y de Langmuir para los PPCPs neutros obtenidos en los ensayos de la clinoptilolita y la palygorskita. K_d (L/kg); K_F ($\mu\text{g}^{1-n}\text{L}^n/\text{kg}$).

Material	PPCP	Lineal		Freundlich		
		K_d	R^2	1/n	K_F	R^2
Clinoptilolita	ACT	369,09	0,78	2,31	$9,29 \cdot 10^2$	0,99
	CAF	58,72	0,93	1,51	32,17	0,99
	CBZ	1,26	0,93	2,97	$2,31 \cdot 10^{-4}$	0,99
	COT	1,85	0,96	1,05	1,44	0,99
	4-AAA	2,42	0,92	1,50	0,32	1,00
	4-FAA	5,42	1,00	1,08	4,03	1,00
Palygorskita	ACT	2,01	0,88	0,62	9,08	0,98
	CAF	35,00	1,00	1,13	27,53	0,99
	CBZ	0,67	0,97	2,27	$1,28 \cdot 10^{-3}$	1,00
	COT	1,85	0,97	2,47	$3,40 \cdot 10^{-3}$	0,91
	4-AAA	0,63	0,91	2,52	$9,00 \cdot 10^{-4}$	0,99
	4-FAA	0,64	0,94	3,03	$1,18 \cdot 10^{-4}$	0,98

Los valores de K_d obtenidos para la carbamazepina, la 4-AAA y la 4-FAA en la palygorskita muestran una baja afinidad de sorción por dicho material. Los valores de K_d para la carbamazepina son similares a los encontrados en la bibliografía para suelos con bajos contenidos en materia orgánica, tales como Drillia *et al.*, (2005) ($K_d = 0,49$ L/kg) y Martínez-Hernández *et al.* (2014) ($K_d = 0,40$ L/kg).

Atendiendo a los resultados mostrados en las gráficas de las Figuras 6. 13 y 6. 14 se puede establecer que el proceso de sorción es histerítico e irreversible en mayor o menor grado para el acetaminofén en la palygorskita y para la cafeína, la carbamazepina, la cotinina, la 4-AAA y la 4-FAA en ambos materiales.

A modo aclaratorio, indicar que ni en la Figura 6. 13 ni en la Figura 6. 14 se muestran los resultados del acetaminofén en la clinoptilolita por encontrarse las concentraciones de dicho compuesto por debajo del límite de detección del equipo.

El comportamiento mostrado por la cafeína en la palygorskita es similar al reportado por Karnjanapiboonwong *et al.*, (2010), Lin *et al.*(2010) y Martínez-Hernández *et al.* (2014), ya que en todos los casos el proceso es histerítico. Otros autores han obtenido resultados similares para compuestos neutros, como es el caso de la sorción de cafeína y el acetaminofén por sedimentos en el trabajo de Lin *et al.* (2010).

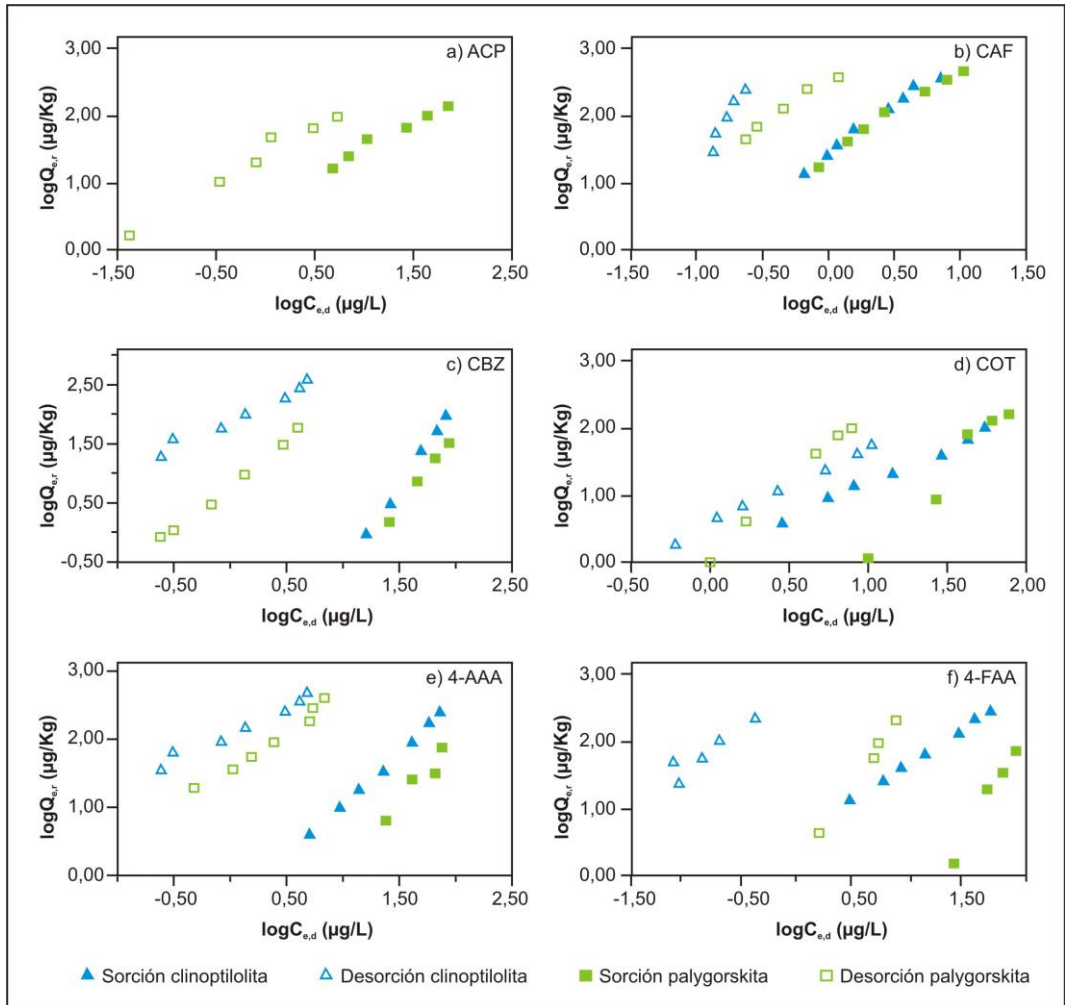


Figura 6. 13. Isothermas de Freundlich linealizadas para el proceso de sorción y desorción de: a) acetaminofén; b) cafeína; c) carbamazepina; d) cotinina; e) 4-AAA; f) 4-FAA, por la clinoptilolita y la palygorskita.

Atendiendo a la evolución de los HI (Figura 6. 14) y en particular a la gráficas correspondientes al acetaminofén (Figura 6. 14a), la cafeína (Figura 6. 14b) y la cotinina (Figura 6. 14c) se aprecia que a medida que aumenta la concentración inicial, aumenta el HI, para lo cual se sugiere el efecto provocado por el gradiente de concentración.

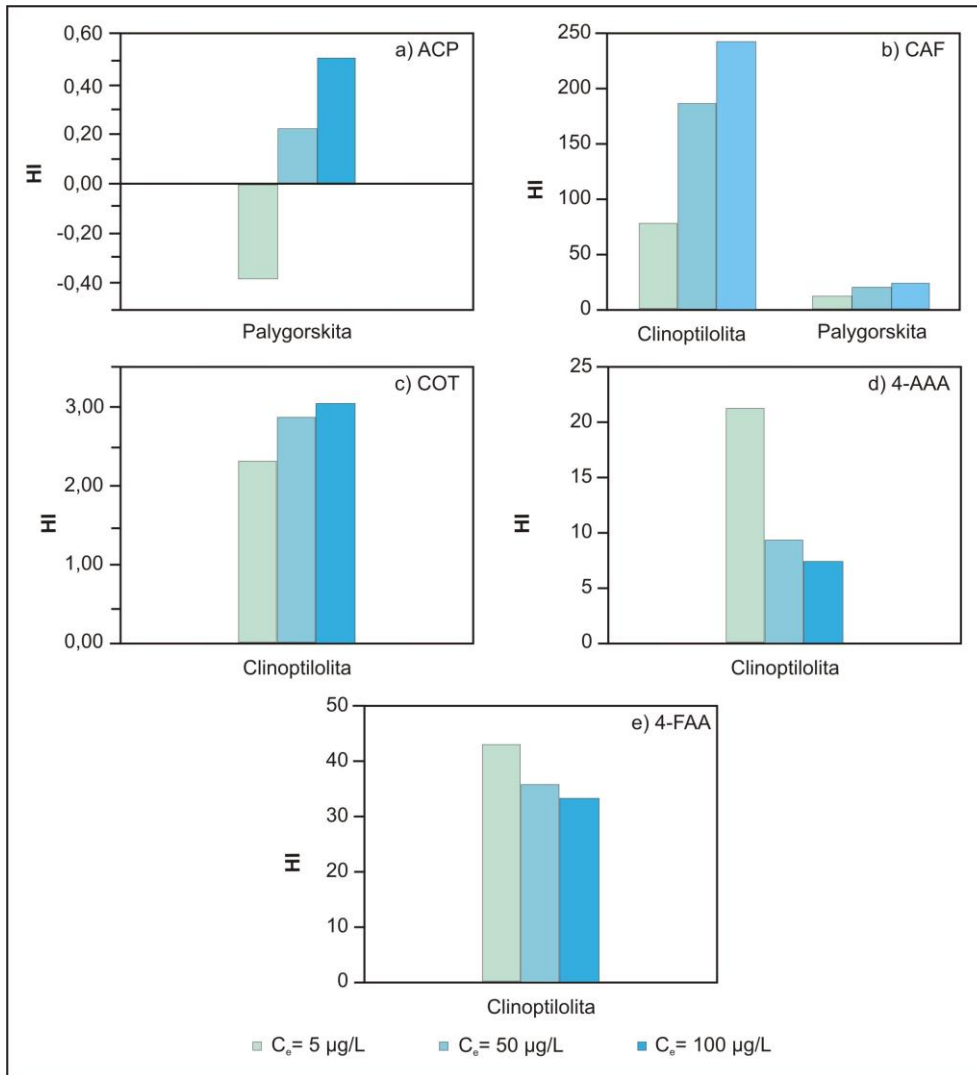


Figura 6. 14. Índice de histéresis de la sorción-desorción para valores de C_e de 5, 50 y 100 µg/L de: **a)** acetaminofén (palygorskita); **b)** cafeína (clinoptilolita y palygorskita); **c)** cotinina (clinoptilolita); **d)** 4-AAA (clinoptilolita); **e)** 4-FAA (clinoptilolita).

Para el resto de compuestos (4-AAA y 4-FAA, Figura 6. 14d y e) se observa una relación inversa entre el HI y la concentración inicial: a medida que aumenta la concentración inicial del PPCP disminuye el HI correspondiente. Esta disposición coincide además con los compuestos que

presentan la adsorción más baja de todos los PPCPs neutros analizados y se relaciona con que el número de posiciones en los materiales reactivos afines a los PPCPs son muy reducidas.

En base a todo lo explicado, y a modo de resumen, se muestran en la Figura 6. 15 los porcentajes de sorción, desorción y retención de cada uno de los PPCPs neutros en cada uno de los materiales. Una vez más el carbón activo muestra unos porcentajes de sorción y retención cercanos al 100%, debido a la gran afinidad que muestra por todos los compuestos analizados y a la gran irreversibilidad del proceso.

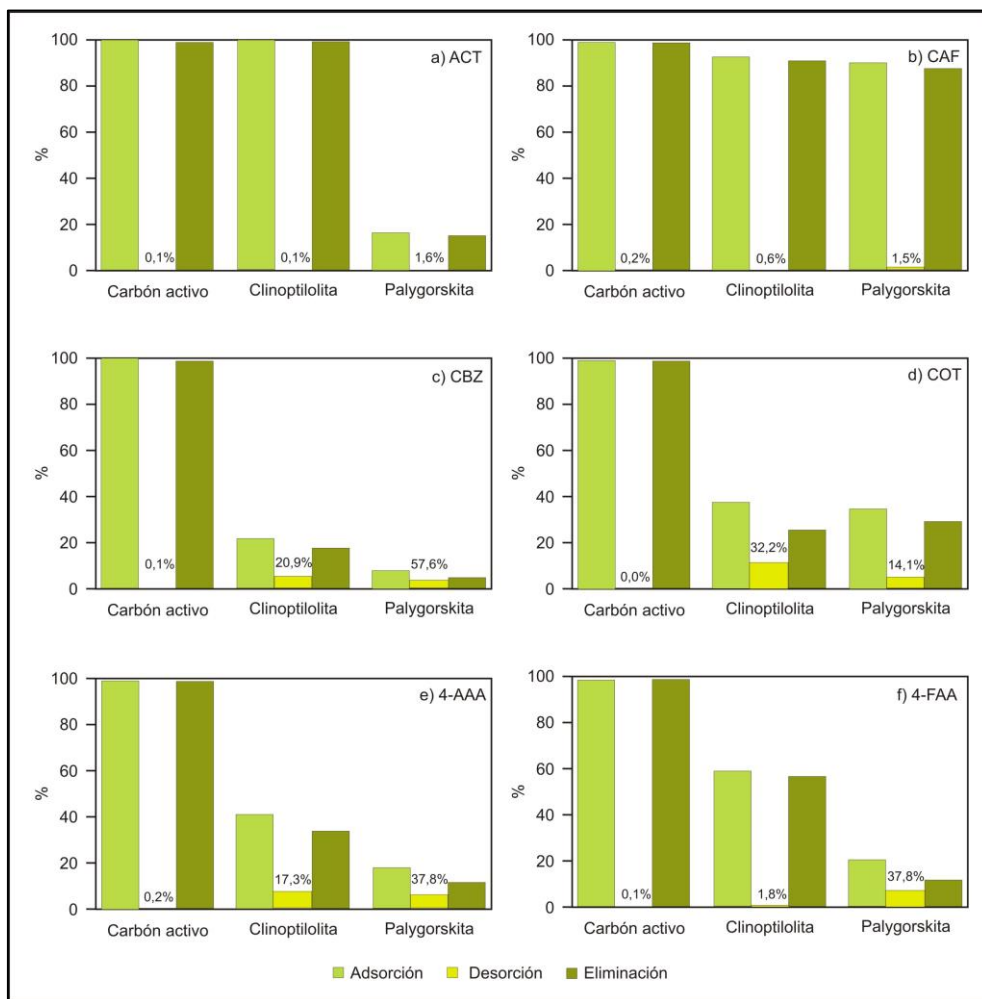


Figura 6. 15. Porcentajes de sorción, desorción y retención de una concentración inicial de 100 µg/L de: a) acetaminofén; b) cafeína; c) carbamazepina; d) cotinina; e) 4-AAA; f) 4-FAA; g) sulfametoxazol por el carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita. El porcentaje de la barra de desorción (indicado con dígitos) se ha calculado con respecto a la concentración sorbida.

En general, y como cabía esperar después del comportamiento mostrado a lo largo de este apartado, la clinoptilolita muestra una afinidad y una eliminación de PPCPs más elevada que la palygorskita. Este último material no supera el 20% de retención de PPCPs salvo para los casos de la cafeína y de la cotinina, en los que se han obtenido una retención superior al 80 y al 30% respectivamente.

Finalmente se puede corroborar una vez más la buena sorción y retención de la cafeína en la clinoptilolita y la palygorskita, mostrando unos porcentajes de sorción y retención superiores al 80%.

5.1.3.1. Mecanismos de sorción

Una vez más se ha puesto de manifiesto la elevada afinidad del carbón activo por los PPCPs estudiados. Como ya se ha mencionado en el apartado correspondiente a la sorción de los compuestos ionizados negativamente, los resultados aquí presentados para el carbón activo corroboran los obtenidos por Kim *et al.* (2007) quienes midieron también muy buenas sorciones para fármacos y disruptores endocrinos independientemente de si se trataba de compuestos neutros o aniónicos.

En el trabajo de Moreno-Castilla (2004) se proponen fundamentalmente tres mecanismos para la sorción de fenol (molécula aromática y neutra) en el carbón activo. Estos son: las interacciones de apilamiento π , los mecanismos de aceptor-donador de electrones (o transferencia de carga o interacciones de dispersión) y la formación de puentes de hidrógeno. El segundo de los mecanismos mencionados (interacciones de dispersión) es el aplicado por Radovic *et al.* (1997) a la sorción de nitrobenzono (molécula neutra) en las capas de grafeno del carbón activo. Las interacciones microcontaminantes orgánicos neutros – carbón activo mediante puentes de hidrógeno han sido muy estudiadas, y su aplicación puede comprobarse en los trabajos de Franz *et al.* (2000), Li *et al.* (2002) y Dabrowski *et al.* (2005). Pero debido a la irreversibilidad del proceso de sorción, es probable que las interacciones que están teniendo lugar entre el carbón activo y los PPCPs neutros sean de carácter ácido-base, las cuales implican la formación de enlaces covalentes.

De todos los compuestos neutros analizados, la clinoptilolita tan sólo presenta una elevada afinidad por el acetaminofén y por la cafeína, mientras que la palygorskita sólo retiene eficazmente a la cafeína (Figura 6. 1 y Tabla 6. 8). De acuerdo a los resultados recogidos en la Tabla 6. 12, la sorción de dichos compuestos debe producirse, fundamentalmente, por interacciones con las superficies minerales (valores de K_d^{SM} superiores a K_d^{NOM}). Este hecho parece estar relacionado con la CIC y el contenido en amorfos de los materiales reactivos, tal y

como Gao y Pedersen (2005) concluyeron en su trabajo. Según estos autores, la sorción de las moléculas neutras de la sulfametazina en la illita y montmorillonita se debía fundamentalmente a procesos de puentes de agua y a fenómenos de complejación con el grupo pirimidina del PPCP, pudiendo ser estos dos procesos los responsables de una mayor sorción de PPCPs por la clinoptilolita, por presentar mayor CIC y mayor porcentaje de amorfos que la palygorskita (Tabla 3. 3, *Capítulo III*).

Tabla 6. 12. Coeficientes de sorción de los compuestos neutros obtenidos en los ensayos de la clinoptilolita y la palygorskita. K_{OC}^n , K_{OC}^c , K_d , K_d^{NOM} y K_d^{SM} (L/kg).

Material	PPCP	$\log K_{OW}$	$\log D_{OW}$	K_{OC}^n	K_{OC}^c	K_d	K_d^{NOM}	K_d^{SM}
Clinoptilolita	ACT	0,91	0,91	31,13	31,06	369,09	0,075	369,02
	CAF	-0,55	-0,55	5,42	5,42	58,72	0,013	58,71
	CBZ	2,77	2,77	288,67	288,67	1,26	0,693	0,57
	COT	0,21	0,21	13,46	13,43	1,85	0,032	1,82
	4-AAA	0,15	0,15	12,53	12,53	2,42	0,030	2,39
	4-FAA	0,11	0,11	11,95	11,95	5,42	0,029	5,39
Palygorskita	ACT	0,91	0,91	31,13	31,01	2,01	0,028	1,98
	CAF	-0,55	-0,55	5,42	5,42	35,00	0,005	35,00
	CBZ	2,77	2,77	288,67	288,67	0,67	0,260	0,41
	COT	0,21	0,21	13,46	13,44	1,85	0,012	1,84
	4-AAA	0,15	0,15	12,53	12,53	0,63	0,011	0,63
	4-FAA	0,11	0,11	11,95	11,95	0,64	0,011	0,63

En las Figuras 6. 13 y 6. 14 se ha comprobado la irreversibilidad del proceso de sorción tanto del acetaminofén como de la cafeína. Esta irreversibilidad se relaciona con fenómenos de quimisorción, como es el caso del intercambio de ligandos y de la formación de puentes de agua involucrados en la sorción de estos compuestos.

Karnjanapiboonwong *et al.* (2010) observaron una baja desorción de la cafeína adsorbida en suelos (inferior al 15%) coincidiendo con los resultados aquí mostrados. Sin embargo, dichos autores atribuyeron la irreversibilidad del proceso a los fenómenos de intercambio catiónico y formación de puentes catiónicos. Como ya se ha expuesto, la cafeína es una base débil neutra (Tabla 6. 3), por lo que deben ser otros los mecanismos involucrados en la sorción y que condicionen la irreversibilidad del mismo.

Atendiendo a los porcentajes de eliminación mostrados en la Figura 6. 1 y a los valores de K_d obtenidos para la clinoptilolita (Tabla 6. 11), se observa una mayor afinidad por el acetaminofén que por la cafeína. Como parecen sugerir los datos mostrados en la (Tabla 6. 13), podría ser que el motivo de dicha secuencia de afinidad estuviera relacionado con la geometría de las

moléculas, ya que el acetaminofén y la cafeína son los dos compuestos con menor volumen de *van der Waals*.

Tabla 6. 13. Geometría de los PPCPs neutros (datos obtenidos mediante el software Marvin View versión 6.2.1 (ChemAxon Ltd.).

PPCP	Radio de proyección mínimo (Å)	Radio de proyección máximo (Å)	Área de proyección mínima (Å ²)	Área de proyección máxima (Å ²)	Volumen de <i>van der Waals</i> (Å ³)
ACT	3,49	5,67	21,65	54,37	138,08
CAF	4,80	5,04	31,16	60,40	164,27
CBZ	4,42	5,87	38,79	69,23	210,32
COT	3,80	5,35	32,27	54,51	165,31
4-AAA	4,47	6,65	38,17	75,28	222,07
4-FAA	4,45	6,31	36,40	71,57	205,34

El caso de la carbamazepina es diferente al resto de compuestos neutros analizados, ya que es el único PPCP en el cuál los valores de K_d^{NOM} son superiores a los de K_d^{SM} ($K_d^{NOM} = 0,69$ L/kg vs $K_d^{SM} = 0,57$ L/kg). Diversos estudios han atribuido la sorción de la carbamazepina a la materia orgánica presente en los sedimentos, suelos y otros materiales (Löfller *et al.*, 2005; Scheytt *et al.*, 2005; Stein *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2010). Tal y como se ha mostrado en la Tabla 3. 3 (*Capítulo III*), el contenido en carbono orgánico en ambos casos es inferior al 0,5%, lo que puede explicar esta falta de afinidad de la clinoptilolita y la palygorskita por la carbamazepina.

A pesar de la baja afinidad, se está produciendo una sorción de alrededor del 20% en la clinoptilolita y del 10% en la palygorskita. Estos resultados pueden deberse a lo indicado por Piatt *et al.* (1996) y Schwarzenbach y Westall (1981). Establecieron que el principal adsorbente de los contaminantes orgánicos hidrofóbicos en suelos y sedimentos es la materia orgánica natural, siempre y cuando el contenido de la misma supere el 0,1%. Debe recordarse que la clinoptilolita posee un contenido en carbono orgánico de 0,24%, siendo de 0,09% en la palygorskita, presentando así un valor próximo al límite anteriormente indicado.

Otro posible factor determinante de la desigual capacidad de sorción de carbamazepina en los dos tipos de materiales silicatados puede ser el tipo de materia orgánica presente en cada uno de ellos. Algunos autores como Chefetz *et al.* (2008), Durán-Álvarez *et al.*, (2012) y Martínez-Hernández *et al.* (2014) sugieren que la naturaleza de la materia orgánica puede dificultar o favorecer la sorción de los compuestos orgánicos. Todos estos trabajos se basan en un estudio de Chefetz *et al.* (2000) donde se determinó la variación de la estructura de la materia orgánica a lo largo del proceso de humificación y se relacionó con las diferentes propiedades de la materia orgánica.

La naturaleza de las interacciones de la carbamazepina con la materia orgánica pueden ser de dos tipos: específicas mediante la formación de puentes de H o mediante interacciones de transferencia de carga, o no específicas, como son las interacciones hidrofóbicas (Chefetz *et al.*, 2004; Sposito, 2008). Así, de acuerdo a Chefetz *et al.* (2004), Graber y Borisover (1998) y Piccolo *et al.* (1998), en el rango de pH de los ensayos y si la materia orgánica contuviera grupos carboxílicos, éstos se encontrarían desprotonados (pK_a entre 1,2 y 2,5) y podrían formar puentes de H con el hidrógeno del grupo amina de la carbamazepina. Sin embargo, esta teoría debería ser corroborada mediante la realización de ensayos de FTIR, para esclarecer la presencia o ausencia de grupos carboxilo en la materia orgánica de los materiales empleados.

La baja sorción de la carbamazepina, la cotinina, la 4-AAA y la 4-FAA se ve posibilitada por fenómenos de transferencias de carga, interacciones hidrofóbicas y puentes de hidrógeno, clasificados como sorción física. De acuerdo a la energía de estas interacciones y a la falta de formación de enlaces entre adsorbato y adsorbente en los procesos clasificados como fisiorción, cabría esperar un comportamiento reversible. Por el contrario en las Figuras 6. 13 y 6. 14 se puede apreciar cómo a pesar de la baja sorción de estos compuestos, ésta es de carácter irreversible (ramas de sorción- desorción paralelas entre sí y HI mayores a 0).

Esta aparente contradicción podría explicarse según lo aportado en los trabajos de Fleer *et al.* (1993), Zimmerman *et al.* (2004) y Chorover y Brusseau (2008) donde se indica una disminución de la desorción en el caso de moléculas sorbidas a las superficies minerales mediante múltiples tipos de enlace, de manera que la histéresis del proceso aumenta a medida que aumenta el número de interacciones. Además este proceso de cese de interacciones vendría seguido de un proceso de difusión hacia la fase líquida que puede verse desfavorecido en caso de moléculas de tamaño similar al del poro (Zimmerman *et al.*, 2004).

Tampoco debe olvidarse que los materiales aquí estudiados poseen una estructura compuesta por micro, meso y macroporos, y que la desorción de los compuestos se ve dificultada (y por lo tanto potenciada la histéresis) cuando el tamaño de poro es similar al tamaño de la molécula orgánica (Zimmerman *et al.*, 2004; Chorover y Brusseau, 2008).

Karnjanapiboonwong *et al.* (2010) analizaron la sorción-desorción en suelos de disruptores endocrinos presentes en forma neutra obteniendo porcentajes de desorción inferiores al 5%. Estos resultados se atribuyeron a las interacciones hidrofóbicas entre los compuestos y la materia orgánica del suelo. Si bien los disruptores endocrinos de los trabajos revisados suelen presentar valores de $\log K_{ow}$ superiores a los de los PPCPs aquí estudiados, éste podría ser el motivo de la irreversibilidad en la sorción de la carbamazepina.

5.1.4. Consideraciones generales sobre la sorción de PPCPs

Para lograr un mejor entendimiento de la elevada afinidad del carbón activo por los PPCPs estudiados, no debe olvidarse la importante estructura microporosa del material (Li *et al.*, 2002; Choi *et al.*, 2005; Dabrowski *et al.*, 2005; Behera *et al.*, 2012), tal y como sugieren los datos de área BET, volumen de microporos, imágenes ESEM, etc. recogidos en el *Capítulo III*. En el trabajo de Ebie *et al.*(2001) se indica que en los poros de tamaño inferior a 15 Å se produce una sorción muy eficaz de compuestos orgánicos ya que en poros de tamaño similar al tamaño molecular del PPCP existe un gran número de puntos de contacto entre adsorbato y adsorbente.

No obstante, el tamaño de poros no sólo resulta importante por aumentar el número de puntos de contacto, sino también porque se puede producir el solapamiento de los potenciales de sorción de las paredes del poro cuando el ancho del poro es dos veces menor que el diámetro de la molécula (Dubinin, 1960; Sing, 1995).

En la misma dirección apunta el trabajo de Kasaoka *et al.* (1989) donde se indica que la adsorción de un contaminante orgánico se produce cuando el tamaño del poro es 1,7 veces la segunda dimensión más larga de la molécula. Pelekani y Snoeyink (1999) y Quinlivan *et al.*(2005) también resaltan el comportamiento tamizador del carbón activo. Quinlivan *et al.* (2005) concluyen que el volumen de microporos cuyo ancho sea 1,5 veces el diámetro cinético de la molécula controla la capacidad adsorbente del carbón activo.

Tampoco deben ser olvidadas las propiedades derivadas de la estructura del carbón activo, formada por capas de grafeno, ni las propiedades que le confieren sus grupos funcionales. La heterogeneidad en estos últimos hacen posible que tanto interacciones electrostáticas como fuerzas de dispersión, interacciones de aceptor-donador de electrones e interacciones ácido-base desempeñen un papel fundamental en la sorción de microcontaminantes.

A diferencia de lo que ocurre con la clinoptilolita y la palygorskita, el tipo de ionización de la molécula orgánica en cuestión no parece tener ningún tipo de influencia sobre su sorción en el carbón activo. Estos resultados están en consonancia con los obtenidos por de Ridder *et al.* (2011) quienes estudiaron la adsorción en carbón activo de 21 fármacos, tanto neutros, como catiónicos y aniónicos, entre otros del ketoprofeno, naproxeno, carbamazepina y atenolol, presentes en agua residual. Para todos ellos obtuvieron muy buenos porcentajes de eliminación. Del mismo modo estos porcentajes están en consonancia con los resultados de Snyder *et al.* (2007), quienes estudiaron la adsorción de 29 compuestos por el carbón activo, entre los que se encuentran el acetaminofén, la cafeína, la carbamazepina, el naproxeno y el sulfametoxazol, obteniendo porcentajes de eliminación superiores al 90%.

Por lo tanto, en la sorción de PPCPs por parte del carbón activo parece que la ionización o falta de la misma no condiciona la sorción de los microcontaminantes, sino que como otros autores han determinado, podría ser más determinante la hidrofobicidad de los mismos. El carbón activo es un material con gran afinidad por los compuestos hidrofóbicos, especialmente en aquellos carbones cuyo contenido en oxígeno no es muy alto (Moreno-Castilla, 2004, Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).

Es el caso de los resultados obtenidos por Yu *et al.* (2008) que estudiaron la adsorción del naproxeno, la carbamazepina y el 4-n-nonilfenol obteniendo la mayor adsorción para la carbamazepina, compuesto con cierto grado de hidrofobicidad. Similar es el caso de los resultados expuestos en el trabajo de Choi *et al.* (2005). Estudiaron la adsorción, entre otros, del bisfenol A y del nonilfenol, obteniendo mejores resultados para el caso del nonilfenol, compuesto con un valor de $\log K_{ow}$ superior al del bisfenol A (5,76 vs 3,32).

En base a ello, si bien en este estudio no se puede determinar una secuencia de afinidad por parte del carbón activo, en el caso de aumentar las concentraciones iniciales se esperaría observar la siguiente secuencia de afinidad de los compuesto neutros atendiendo únicamente a sus $\log K_{ow}$: carbamazepina > acetaminofén > cotinina > 4-AAA > 4-FAA > cafeína.

Diferente es el caso de la clinoptilolita y la palygorskita, donde la ionización de las moléculas junto con el $\log K_{ow}$ parecen determinar, en gran medida, la capacidad de sorción de cada uno de los dos materiales.

Como ya se ha indicado, una de las ventajas de los estudios de sorción es que permiten establecer secuencias de selectividad o afinidad de los materiales por los contaminantes estudiados en función del K_d y del K_F . Dado que K_F depende del valor de $1/n$ (las unidades son $\mu\text{g}^{1-n}\text{L}^n/\text{kg}$), no puede emplearse dicho coeficiente para comparar la sorción de los diferentes PPCPs. En el caso concreto del estudio aquí presentado, tampoco resulta idóneo el empleo de K_d por tratarse del coeficiente de reparto que describe únicamente el fenómeno de la sorción, y por no tener en cuenta la desorción producida. En lugar de estos dos términos se ha empleado el porcentaje de retención como indicador de la afinidad de los aluminosilicatos por los PPCPs estudiados.

De esta manera, se obtienen las siguientes secuencias de selectividad para la retención de PPCPs por la clinoptilolita: acetaminofén > cafeína > atenolol > codeína > sulfametoxazol > 4-FAA > 4-AAA > cotinina > carbamazepina > naproxeno > ketoprofeno; y por la palygorskita: cafeína > codeína > atenolol > cotinina > sulfametoxazol > acetaminofén > 4-FAA > 4-AAA > naproxeno > ketoprofeno > carbamazepina. Se puede apreciar como en el final de ambas secuencias se encuentran los compuestos más hidrofóbicos: carbamazepina, naproxeno y

ketoprofeno ($\log k_{ow}$ de 2,77, 2,99 y 3,61 respectivamente), mientras que a la cabeza de las mismas se encuentran los compuestos catiónicos junto con la cafeína y el sulfametoxazol, posiblemente debido a su baja hidrofobicidad ($\log k_{ow}$ de -0,55 y 0,21 respectivamente) y a su pequeño tamaño respecto al resto de PPCPs (volumen de *van der Waals* de 164,27 y 204,59 Å³).

Esta secuencia de afinidad se podría relacionar con la movilidad de los PPCPs a lo largo del tratamiento de lecho permeable reactivo y en consecuencia, con el riesgo de afección de la zona saturada. Si el lecho estuviera únicamente compuesto por clinoptilolita y palygorskita, se correría el riesgo de contaminar el acuífero con 4-FAA, 4-AAA, cotinina, carbamazepina, naproxeno y ketoprofeno. Sin embargo, al contar el sistema con una capa de carbón activo, estos microcontaminantes orgánicos pueden quedar en ella retenidos, no alcanzando así el acuífero. Claramente este aspecto deberá ser comprobado con trabajos de campo.

En la mayoría de los casos se ha observado un pronunciado fenómeno de histéresis. Algunos autores han señalado que la histéresis puede ser un efecto artificial (provocado por el propio método) o puede ser un fenómeno meramente termodinámico, al alcanzarse estados metaestables en la sorción y/o desorción (Huang y Weber, 1998; Huang *et al.*, 1998, 2003).

Son fundamentalmente tres los mecanismos que explicarían una histéresis artificial. El primero de ellos radica en errores en el cálculo del balance de masas, de manera que se atribuyen pérdidas de analito a una falsa sorción en el material reactivo. Este error podría ser evitado midiendo la concentración de PPCP sorbida en el material, es decir, midiendo directamente Q_e en lugar de inferirlo a partir de C_0 y C_e .

La segunda posible fuente de error subyace en la presencia de una tercera fase en el sistema, fase de carácter coloidal sobre la cual podría sorberse un determinado PPCP. Sin embargo, esta fuente de error no aplica al estudio realizado, al haberse inyectado las muestras de manera directa en el LC-MS-QTOF. La fase coloidal entraría y quedaría retenida en la columna del HPLC y los analitos serían eluidos al paso de la fase móvil.

El último error vendría provocado por no alcanzar el equilibrio durante el paso de desorción. Debe considerarse que en muchos casos la total desorción de algunos compuestos orgánicos puede requerir días, semanas e incluso meses (Zhao *et al.*, 2001; Chorover y Brusseau, 2008) lo cual tiene dos implicaciones directas. Por un lado no es viable realizar un ensayo de laboratorio de duración superior a 2-3 días. Por otro lado y de implicaciones más relevantes, a efectos prácticos para contaminantes que tardan años en ser desorbidos, puede considerarse que el proceso de sorción es prácticamente irreversible, ya que no se va a poder observar esa desorción en campo.

A pesar de lo indicado, con los ensayos realizados en este trabajo no es posible descartar que parte o la totalidad de la histéresis observada sea la consecuencia de un fenómeno termodinámico.

En relación al funcionamiento del lecho permeable reactivo merece la pena resaltar que para la mayoría de los compuestos analizados no se ha alcanzado la saturación de los materiales reactivos, lo que hace suponer que la presencia de PPCPs en bajas concentraciones en las aguas depuradas no supone una gran amenaza para la vida útil del mismo.

6. CONCLUSIONES

En general los resultados de este estudio revelan la elevada eficacia del carbón activo para eliminar PPCPs de carácter aniónico, catiónico y neutro presentes en las aguas depuradas, consiguiéndose en casi todos los casos una eliminación cercana al 100%. Para este material su pH_{pzc} , el pH de la disolución y la ionización de los microcontaminantes no parecen ser los factores con una influencia más significativa en la sorción de compuestos. Otros parámetros que parecen tener mayor influencia en esta gran afinidad son la naturaleza de los grupos funcionales del carbón activo (que condicionan y determinan las interacciones π), su estructura de capas de grafeno, la hidrofobicidad de los PPCPs y el área superficial y volumen de microporos del carbón activo.

De los ensayos de desorción con el material mencionado se concluye que el fenómeno de sorción de PPCPs por parte del carbón activo es de carácter irreversible, ya que en la mayoría de los casos la cantidad desorbida no ha podido ser determinada por encontrarse por debajo del límite de detección o por no haberse producido desorción. De la bibliografía se deduce que en la sorción de microcontaminantes orgánicos por el carbón activo deben estar involucradas interacciones más fuertes que las π , como podrían ser enlaces covalentes resultantes de interacciones ácido-base de Lewis.

El comportamiento mostrado por la clinoptilolita y la palygorskita es completamente el inverso al del carbón activo: la ionización determina el grado de sorción de los microcontaminantes. Aquellos compuestos ionizados positivamente, como el atenolol y la codeína, poseen una elevada afinidad por los materiales aluminosilicatados, siendo adsorbidos fundamentalmente por procesos de intercambio catiónico, y en el caso de la clinoptilolita, también por interacciones

electrostáticas. Además la energía de este tipo de interacciones condiciona la no reversibilidad del proceso de sorción, y por lo tanto el comportamiento histerítico.

En cuanto a los compuestos ionizados negativamente (ketoprofeno, naproxeno y sulfametoxazol) la sorción está condicionada por la formación de puentes catiónicos, puentes de hidrógeno y de agua, el intercambio de ligandos y las transferencias de carga. Algunas de estas interacciones son también de carácter fuerte (p.e. puentes catiónicos e intercambio de ligandos) determinando así la irreversibilidad del proceso en algunos casos. No obstante parece ser el tamaño de la molécula y la distribución del tamaño de poros de los materiales los verdaderos factores determinantes de la baja sorción del ketoprofeno y del naproxeno y la mayor sorción del sulfametoxazol.

En último lugar, en la sorción de compuestos neutros parecen estar implicadas tanto interacciones no específicas (fuerzas de *van der Waals*, transferencia de carga, interacciones hidrofóbicas y puentes de hidrógeno) como interacciones específicas (intercambio de ligandos, puentes catiónicos y puentes de agua), siendo las primeras dominantes de la sorción de la carbamazepina y las últimas de la sorción de, por ejemplo, la cafeína y el acetaminofén. La importancia de cada uno de los mecanismos depende de los constituyentes de cada uno de los aluminosilicatos, de las propiedades de cada una de las moléculas orgánicas y de las condiciones físico-químicas del medio. Para una clara identificación de los procesos estudiados sería de nuevo necesario llevar a cabo estudios de FTIR.

En todos los casos, se ha observado un buen ajuste de los resultados obtenidos al modelo lineal y al de Freundlich. El buen ajuste a este último modelo se relaciona con la heterogeneidad de la superficie de los materiales, las variadas interacciones que se pueden desarrollar, así como con el bajo rango de concentraciones estudiadas (rango de $\mu\text{g/L}$), de tal manera que no se alcanza la saturación del material.

En resumen, se han obtenido resultados en todos los casos que muestran la gran tendencia de los microcontaminantes orgánicos catiónicos para ser sorbidos tanto por el carbón activo, la clinoptilolita como la palygorskita, por lo que su movilidad en el lecho permeable reactivo será mínima y con ello el riesgo de contaminación del acuífero con estos compuestos, derivado de las actividades de recarga artificial de acuíferos.

Para evitar la transferencia de PPCPs al acuífero será determinante la disposición de los materiales en el lecho permeable reactivo, ya que si bien la palygorskita no retiene ninguno de los compuestos neutros analizados y tampoco dos de los compuestos aniónicos (naproxeno y ketoprofeno), la localización de dicho material sobre la clinoptilolita y el carbón activo podría impedir la llegada de dichos contaminantes al acuífero, por poder estos dos materiales retener

dichos PPCPs. Además con esta disposición la palygorskita haría de primer filtro, reteniendo compuestos que también son capaces de adsorber el carbón activo y la clinoptilolita, preservando estos dos materiales para la adsorción de los PPCPs que la palygorskita no es capaz de adsorber.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Ayranci, E., Duman, O. (2006) Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification. *J. Hazard. Mater.* **136**(3), 542–552.
- Behera, S. K., Oh, S. Y., Park, H. S. (2012) Sorptive removal of ibuprofen from water using selected soil minerals and activated carbon. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **9**(1), 85–94.
- Calvet, R. (1989) Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Perspect.* **83**, 145–177.
- Chefetz, B., Bilkis, Y. I., Polubesova, T. (2004) Sorption-desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments. *Water Res.* **38**(20), 4383–94.
- Chefetz, B., Chen, Y., Clapp, C. E., Hatcher, P. G. (2000) Characterization of Organic Matter in Soils by Thermochemolysis Using Tetramethylammonium Hydroxide (TMAH). *Soil Sci. Soc. Am.* **64**, 583–589.
- Chefetz, B., Muallem, T., Ben-Ari, J. (2008) Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. *Chemosphere* **73**(8), 1335–1343.
- Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W., Kim, S. H. (2005) Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. *Chemosphere* **58**(11), 1535–45.
- Chorover, J., Brusseau, M. L. (2008) Kinetics of Sorption—Desorption. In: *Kinetics of Water-Rock Interaction*, Eds. Brantley, Kubicki, White. New York (USA): Springer New York, 109–149.
- Conn, K. E., Siegrist, R. L., Barber, L. B., Meyer, M. T. (2010) Fate of Trace Organic Compounds during vadose zone soil treatment in an Onsite Wastewater System. *Environ. Toxicol. Chem.* **29**(2), 285–293.
- Cunningham, V. L. (2010) Special Characteristics of Pharmaceuticals Related to Environmental Fate. In: *Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks.*, Ed. Kümmerer. Berlin (Germany): Springer Berlin Heidelberg, 3rd ed., 23–34.
- Dabrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., Barczak, M. (2005) Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere* **58**(8), 1049–70.
- Damjanović, L., Rakić, V., Rac, V., Stošić, D., Auroux, A. (2010) The investigation of phenol removal from aqueous solutions by zeolites as solid adsorbents. *J. Hazard. Mater.* **184**(1-3), 477–84.
- Delle Site, A. (2001) Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* American Institute of physics **30**(1), 187–439.
- de Ridder, D. J., Verberk, J. Q. J. C., Heijman, S. G. J., Amy, G. L., Dijk, J. C. van. (2012) Zeolites for nitrosamine and pharmaceutical removal from demineralised and surface water: Mechanisms and efficacy. *Sep. Purif. Technol.* **89**(0), 71–77.
- de Ridder, D. J., Verliefe, A. R. D., Heijman, S. G. J., Verberk, J. Q. J. C., Rietveld, L. C., Aa, L. T. J. van der, Amy, G. L., Dijk, J. C. V. (2011) Influence of natural organic matter on equilibrium adsorption of neutral and charged pharmaceuticals onto activated carbon. *Water Sci. Technol.* **63**, 416–423.
- Drewes, J. E., Heberer, T., Rauch, T., Reddersen, K. (2003) Fate of Pharmaceuticals During Ground Water Recharge. *Ground Water Monit. Remediat.* Blackwell Publishing Ltd **23**(3), 64–72.
- Drillia, P., Stamatielatu, K., Lyberatos, G. (2005) Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. *Chemosphere* **60**(8), 1034–1044.
- Dubinin, M. M. (1960) The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chem. Rev.* **60**(2), 235–241.
- Dubus, I., Barriuso, E., Calvet, R. (2001) Sorption of weak organic acids in soils: clofencet, 2,4-D and salicylic acid. *Chemosphere* **45**(6-7), 767–774.
- Durán-Álvarez, J. C., Prado-Pano, B., Jiménez-Cisneros, B. (2012) Sorption and desorption of carbamazepine, naproxen and triclosan in a soil irrigated with raw wastewater: Estimation of the sorption parameters by considering the initial mass of the compounds in the soil. *Chemosphere* **88**(1), 84–90.

- Ebie, K., Li, F., Azuma, Y., Yuasa, A., Hagishita, T. (2001) Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water. *Water Res.* **35**(1), 167–179.
- Faria, P. C. C., Orfão, J. J. M., Pereira, M. F. R. (2004) Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Res.* **38**(8), 2043–52.
- Fleer, G. J., Cohen Stuart, M. A., Scheutjens, J. M. H. M., Cosgrove, T., Vincent, B. (1993) *Polymers at interfaces*, (J. Gregory, Ed.) *Polym. Int.* Londres (Inglaterra): Chapman and Hall, Vol. 36. 502 p.
- Franco, A., Ferranti, A., Davidsen, C., Trapp, S. (2010) An unexpected challenge: ionizable compounds in the REACH chemical space. *Int. J. Life Cycle Assess.* Springer-Verlag **15**(4), 321–325.
- Franz, M., Arafat, H. A., Pinto, N. G. (2000) Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon N. Y.* **38**(13), 1807–1819.
- Gao, J., Pedersen, J. A. (2005) Adsorption of Sulfonamide Antimicrobial Agents to Clay Minerals. *Environ. Sci. Technol.* **39**(24), 9509–9516.
- Giles, C. H., Smith, D., Huitson, A. (1974a) A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* **47**(3), 755–765.
- Giles, C. H., D'Silva, A. P., Easton, I. A. (1974b) A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *J. Colloid Interface Sci.* **47**(3), 766–778.
- Godfrey, E., Woessner, W. W., Benotti, M. J. (2007) Pharmaceuticals in On-Site Sewage Effluent and Ground Water, Western Montana. *Ground Water.* Blackwell Publishing Inc **45**(3), 263–271.
- Graber, E. R., Borisover, M. D. (1998) Hydration-Facilitated Sorption of Specifically Interacting Organic Compounds by Model Soil Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* **32**(2), 258–263.
- Greenland, D. J. (1971) Interactions Between Humic and Fulvic Acids and Clays. *Soil Sci.* **111**(1), 34–41.
- Herrera López, S., Ulaszewska, M. M., Hernando, M. D., Martínez Bueno, M. J., Gómez-Ramos, M. J., Fernandez-Alba, A. R. (2014) Post-acquisition data processing for the screening of transformation products of different organic contaminants. Two-year monitoring of river water using LC-ESI-QTOF-MS and GCxGC-El-TOF-MS. *Environ. Sci. Pollut. Res.*
- Huang, W., Peng, P., Yu, Z., Fu, J. (2003) Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Appl. Geochemistry* **18**(7), 955–972.
- Huang, W., Weber, W. J. (1998) A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 11. Slow Concentration-Dependent Sorption Rates. *Environ. Sci. Technol.* **32**(22), 3549–3555.
- Huang, W., Yu, H., Weber, J. W. (1998) Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments: 1. A comparative analysis of experimental protocols. *J. Contam. Hydrol.* **31**(1–2), 129–148.
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., Ventura, F. (2011) Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Res.* **45**(3), 1432–1442.
- Kah, M. (2007) *Behaviour of ionisable pesticides in soils*. Thesis. *Environment Department*. University of York. 229 p.
- Karickhoff, S., Brown, D., Scott, T. (1979) Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* **13**(3), 241–248.
- Karnjanapiboonwong, A., Morse, A., Maul, J., Anderson, T. (2010) Sorption of estrogens, triclosan, and caffeine in a sandy loam and a silt loam soil. *J. Soils Sediments.* Springer-Verlag **10**(7), 1300–1307.
- Kasaoka, S., Sakata, Y., Tanaka, E., Naitoh, R. (1989) Design of molecular-sieve carbon. Studies on the adsorption of various dyes in the liquid phase. *Int. Chem. Eng.* **29**(4), 734–742.
- Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B. J., Snyder, S. A. (2007) Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Res.* **41**(5), 1013–21.
- Kümmerer, K. (2010) Pharmaceuticals in the Environment - a brief summary. In: *Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks.* , Ed.Kümmerer. Berlin (Germany): Springer Berlin Heidelberg, 3rd ed., 3–22.
- Kuster, M., Alda, M. J. L. de, Hernando, M. D., Petrovic, M., Martín-Alonso, J., Barceló, D. (2008) Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment

- plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). *J. Hydrol.* **358**(1–2), 112–123.
- Leon y Leon, C. A., Solar, J. M., Calemma, V., Radovic, L. R. (1992) Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon N. Y.* **30**(5), 797–811.
- Li, L., Quinlivan, P. A., Knappe, D. R. U. (2002) Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon N. Y.* **40**(12), 2085–2100.
- Lin, A. Y. C., Lin, C. A., Tung, H. H., Chary, N. S. (2010) Potential for biodegradation and sorption of acetaminophen, caffeine, propranolol and acebutolol in lab-scale aqueous environments. *J. Hazard. Mater.* **183**(1-3), 242–50.
- Löffler, D., Römbke, J., Meller, M., Ternes, T. A. (2005) Environmental Fate of Pharmaceuticals in Water/Sediment Systems. *Environ. Sci. Technol.* **39**(14), 5209–5218.
- Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M., Gawlik, B. M. (2010) Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Res.* **44**(14), 4115–4126.
- Lorphensri, O., Intravijit, J., Sabatini, D. A., Kibbey, T. C. G., Osathaphan, K., Saiwan, C. (2006) Sorption of acetaminophen, 17alpha-ethynyl estradiol, nalidixic acid, and norfloxacin to silica, alumina. and a hydrophobic medium. *Water Res.* **40**(7), 1481–91.
- Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. (2006) *Activated Carbon*. Elsevier Science, Technology. 536 p.
- Martínez-Hernández, V., Meffe, R., Herrera, S., Arranz, E., Bustamante, I. de. (2014) Sorption/desorption of non-hydrophobic and ionisable pharmaceutical and personal care products from reclaimed water onto/from a natural sediment. *Sci. Total Environ.* **472**(0), 273–281.
- Martucci, A., Pasti, L., Marchetti, N., Cavazzini, A., Dondi, F., Alberti, A. (2012) Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **148**(1), 174–183.
- Metcalf, Eddy. (2003) *Wastewater engineering: treatment and reuse*. New York, United States of America: McGraw Hill, 4th ed. 1819p.
- Moreno-Castilla, C. (2004) Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon N. Y.* **42**(1), 83–94.
- Newcombe, G., Drikas, M. (1997) Adsorption of NOM onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon N. Y.* **35**(9), 1239–1250.
- Nikolaou, A., Meric, S., Fatta, D. (2007) Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Anal. Bioanal. Chem.* **387**(4), 1225–1234.
- Nowara, A., Burhenne, J., Spitteller, M. (1997) Binding of Fluoroquinolone Carboxylic Acid Derivatives to Clay Minerals. *J. Agric. Food Chem.* **45**(4), 1459–1463.
- OECD. (2000) Adsorption - Desorption using a batch equilibrium method. *OECD Guidel. Test. Chem.* OECD. 44 p.
- Otker, H. M., Akmeahmet-Balcioglu, I. (2005) Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite. *J. Hazard. Mater.* **122**(3), 251–8.
- Pelekani, C., Snoeyink, V. . (1999) Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. *Water Res.* **33**(5), 1209–1219.
- Piatt, J. J., Backhus, D. A., Capel, P. D., Eisenreich, S. J. (1996) Temperature-dependent sorption of naphthalene, phenanthrene, and pyrene to low organic carbon aquifer sediments. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 751–760.
- Piccolo, A., Conte, P., Scheunert, I., Paci, M. (1998) Atrazine Interactions with Soil Humic Substances of Different Molecular Structure. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **27**(6), 1324–1333.
- Pusino, A., Pinna, M. V., Gessa, C. (2004) Azimsulfuron Sorption-Desorption on Soil. *J. Agric. Food Chem.* American Chemical Society **52**(11), 3462–3466.
- Quinlivan, P. A., Li, L., Knappe, D. R. U. (2005) Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. *Water Res.* **39**(8), 1663–1673.

- Radovic, L. R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. (2001) Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In: *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. Radovic. New York (EE.UU): Taylor, Francis, volumen 27., 227–406.
- Radovic, L. R., Silva, I. F., Ume, J. I., Menéndez, J. A., Leon y Leon, C. A., Scaroni, A. W. (1997) An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon N. Y.* **35**(9), 1339–1348.
- Rakic, V., Rajic, N., Dakovic, A., Auroux, A. (2013) The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin. *Microporous Mesoporous Mater.* **166**, 185–194.
- Ramil, M., Aref, T. El, Fink, G., Scheurer, M., Ternes, T. A. (2009) Fate of Beta Blockers in Aquatic-Sediment Systems: Sorption and Biotransformation. *Environ. Sci. Technol.* American Chemical Society **44**(3), 962–970.
- Reemtsma, T., Weiss, S., Mueller, J., Petrovic, M., González, S., Barcelo, D., Ventura, F., Knepper, T. P. (2006) Polar Pollutants Entry into the Water Cycle by Municipal Wastewater: A European Perspective. *Environ. Sci. Technol.* **40**(17), 5451–5458.
- Rivera-Jiménez, S., Lehner, M. M., Cabrera-Lafaurie, W. A., Hernández-Maldonado, A. J. (2011) Removal of Naproxen, Salicylic Acid, Clofibrac Acid, and Carbamazepine by Water Phase Adsorption onto Inorganic–Organic–Intercalated Bentonites Modified with Transition Metal Cations. *Environ. Eng. Sci.* **28**(3), 171–182.
- Rossner, A., Snyder, S. A., Knappe, D. R. U. (2009) Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Res.* **43**(15), 3787–3796.
- Sabljić, A., Güsten, H., Verhaar, H., Hermens, J. (1995) QSAR modelling of soil sorption. Improvements and systematics of log KOC vs. log KOW correlations. *Chemosphere* **31**(11-12), 4489–4514.
- Santos, J. . L., Aparicio, I., Callejón, M., Alonso, E. (2009) Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). *J. Hazard. Mater.* **164**(2–3), 1509–1516.
- Schaffer, M., Börnick, H., Nödler, K., Licha, T., Worch, E. (2012a) Role of cation exchange processes on the sorption influenced transport of cationic β -blockers in aquifer sediments. *Water Res.* **46**(17), 5472–82.
- Schaffer, M., Boxberger, N., Börnick, H., Licha, T., Worch, E. (2012b) Sorption influenced transport of ionizable pharmaceuticals onto a natural sandy aquifer sediment at different pH. *Chemosphere* **87**(5), 513–520.
- Schaffer, M., Licha, T. (2014) A guideline for the identification of environmentally relevant, ionizable organic molecule species. *Chemosphere* **103**, 12–25.
- Scheytt, T., Mersmann, P., Lindstädt, R., Heberer, T. (2005) Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments. *Chemosphere* **60**(2), 245–253.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., Imboden, D. M. (2003) *Environmental Organic Chemistry*. New Jersey (EE.UU): John Wiley, Sons, Inc., 2nd ed. 1313 p.
- Schwarzenbach, R. P., Westall, J. (1981) Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies. *Environ. Sci. Technol.* **15**(11), 1360–1367.
- Senesi, N. (1992) Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Sci. Total Environ.* **123/124**, 63–76.
- Sing, K. W. (1995) Physisorption of nitrogen by porous materials. *J. Porous Mater.* Kluwer Academic Publishers **2**(1), 5–8.
- Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F. S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E. C., Yoon, Y. (2007) Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* **202**(1-3), 156–181.
- Sposito, G. (2008) *The chemistry of soils*. New York, USA: Oxford University Press, 2nd ed. 325 p.
- Stein, K., Ramil, M., Fink, G., Sander, M., Ternes, T. A. (2008) Analysis and Sorption of Psychoactive Drugs onto Sediment. *Environ. Sci. Technol.* **42**(17), 6415–6423.

- Teijón, G., Candela, L., Sagristá, E., Hidalgo, M. (2013) Naproxen Adsorption-Desorption in a Sandy Aquifer Matrix: Characterisation of Hysteretic Behavior at Two Different Temperature Values. *Soil Sediment Contam. An Int. J.* **22**(6), 641–653.
- Teijón, G., Candela, L., Tamoh, K., Molina-Díaz, A., Fernández-Alba, A. R. (2010) Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Sci. Total Environ.* **408**, 3584–3595.
- Tolls, J. (2001) Sorption of Veterinary Pharmaceuticals in Soils: A Review. *Environ. Sci. Technol.* **35**(17), 3397–3406.
- US-EPA. (2006) *Soil Screening Guidance: Technical Background Document*. (US-EPA, Ed.). Washington, D.C. (EE.UU): U.S. Environmental Protection Agency, 2nd ed. 168 p.
- US-EPA (2014). Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs). United States-Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/ppcp/>. Acceso: 10 de julio 2014.
- Vasudevan, D., Bruland, G. L., Torrance, B. S., Upchurch, V. G., MacKay, A. A. (2009) pH-dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption. *Geoderma* **151**(3-4), 68–76.
- von Oepen, B., Kördel, W., Klein, W. (1991) Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106. *Chemosphere* **22**(3-4), 285–304.
- Williams, M., Ong, P. L., Williams, D. B., Kookana, R. S. (2009) Estimating the sorption of pharmaceuticals based on their pharmacological distribution. *Environ. Toxicol. Chem.* Wiley Periodicals, Inc. **28**(12), 2572–2579.
- Xie, J., Meng, W., Wu, D., Zhang, Z., Kong, H. (2012) Removal of organic pollutants by surfactant modified zeolite: Comparison between ionizable phenolic compounds and non-ionizable organic compounds. *J. Hazard. Mater.* **231**(0), 57–63.
- Yang, S.-F., Lin, C.-F., Lin, A. Y.-C., Hong, P.-K. A. (2011) Sorption and biodegradation of sulfonamide antibiotics by activated sludge: experimental assessment using batch data obtained under aerobic conditions. *Water Res.* **45**(11), 3389–97.
- Yu, J. T., Bouwer, E. J., Coelhan, M. (2006) Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agric. Water Manag.* **86**(1–2), 72–80.
- Yu, Z., Peldszus, S., Huck, P. M. (2008) Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound-Naproxen, carbamazepine and nonylphenol-on activated carbon. *Water Res.* **42**(12), 2873–82.
- Zhang, W., Ding, Y., Boyd, S. A., Teppen, B. J., Li, H. (2010) Sorption and desorption of carbamazepine from water by smectite clays. *Chemosphere* **81**(7), 954–960.
- Zhao, D., Pignatello, J. J., White, J. C., Braid, W., Ferrandino, F. (2001) Dual-mode modeling of competitive and concentration-dependent sorption and desorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils. *Water Resour. Res.* **37**(8), 2205–2212.
- Zimmerman, A. R., Goynes, K. W., Chorover, J., Komarneni, S., Brantley, S. L. (2004) Mineral mesopore effects on nitrogenous organic matter adsorption. *Org. Geochem.* **35**(3), 355–375.

Capítulo VII

Consideraciones finales

1. SORCIÓN DE CONTAMINANTES

En los diferentes capítulos que componen esta *Tesis* se ha comprobado que, en líneas generales, los tres materiales reactivos analizados son, en términos generales, una buena solución para regenerar aguas depuradas que vayan a ser empleadas en actividades de recarga artificial de acuíferos. Sin embargo, conviene tener en cuenta las consideraciones que se exponen a continuación.

En la Figura 7. 1 se muestra un resumen de los resultados de sorción alcanzados para NH_4^+ , PO_4^{3-} , COD; y PPCPs:

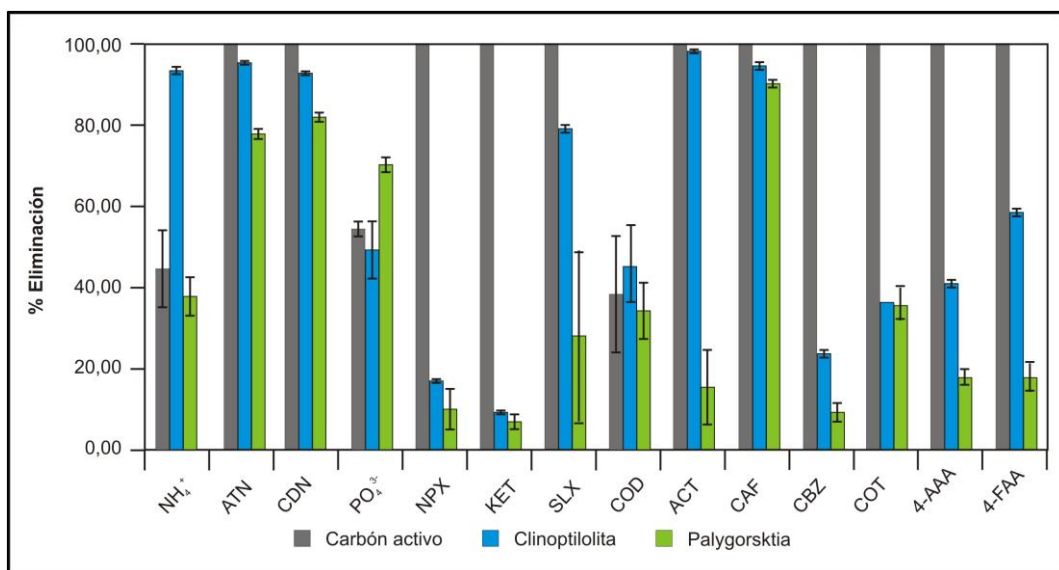


Figura 7. 1. Porcentajes de sorción partiendo de una concentración inicial de 1.000 mg/L de NH_4^+ , PO_4^{3-} y COD; y de 100 $\mu\text{g/L}$ de PPCPs.

- Contaminantes de carácter catiónico: se ha analizado el comportamiento de NH_4^+ , atenolol y codeína. En los tres casos y con los tres materiales reactivos se han obtenido muy buenos porcentajes de eliminación. Los porcentajes de eliminación de NH_4^+ mostrados por el carbón activo y la palygorskita se sitúan en torno al 40% para una concentración inicial de 1.000 mg/L, pero cuando se parte de concentraciones más bajas, este porcentaje aumenta hasta un 90%.

Los procesos de sorción para estas sustancias se han caracterizado como histeréticos e irreversibles, excepto en el caso de la sorción de NH_4^+ en la palygorskita, donde la

desorción ha sido muy elevada (82,5%) debido al intercambio catiónico del Ca^{2+} presente en el agua de los ensayos de desorción.

La elevada afinidad del carbón activo por NH_4^+ , atenolol y codeína está directamente relacionada con su carácter anfótero, con su capacidad de establecer interacciones π - π entre los anillos aromáticos del carbón activo y los presentes en los PPCPs, y con su capacidad de establecer interacciones ácido-base, aunque este último aspecto necesita de más investigación (Alfarra *et al.*, 2004; Moreno-Castilla, 2004). En el caso del NH_4^+ , las fuerzas de *van der Waals* pueden estar actuando. También es relevante el área BET y el volumen de microporos del carbón activo. Ambos aumentan el área reactiva del material y los puntos de contacto entre contaminantes y carbón activo.

En el caso de la clinoptilolita y la palygorskita, la afinidad mostrada por los contaminantes catiónicos se debe, primordialmente, a su elevada capacidad de intercambio catiónico. Dado que la clinoptilolita posee una mayor CIC que la palygorskita, parece evidente que su capacidad de sorción de este grupo de contaminantes sea superior. Esta consideración concuerda con lo recogido en los trabajos de (Rožić *et al.*, 2000; Halim *et al.*, 2010; Schaffer *et al.*, 2012; Martínez-Hernández *et al.*, 2014). Pero hay otros aspectos como el pH_{pzc} , la porosidad o la distribución de tamaño de poros que también determinan esta elevada afinidad. Es el caso, por ejemplo, de la sorción de atenolol y codeína en la clinoptilolita, donde parecen establecerse interacciones electrostáticas entre adsorbato y adsorbente al encontrarse el pH de la solución por encima del pH_{pzc} del material.

Finalmente, hay que indicar que en los ensayos en columna se ha obtenido un comportamiento reversible del NH_4^+ en la columna de carbón activo. Esta diferencia de comportamiento con el mostrado en los ensayos *batch* puede estar relacionada con las dispares condiciones de operación entre los ensayos *batch* y columna (relación material reactivo:ADS, agitación, velocidad del agua, etc.) (p.e. Hutchison *et al.*, 2003 y Srinivasan y Sarmah, 2014). En cambio, en las columnas de clinoptilolita y palygorskita se han observado unas curvas de llegada de NH_4^+ muy afectadas por la actividad de microorganismos, (los cuales no se instalan en ensayos *batch* de corta duración), que en el lecho reactivo pueden desempeñar un papel fundamental.

- Contaminantes de carácter aniónico: en esta categoría se han estudiado PO_4^{3-} , naproxeno, ketoprofeno y sulfametoxazol. Una vez más, se han obtenido buenos porcentajes de eliminación con el carbón activo, especialmente en el caso de los microcontaminantes orgánicos, donde los porcentajes se sitúan en torno al 100% (Figura 7. 1). Los procesos de sorción son también de carácter histerítico e irreversible. La

sorción aniónica puede ser atribuida a los mismos mecanismos que la sorción de los compuestos catiónicos: interacciones π - π y reacciones ácido-base (Radovic *et al.*, 2001; Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006). Dada la presencia de oxi-hidróxidos de Fe, Al y Si en el carbón activo, en la retención de PO_4^{3-} pueden estar involucrado el intercambio de ligandos. Los comportamientos obtenidos en los ensayos *batch* y en columna para PO_4^{3-} parecen ser concordantes en términos de irreversibilidad en el proceso de sorción.

La clinoptilolita y la palygorskita parecen mostrar un carácter bimodal: buena sorción de PO_4^{3-} y sulfametoxazol (éste último en el caso de la clinoptilolita) y muy limitada para el naproxeno y el ketoprofeno (eliminaciones inferiores al 20% de acuerdo a la Figura 7. 1). En este comportamiento asimétrico, debe desempeñar un papel fundamental el tamaño de las moléculas analizadas y la distribución del tamaño de poros, ya que a priori todas las moléculas son susceptibles de sufrir procesos de intercambio de ligando, o formar puentes catiónicos, de agua o de hidrógeno (von Oepen *et al.*, 1991; Delle Site, 2001; Sposito, 2008). En lo que a la sorción de PO_4^{3-} se refiere, ésta parece estar determinada por procesos de intercambio de ligandos con los oxi-hidróxidos de Fe, Al y Si presentes en la superficie de la clinoptilolita y la palygorskita.

La sorción de PO_4^{3-} se ha caracterizado por ser irreversible tanto en los ensayos *batch* como en los ensayos en columna de la palygorskita, mientras que en el caso de la clinoptilolita la sorción es irreversible en los ensayos *batch* y reversible en las columnas.

- Compuestos neutros: se ha analizado el comportamiento de acetaminofén, cafeína, carbamazepina, cotinina, 4-AAA y 4-FAA. Como en el caso de los PPCPs ionizados positiva y negativamente, el carbón activo retiene de manera irreversible estos compuestos, alcanzado porcentajes de eliminación iguales o mayores al 99% (Figura 7. 1). Muy diferente es el comportamiento bimodal observado (al igual que con los compuestos ionizados negativamente) en los ensayos *batch* realizados con los materiales silicatados, y: muy buena sorción del acetaminofén (en la clinoptilolita) y de la cafeína (en ambos materiales) y muy baja afinidad por carbamazepina, cotinina, 4-AAA y 4-FAA, mostrando porcentajes de eliminación inferiores al 40% en la mayoría de los casos (Figura 7. 1). En estos casos, no sólo parece tener una gran importancia el tamaño de las moléculas analizadas y la distribución del tamaño de poros de los materiales reactivos, sino también el grado de hidrofobicidad de los PPCPs y el contenido en materia orgánica en la clinoptilolita y la palygorskita (p.e. Stein *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2010; Durán-Álvarez *et al.*, 2012).

En la sorción histerítica e irreversible de la cafeína y el acetaminofén podrían estar involucrados fenómenos de intercambio de ligandos y de formación de puentes de agua (Gao y Pedersen, 2005; Karnjanapiboonwong *et al.*, 2010).

- COD: se ha dejado para el final este “contaminante” por tratarse de una mezcla compleja de compuestos orgánicos en los que hay un predominio de moléculas aniónicas, que presentan diferentes tamaños de moléculas y grados de hidrofobicidad (p.e. Bjelopavlic *et al.*, 1999).

Como se ha comprobado en el *Capítulo V*, existen grandes diferencias entre la sorción observada en los ensayos *batch* y aquella obtenida de los ensayos en columna, para las substancias consideradas (PO_4^{3-} , compuestos nitrogenados, COD). Por ello, en el caso de los PPCPs sería necesario llevar a cabo ensayos de sorción en columna. Este estudio resultaría de interés, no sólo porque supone evaluar el comportamiento de los contaminantes bajo otras condiciones de equilibrio y de relación material reactivo:ADS, sino también porque las comunidades microbianas que se pueden instalar en las columnas pueden desempeñar un papel crucial en la biodegradación o biotransformación de los PPCPs (van der Meer *et al.*, 1992; Dąbrowska *et al.*, 2004; Maeng *et al.*, 2011; Onesios y Bouwer, 2012).

Un aspecto importante de los estudios realizados en esta *Tesis*, y que merece la pena resaltar, es el hecho de haber analizado la sorción de contaminantes en un agua que presenta otros iones tanto orgánicos como inorgánicos que pueden competir por las posiciones de sorción, tal y como diferentes trabajos han indicado (Bäuerlein *et al.*, 2012; Droge y Goss, 2012; Schaffer *et al.*, 2012; Niedbala *et al.*, 2013). Generalmente, en estas circunstancias se observa una disminución de la sorción de los contaminantes a medida que aumenta la concentración de los iones competidores. Pero también puede darse el caso contrario: la presencia de otras especies puede potenciar la sorción de un determinado grupo de contaminantes al anular, por ejemplo, las fuerzas de repulsión (p.e. Li *et al.*, 2003; Droge y Goss, 2012). Este aspecto se discutirá en el siguiente apartado.

1.1. Competencia por las posiciones de sorción

Para poder dar una respuesta concluyente a si existe o no competencia entre los contaminantes de interés y el resto de compuestos presentes en el ADS deberían haberse llevado a cabo ensayos de sorción con diferentes fuerzas iónicas y diferentes concentraciones. No obstante, mediante la comparación de los resultados aquí obtenidos y los recogidos en la bibliografía, se pueden inferir algunos de los procesos que están teniendo lugar en los sistemas analizados. En este sentido se ha obtenido, una vez más, un comportamiento diferencial entre los contaminantes

inorgánicos y COD frente a los microcontaminantes, ya que mientras en los primeros sí parece observarse algún tipo de afección, ésta no parece ser significativa en el caso de los PPCPs.

1.1.1. Contaminantes inorgánicos y COD

En la Tabla 7. 1 se incluyen los parámetros b obtenidos gracias al modelo de Langmuir en los ensayos *batch* descritos en el *Capítulo IV* con el fin de facilitar la comparación con los parámetros encontrados en la bibliografía y resumidos en la Tabla 7. 2.

Tabla 7. 1. Resumen de las capacidades máximas de sorción de NH_4^+ , PO_4^{3-} y COD ($b - \text{g/kg}$) obtenidas en los ensayos tipo *batch*.

Compuesto	Material	b (g/kg)
PO_4^{3-}	Carbón activo	2,57
	Clinoptilolita	2,19
	Palygorskita	1,15
NH_4^+	Carbón activo	1,74
	Clinoptilolita	5,33
	Palygorskita	1,74
COD	Carbón activo	3,45
	Clinoptilolita	-
	Palygorskita	-

Aunque en líneas generales los valores de b obtenidos en los tres materiales para los tres contaminantes (Tabla 7. 1) se encuentran en el rango de los valores reportados en la bibliografía (Tabla 7. 2.), debe resaltarse que aquellos se encuentran siempre en el límite inferior de los mismos. Esta diferencia viene condicionada fundamentalmente por:

- Muchos de los materiales de la bibliografía han sido modificados para incrementar sus propiedades adsorbentes.
- En la mayoría de los casos publicados, se trabaja con disoluciones simples (contaminante disuelto en agua mQ), y no con mezclas complejas como puede ser la del ADS utilizada en este trabajo.
- En los trabajos revisados se han ajustado los valores de pH y las temperaturas de trabajo para conseguir la máxima sorción. En contraste con ese objetivo, en el presente trabajo se persigue estudiar los procesos de sorción en las condiciones de laboratorio más parecidas a las de campo, y por lo tanto ni el pH ni la temperatura han sido ajustados ni optimizados.

Hay que resaltar que los resultados obtenidos en esta Tesis y resumidos en la Tabla 7. 1 sí parecen sugerir la existencia de competencia entre PO_4^{3-} , NH_4^+ y COD y el resto de especies presentes en el ADS:

Tabla 7. 2. Resumen de los máximos valores de sorción de NH_4^+ , PO_4^{3-} y COD encontrados en la bibliografía.

Compuesto	Material	<i>b</i> (g/kg)	Referencia
PO_4^{3-}	Carbón activo	78,90	(Shi <i>et al.</i> , 2011)
	Carbón activo modificado (La)	6,34 – 7,92	(Liu <i>et al.</i> , 2011)
	Carbón activo modificado (Fe)	70,92	(Krishnan y Haridas, 2008)
	Carbón activo	7,74	(Kumar <i>et al.</i> , 2010)
	Compuesto de bentonita y ácidos húmicos	26,50	(Zamparas <i>et al.</i> , 2013)
	Palygorskita	3,73	(Ye <i>et al.</i> , 2006)
	Bentonitas modificadas (Fe, Al y Fe-Al)	10,50 – 12,70	(Yan <i>et al.</i> , 2010)
	Montmorillonita modificada (La, Al)	7,90 - 13,02	(Tian <i>et al.</i> , 2009)
	Montmorillonitas con complejos metálicos	10,06 – 20,45	(Zhu <i>et al.</i> , 2009)
	Caolinita - Illita	38,46	(Hamdi y Srasra, 2012)
NH_4^+	Carbón activo	3,24	(Zhu <i>et al.</i> , 2012)
	Carbón activo	6,08	(Halim <i>et al.</i> , 2010)
	Mordenita	17,45	(Halim <i>et al.</i> , 2010)
	Heuliyita	5,05 – 9,41	(Huang <i>et al.</i> , 2010)
	Clinoptilolita	8,14 – 15,17	(Bernal y Lopez-Real, 1993)
	Compuesto de bentonita y ácidos húmicos	202,10	(Zamparas <i>et al.</i> , 2013)
COD	Agregados de arcilla expansiva	0,23 – 0,26	(Sharifnia <i>et al.</i> , 2012)
	Carbón activo	37,88	(Halim <i>et al.</i> , 2010)
	Mordenita	2,35	(Halim <i>et al.</i> , 2010)
	Compuesto de bentonita y ácidos húmicos	202,10	(Zamparas <i>et al.</i> , 2013)

1.1.2.PPCPs

En relación a los PPCPs, cabría esperar una fuerte competencia por las posiciones de sorción entre los PPCPs y el COD, a favor de éste último ya que se encuentra presente en concentraciones muy superiores (mg/L) a las de los PPCPs (del orden de $\mu\text{g/L}$ e incluso ng/L). Hay que tener en cuenta que además de competir directamente por las posiciones de sorción, la presencia de COD puede bloquear la entrada de los PPCPs a los poros de los materiales como han concluido diferentes investigaciones (Newcombe y Drikas, 1997; Bjelopavlic *et al.*, 1999; Pelekani y Snoeyink, 1999; Snyder *et al.*, 2007; Behera *et al.*, 2012). Sin embargo, esta

competencia y/o bloqueo no es lo suficientemente elevada, ya que tanto el COD como los PPCPs son retenidos por los materiales estudiados.

De los tres materiales, el que parece estar menos influenciado en sus propiedades sortivas por la presencia de COD es el carbón activo. Este hecho puede verse posibilitado por la compleja estructura del carbón activo así como por su distribución de tamaño de poros. De esta manera, la sorción de cada grupo de contaminantes orgánicos se daría en un tipo de poro diferente: los PPCPs se estarían adsorbiendo en los microporos primarios (< 0,8 nm) y la materia orgánica en los microporos secundarios (entre 0,8 y 2 nm) (Newcombe y Drikas, 1997; Bjelopavlic *et al.*, 1999; Ebie *et al.*, 2001).

En la bibliografía son escasos los trabajos de sorción de PPCPs en carbones activos, zeolitas y arcillas que hayan estudiado los mismos contaminantes que en esta tesis. Y por otro lado, en los existentes, se limitan a exponer si se produce o no sorción de los microcontaminantes orgánicos, pero no cuantifican el proceso (Ternes *et al.*, 2002; Rossner *et al.*, 2009; de Ridder *et al.*, 2011; Rivera-Jiménez *et al.*, 2011).

2. CALIDAD DEL AGUA REGENERADA

En el Anexo IA apartado 5 del R.D. 1620/2007 (B.O.E., 2007) se recogen los criterios de calidad que debe cumplir el agua regenerada destinada a usos ambientales. Los criterios se refieren al punto de entrega, entendiéndose por tal en este caso, la zona inmediatamente superior a la situación del nivel freático. En la Tabla 1.2 se recogen estos criterios y se puede observar que en lo que a calidad química se refiere, el R.D. tan sólo regula, explícitamente, la presencia de N_T y NO_3^- . Para el resto de contaminantes, se refiere a los artículos 257 – 259 del R.D. 849/1986 (B.O.E., 1986). En ellos se indica que no debe autorizarse vertidos que afecten a acuíferos contaminados con compuestos organohalogenados, organofosfóricos o organoestánicos, sustancias con poder cancerígeno, Cd, Hg, aceites o sustancias sintéticas que puedan flotar o hundirse en el acuífero (relación I de sustancias contaminantes del Anexo al Título III). Por lo que esta cuestión debe tenerse en cuenta en los trabajos previos a la realización de actividades de recarga artificial.

El R.D. también indica un grupo de sustancias cuya entrada en los acuíferos debe ser limitada (relación II de sustancias contaminantes del Anexo al Título III). Entre éstas se cuentan: metaloides y metales, sustancias que produzcan olor y/o sabor, compuestos organosilícicos tóxicos o persistentes, compuestos inorgánicos de fósforo y fósforo elemental, aceites, cianuros, fluoruros, amoníaco y nitritos. De todas ellas, la única que ha sido contemplada en este trabajo ha sido el fósforo inorgánico.

Se puede observar que en ningún caso hay regulación que afecte a los PPCPs, a pesar de que trabajos recientes han indicado la necesidad de regular la presencia de este grupo de contaminantes en las aguas regeneradas (Salgot *et al.*, 2006; Toze, 2006).

En la Figura 7. 2 se muestra la evolución de las concentraciones de N_T y NO_3^- en el efluente de las columnas. A modo de guía se indican las concentraciones establecidas en el R.D. 1620/2007 como límites admisibles en las aguas regeneradas. Considerando los materiales reactivos de forma aislada, en ninguno de los ensayos en columnas se cumple a la vez con los dos requisitos en el R.D., ya que en todas se supera el límite de 10 mg/L de N_T . Los motivos son variados. Por ejemplo, el carbón activo sobrepasa el límite de 10 mg/L de N_T (Figura 7. 2a) debido a la mínima sorción de NH_4^+ , que se ha producido en los ensayos en columna. Sin embargo, el motivo del incumplimiento de los límites de calidad en las columnas de clinoptilolita y palygorskita tiene otra naturaleza. Aunque ambos materiales han demostrado ser buenos adsorbentes de NH_4^+ tanto en los ensayos *batch* (*Capítulo IV*) como en los ensayos en columna (*Capítulo V*), en estos últimos se ha identificado, además, la influencia de la actividad microbianas. La transformación de NH_4^+ en NO_2^- y NO_3^- y la baja afinidad que tienen la clinoptilolita y palygorskita, por estos compuestos nitrogenados, sería la causa de los altos valores de N_T .

Este es un claro ejemplo de las potenciales ventajas de un lecho permeable formado por varios materiales reactivos para su aplicación en la regeneración de aguas depuradas, frente a aquellos lechos compuestos por un único material. Si en la parte superior de la barrera se localizara la capa de palygorskita, a la salida de la misma el agua no cumpliría los criterios de calidad requeridos. Sin embargo, con las siguientes capas de materiales se conseguiría una disminución paulatina de las concentraciones, siendo posible que a la salida del lecho se cumplieran los límites establecidos. Como consecuencia de lo expuesto, es fundamental hacer ensayos en columnas rellenas de mezclas de materiales y ensayos piloto, para así poder evaluar con mayor certeza estos aspectos. Además, a escala piloto, el crecimiento y establecimiento controlado de poblaciones microbianas podría aportar un tratamiento extra.

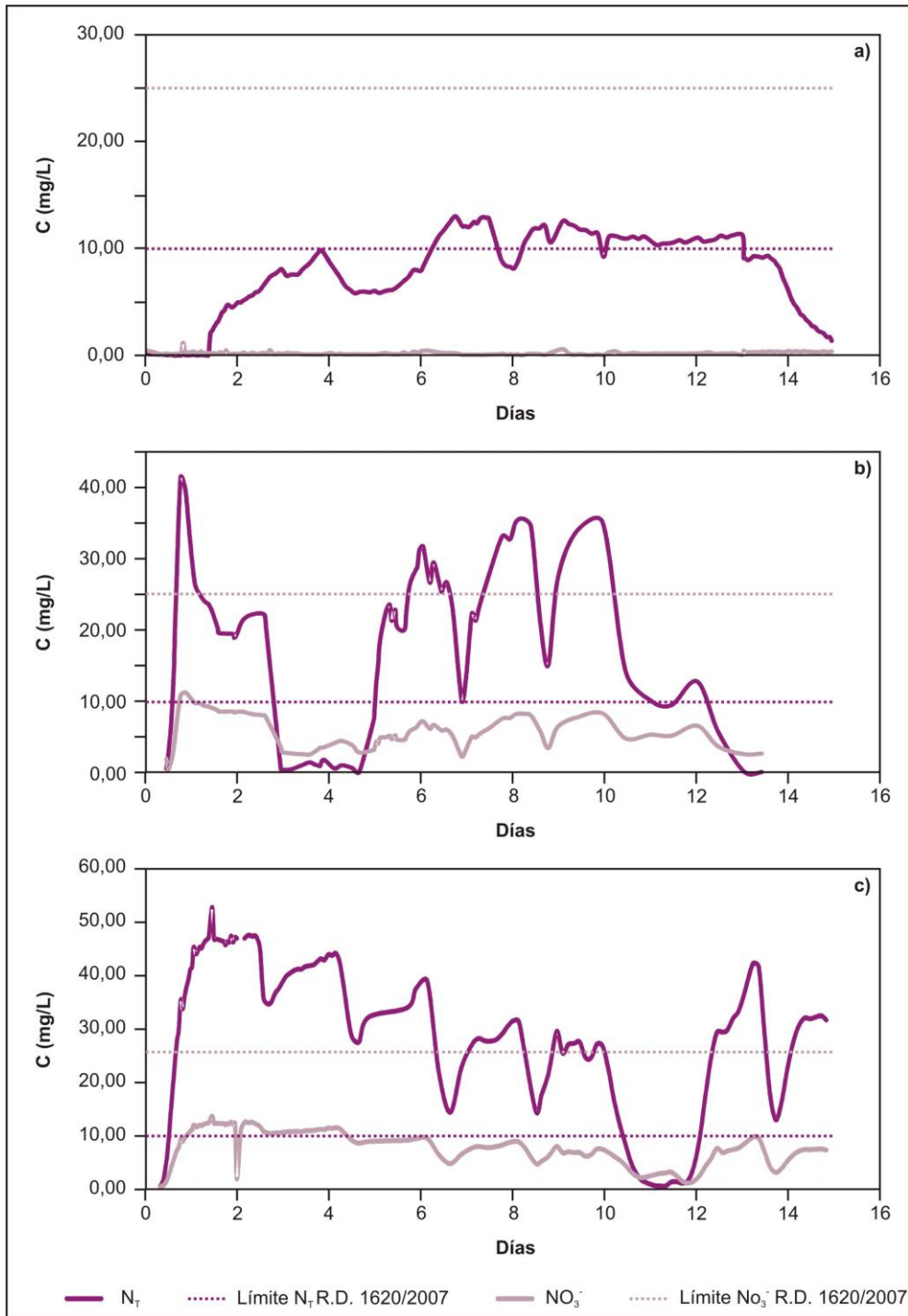


Figura 7. 2. Evolución de la concentración de N_T y NO_3^- respecto a las concentraciones reguladas en el R.D. 1620/2007 en el efluente de las columnas de **a)** carbono activo; **b)** clinoptilolita; **c)** palygorskita.

En relación a la evolución de la concentración de PO_4^{3-} en el efluente de las columnas, ésta es mostrada en la Figura 7. 3. Se puede apreciar que la concentración alcanzada es inferior a 10 mg/L. No obstante, habría sido necesario prolongar en el tiempo los ensayos para ver cuando se alcanza la saturación del carbón activo y la clinoptilolita. Suponiendo de nuevo un lecho permeable de varios niveles de materiales reactivos, cabría esperar una mínima concentración de PO_4^{3-} en el efluente del lecho, no suponiendo por lo tanto una amenaza para la calidad de las aguas subterráneas.

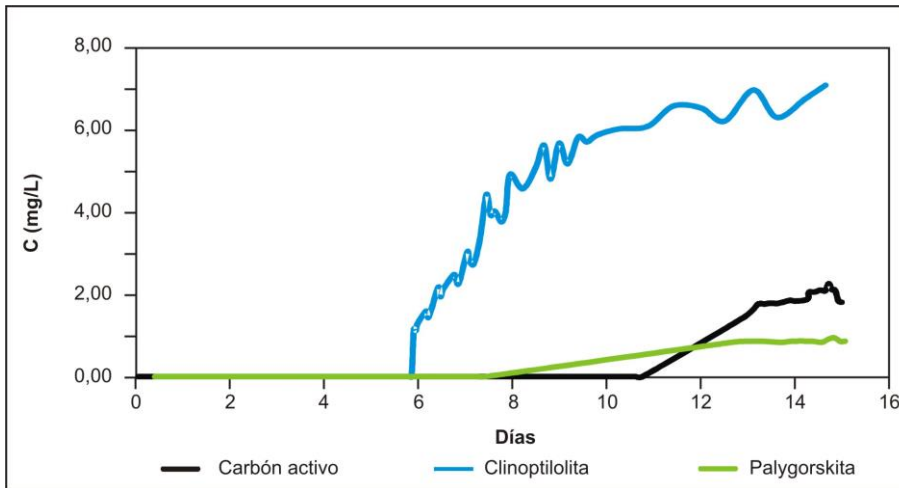


Figura 7. 3. Evolución de la concentración de PO_4^{3-} en el efluente de las columnas.

No debe olvidarse que tras la circulación del agua depurada por la barrera, y antes de finalizar su regeneración, el agua discurriría por el suelo y la zona no saturada, interaccionando con estos, con lo que se podría reducir aun más la concentración de compuestos de nitrógeno y de fósforo.

3. SATURACIÓN DE LOS MATERIALES REACTIVOS

En el diseño de un filtro o de un lecho permeable reactivo es necesario conocer la capacidad de sorción de contaminantes de los materiales a emplear con el fin de dimensionar adecuadamente estos sistemas de regeneración (p.e. Gavaskar, 1999; Metcalf y Eddy, 2003). Si bien el objetivo de la Tesis no era diseñar un lecho permeable reactivo, se considera relevante hacer algunas indicaciones a este respecto.

Los resultados obtenidos en los Capítulos IV, V y VI, indican que los contaminantes que pueden dar lugar a una rápida saturación de los materiales reactivos son PO_4^{3-} , NH_4^+ y COD. Desde el punto de vista de la viabilidad del sistema y de la saturación de los materiales, los PPCPs no se consideran una “amenaza” significativa, ya que como se ha podido comprobar en el Capítulo VI

en muchas ocasiones no se ha alcanzado la saturación de los materiales. Asimismo, no ha sido posible ajustar el modelo de Langmuir a los resultados experimentales, por lo que no se ha podido calcular la capacidad máxima de sorción (b) del carbón activo, la clinoptilolita y la palygorskita en lo que a los PPCPs se refiere. También debe tenerse en cuenta que las concentraciones de los contaminantes inorgánicos y del COD en las aguas depuradas se sitúa en el orden de mg/L (Metcalf y Eddy, 2003) frente a los $\mu\text{g/L}$ o incluso ng/L en los que suelen aparecer los microcontaminantes orgánicos en los efluente de las depuradoras (Santos *et al.*, 2009; Huerta-Fontela *et al.*, 2011).

Por todo ello, sólo se van a exponer los datos relativos a los contaminantes inorgánicos y el COD. Para la realización de los cálculos se han empleado las dimensiones y las cantidades de materiales depositados en el lecho permeable reactivo piloto emplazado en la Planta Experimental de Carrión de los Céspedes (Sevilla). En la Tabla 7. 3 se muestran los datos más relevantes para los cálculos realizados.

Tabla 7. 3. Volúmenes de material y altura de las capas del lecho permeable reactivo piloto de la Planta Experimental de Carrión de los Céspedes.

	Masa de material (kg)	Altura de la capa (m)
Carbón activo	3.000	0,30
Clinoptilolita	4.400	0,30
Palygorskita	2.000	0,20

Dada la no saturación de los materiales en las diferentes columnas, y en consecuencia la imposibilidad de calcular la cantidad de contaminante retenido por kilogramo de material reactivo bajo condiciones de equilibrio dinámico, los cálculos recogidos en la Tabla 7. 4 se han realizado empleado los datos obtenidos con el modelo de Langmuir en los ensayos *batch* del *Capítulo IV*, recopilados en la Tabla 7. 1.

Tabla 7. 4. Volúmenes de agua depurada que deberían infiltrarse por las diferentes capas para lograr la saturación de los materiales reactivos.

	PO₄³⁻ (m³)	NH₄⁺ (m³)	COD (m³)
Carbón activo	1.461,80	775,63	511,11
Clinoptilolita	2.711,71	3.484,7	-
Palygorskita	1.334,47	517,09	-

A la vista de los resultados obtenidos, y siempre tratándolos con mucha cautela debido a las carencias de los datos utilizados en el cálculo, para la capa de carbón activo la substancia saturante sería el carbono orgánico disuelto, para la de clinoptilolita serían PO_4^{3-} y para la palygorskita sería el NH_4^+ .

Debe tenerse en cuenta que estos datos corresponden únicamente al paso de sorción, es decir, no considera la desorción que podría producirse en periodos lluviosos. Asimismo, debe indicarse que aquí no se contemplan los fenómenos de biodegradación y/o biotransformación, que sin ninguna duda tendrán lugar en una situación real. En cualquier caso, se ha considerado interesante indicar un volumen de aguas de carácter orientativo.

4. BIBLIOGRAFÍA

- Alfarra, A., Frackowiak, E., Béguin, F. (2004) The HSAB concept as a means to interpret the adsorption of metal ions onto activated carbons. *Appl. Surf. Sci.* **228**(1-4), 84–92.
- B.O.E. (1986) Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el reglamento del Dominio Público Hidráulico que desarrolla los títulos preliminar, I, IV, V, VI, VII de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. Boletín Oficial del Estado (BOE). 15500-15537.
- B.O.E. (2007) Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. Boletín Oficial del Estado (BOE). 50639-50661.
- Bäuerlein, P. S., Laak, T. L. Ter, Hofman-Caris, R. C. H. M., Voogt, P. de, Droge, S. T. J. (2012) Removal of charged micropollutants from water by ion-exchange polymers -- effects of competing electrolytes. *Water Res.* **46**(16), 5009–18.
- Behera, S. K., Oh, S. Y., Park, H. S. (2012) Sorptive removal of ibuprofen from water using selected soil minerals and activated carbon. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **9**(1), 85–94.
- Bernal, M. P., Lopez-Real, J. M. (1993) Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials. *Bioresour. Technol.* **43**(1), 27–33.
- Bjelopavlic, M., Newcombe, G., Hayes, R. (1999) Adsorption of NOM onto Activated Carbon: Effect of Surface Charge, Ionic Strength, and Pore Volume Distribution. *J. Colloid Interface Sci.* **210**(2), 271–280.
- Dąbrowska, D., Kot-Wasik, A., Namieśnik, J. (2004) The importance of degradation in the fate of selected organic compounds in the environment. Part I. General considerations. *Polish J. Environ. Stud.* **13**(6), 607–616.
- Delle Site, A. (2001) Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* American Institute of physics **30**(1), 187–439.
- de Ridder, D. J., Verliefde, A. R. D., Heijman, S. G. J., Verberk, J. Q. J. C., Rietveld, L. C., Aa, L. T. J. van der, Amy, G. L., Dijk, J. C. V. (2011) Influence of natural organic matter on equilibrium adsorption of neutral and charged pharmaceuticals onto activated carbon. *Water Sci. Technol.* **63**, 416–423.
- Droge, S., Goss, K. U. (2012) Effect of Sodium and Calcium Cations on the Ion-Exchange Affinity of Organic Cations for Soil Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* American Chemical Society **46**(11), 5894–5901.
- Durán-Álvarez, J. C., Prado-Pano, B., Jiménez-Cisneros, B. (2012) Sorption and desorption of carbamazepine, naproxen and triclosan in a soil irrigated with raw wastewater: Estimation of the sorption parameters by considering the initial mass of the compounds in the soil. *Chemosphere* **88**(1), 84–90.
- Ebie, K., Li, F., Azuma, Y., Yuasa, A., Hagishita, T. (2001) Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water. *Water Res.* **35**(1), 167–179.
- Gao, J., Pedersen, J. A. (2005) Adsorption of Sulfonamide Antimicrobial Agents to Clay Minerals. *Environ. Sci. Technol.* **39**(24), 9509–9516.
- Gavaskar, A. R. (1999) Design and construction techniques for permeable reactive barriers. *J. Hazard. Mater.* **68**(1–2), 41–71.
- Halim, A. A., Aziz, H. A., Johari, M. A. M., Ariffin, K. S. (2010) Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment. *Desalination* **262**, 31–35.
- Hamdi, N., Srasra, E. (2012) Removal of phosphate ions from aqueous solution using Tunisian clays minerals and synthetic zeolite. *J. Environ. Sci.* **24**(4), 617–623.
- Huang, H., Xiao, X., Yan, B., Yang, L. (2010) Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. *J. Hazard. Mater.* **175**(1-3), 247–52.
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., Ventura, F. (2011) Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Res.* **45**(3), 1432–1442.
- Hutchison, J. M., Seaman, J. C., Aburime, S. A., Radcliffe, D. E. (2003) Chromate Transport and Retention in Variably Saturated Soil Columns. *Vadose Zo. J.* **2**, 702–714.

- Karnjanapiboonwong, A., Morse, A., Maul, J., Anderson, T. (2010) Sorption of estrogens, triclosan, and caffeine in a sandy loam and a silt loam soil. *J. Soils Sediments*. Springer-Verlag **10**(7), 1300–1307.
- Krishnan, K. A., Haridas, A. (2008) Removal of phosphate from aqueous solutions and sewage using natural and surface modified coir pith. *J. Hazard. Mater.* **152**(2), 527–35.
- Kumar, P., Sudha, S., Chand, S., Srivastava, V. (2010) Phosphate Removal from Aqueous Solution Using Coir-Pith Activated Carbon. *Sep. Sci. Technol.* Taylor & Francis **45**(10), 1463–1470.
- Li, F., Yuasa, A., Ebie, K., Azuma, Y. (2003) Microcolumn test and model analysis of activated carbon adsorption of dissolved organic matter after pre-coagulation: effects of pH and pore size distribution. *J. Colloid Interface Sci.* **262**(2), 331–341.
- Liu, J., Wan, L., Zhang, L., Zhou, Q. (2011) Effect of pH, ionic strength, and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber. *J. Colloid Interface Sci.* **364**(2), 490–6.
- Maeng, S. K., Sharma, S. K., Abel, C. D. T., Magic-Knezev, A., Amy, G. L. (2011) Role of biodegradation in the removal of pharmaceutically active compounds with different bulk organic matter characteristics through managed aquifer recharge: batch and column studies. *Water Res.* **45**(16), 4722–36.
- Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. (2006) *Activated Carbon*. Elsevier Science, Technology. 536 p.
- Martínez-Hernández, V., Meffe, R., Herrera, S., Arranz, E., Bustamante, I. de. (2014) Sorption/desorption of non-hydrophobic and ionisable pharmaceutical and personal care products from reclaimed water onto/from a natural sediment. *Sci. Total Environ.* **472**(0), 273–281.
- Metcalf, Eddy. (2003) *Wastewater engineering: treatment and reuse*. New York, United States of America: McGraw Hill, 4th ed. 1819 p.
- Moreno-Castilla, C. (2004) Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon N. Y.* **42**(1), 83–94.
- Newcombe, G., Drikas, M. (1997) Adsorption of NOM onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon N. Y.* **35**(9), 1239–1250.
- Niedbala, A., Schaffer, M., Licha, T., Nödler, K., Börnick, H., Ruppert, H., Worch, E. (2013) Influence of competing inorganic cations on the ion exchange equilibrium of the monovalent organic cation metoprolol on natural sediment. *Chemosphere* **90**(6), 1945–51.
- Onesios, K. M., Bouwer, E. J. (2012) Biological removal of pharmaceuticals and personal care products during laboratory soil aquifer treatment simulation with different primary substrate concentrations. *Water Res.* Elsevier Ltd **46**(7), 2365–2375.
- Pelekani, C., Snoeyink, V. . (1999) Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. *Water Res.* **33**(5), 1209–1219.
- Radovic, L. R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. (2001) Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In: *Chemistry and Physics of Carbon* , Ed.Radovic. New York (EE.UU): Taylor & Francis, volumen 27., 227–406.
- Rivera-Jiménez, S., Lehner, M. M., Cabrera-Lafaurie, W. A., Hernández-Maldonado, A. J. (2011) Removal of Naproxen, Salicylic Acid, Clofibrac Acid, and Carbamazepine by Water Phase Adsorption onto Inorganic–Organic-Intercalated Bentonites Modified with Transition Metal Cations. *Environ. Eng. Sci.* **28**(3), 171–182.
- Rossner, A., Snyder, S. A., Knappe, D. R. U. (2009) Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Res.* **43**(15), 3787–3796.
- Rožić, M., Cerjan-Stefanović, Š., Kurajica, S., Vančina, V., Hodžić, E. (2000) Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Water Res.* **34**(14), 3675–3681.
- Salgot, M., Huertas, E., Weber, S., Dott, W., Hollender, J. (2006) Wastewater reuse and risk: definition of key objectives. *Desalination* **187**(1-3), 29–40.
- Santos, J. . L., Aparicio, I., Callejón, M., Alonso, E. (2009) Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). *J. Hazard. Mater.* **164**(2–3), 1509–1516.
- Schaffer, M., Börnick, H., Nödler, K., Licha, T., Worch, E. (2012) Role of cation exchange processes on the sorption influenced transport of cationic β -blockers in aquifer sediments. *Water Res.* **46**(17), 5472–82.
- Sharifnia, S., Khadivi, M. A., Shojaeimehr, T., Shavisi, Y. (2012) Characterization, isotherm and kinetic studies for ammonium ion adsorption by light expanded clay aggregate (LECA). *J. Saudi Chem. Soc.*

- Shi, Z. L., Liu, F. M., Yao, S. H. (2011) Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe(III) oxide. *New Carbon Mater.* **26**(4), 299–306.
- Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F. S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E. C., Yoon, Y. (2007) Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* **202**(1-3), 156–181.
- Spósito, G. (2008) *The chemistry of soils*. New York, USA: Oxford University Press, 2nd ed.
- Srinivasan, P., Sarmah, A. K. (2014) Assessing the sorption and leaching behaviour of three sulfonamides in pasture soils through batch and column studies. *Sci. Total Environ.* **493**, 535–543.
- Stein, K., Ramil, M., Fink, G., Sander, M., Ternes, T. A. (2008) Analysis and Sorption of Psychoactive Drugs onto Sediment. *Environ. Sci. Technol.* **42**(17), 6415–6423.
- Ternes, T. A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., Zulei-Seibert, N. (2002) Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.* **36**(17), 3855–3863.
- Tian, S., Jiang, P., Ning, P., Su, Y. (2009) Enhanced adsorption removal of phosphate from water by mixed lanthanum/aluminum pillared montmorillonite. *Chem. Eng. J.* **151**(1-3), 141–148.
- Toze, S. (2006) Water reuse and health risks - Real vs. perceived. *Desalination* **187**(1-3), 41–51.
- van der Meer, J. R., Bosma, T. N. P., Bruin, W. P. de, Harms, H., Holliger, C., Rijnaarts, H. H. M., Tros, M. E., Schraa, G., Zehnder, A. J. B. (1992) Versatility of soil column experiments to study biodegradation of halogenated compounds under environmental conditions. *Biodegradation*. Kluwer Academic Publishers **3**(2-3), 265–284.
- von Oepen, B., Kördel, W., Klein, W. (1991) Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106. *Chemosphere* **22**(3-4), 285–304.
- Yan, L., Xu, Y., Yu, H., Xin, X., Wei, Q., Du, B. (2010) Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites. *J. Hazard. Mater.* **179**(1-3), 244–50.
- Ye, H., Chen, F., Sheng, Y., Sheng, G., Fu, J. (2006) Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites. *Sep. Purif. Technol.* **50**(3), 283–290.
- Zamparas, M., Drosos, M., Georgiou, Y., Deligiannakis, Y., Zacharias, I. (2013) A novel bentonite-humic acid composite material Bephos™ for removal of phosphate and ammonium from eutrophic waters. *Chem. Eng. J.* **225**, 43–51.
- Zhang, W., Ding, Y., Boyd, S. A., Teppen, B. J., Li, H. (2010) Sorption and desorption of carbamazepine from water by smectite clays. *Chemosphere* **81**(7), 954–960.
- Zhu, K., Fu, H., Zhang, J., Lv, X., Tang, J., Xu, X. (2012) Studies on removal of NH₄⁺-N from aqueous solution by using the activated carbons derived from rice husk. *Biomass and Bioenergy* **43**, 18–25.
- Zhu, M. X., Ding, K. Y., Xu, S. H., Jiang, X. (2009) Adsorption of phosphate on hydroxyaluminum- and hydroxyiron-montmorillonite complexes. *J. Hazard. Mater.* **165**(1–3), 645–651.

Capítulo VIII

Conclusiones

1. CONCLUSIONES

El objetivo general de esta *Tesis* ha sido estudiar la capacidad sorbiva de tres materiales reactivos (carbón activo, clinoptilolita y palygorskita) para su aplicación en lechos permeables en la regeneración de aguas depuradas en actividades de recarga artificial. El trabajo presentado apoya la utilización de estos materiales como una buena alternativa en la regeneración de aguas depuradas debido a su gran capacidad de sorción de diferentes tipos de contaminantes. Sin embargo, hay algunos aspectos no contemplados en este trabajo que deberían ser estudiados en detalle, como por ejemplo, las implicaciones derivadas del establecimiento de poblaciones microbianas en el lecho permeable reactivo o el estudio a escala piloto de dicho lecho, para probar esta tecnología en un escenario real, fuera de la escala de laboratorio.

Las consideraciones finales del conjunto de los trabajos llevados a cabo se presentan como respuesta a las cuestiones planteadas en el apartado de Objetivos del *Capítulo 1*. Estas respuestas son seguidas por una serie de recomendaciones para los trabajos futuros.

✓ ***¿Qué características poseen el carbón activo, la zeolita (clinoptilolita) y la palygorskita, que resulten determinantes de los procesos de sorción?***

Se han analizado un gran número de propiedades físico-químicas, composicionales y morfológicas de los tres materiales, pero las características determinantes de los procesos de sorción están limitadas a un pequeño número.

En la sorción de contaminantes por parte del carbón activo ha sido determinante su carácter anfótero y la presencia de diferentes unidades superficiales funcionales (p.e. hidróxidos, carboxilos, lactonas, fenoles y éteres). Ambas características determinan la gran versatilidad del carbón activo para retener contaminantes. Por su parte, tanto en la clinoptilolita como en la palygorskita, los principales grupos funcionales responsables de la sorción son los (oxi-) hidróxidos de Fe, Al y Si y las posiciones de intercambio catiónico.

Además existe un grupo de parámetros cuyo valor condiciona el grado de sorción de contaminantes tanto en el carbón activo, como en la clinoptilolita y en la palygorskita. Estos son: i) contenido en materia orgánica, especialmente relevante por su papel en la sorción de COD y de PPCPs neutros; ii) el área BET y el volumen de microporos, ya que a mayor valor de ambos parámetros, mayor cantidad de superficie reactiva y por lo tanto, mayor potencial de sorción de contaminantes; iii) el pH_{pzc} ya que condiciona, en gran medida, las interacciones electrostáticas establecidas entre los adsorbatos y los contaminantes.

En este trabajo no se ha realizado un estudio pormenorizado de la distribución del tamaño de poros, aspecto que habría sido muy interesante para interpretar la sorción de algunos PPCPs (p.e. del sulfametoxazol) en la clinoptilolita y la palygorskita.

✓ **¿Qué contaminantes adsorbe cada uno de los materiales reactivos estudiados?**

Es necesario hacer una diferenciación entre los contaminantes “convencionales o tradicionales” y los microcontaminantes orgánicos. En relación a los primeros, los ensayos estáticos de sorción tipo *batch* han puesto de manifiesto que tanto el carbón activo, como la clinoptilolita y la palygorskita retienen PO_4^{3-} , NH_4^+ y COD. La palygorskita ha resultado ser el material más eficaz en la sorción del PO_4^{3-} , mientras que la clinoptilolita ha destacado por su mayor potencial de sorción de NH_4^+ y COD.

En cuanto al carbón activo, hay que resaltar su gran afinidad por todos los microcontaminantes orgánicos estudiados. Destaca el hecho de que la concentración de todos los PPCPs analizados se encontraba por debajo del límite de detección del equipo una vez finalizados los ensayos de sorción. No se ha podido establecer una secuencia de afinidad del carbón activo por los PPCPs debido a su gran potencial de sorción.

En relación a la sorción de PPCPs por parte de la clinoptilolita y la palygorskita, debe señalarse el comportamiento diferencial mostrado por los materiales en función del estado de ionización de las moléculas orgánicas. Tanto para el caso de la clinoptilolita como de la palygorskita, destaca la elevada sorción de atenolol y codeína, ambos compuestos ionizados positivamente. La clinoptilolita también presenta una elevada capacidad de sorción de sulfametoxazol (ionizado negativamente), acetaminofén y cafeína (microcontaminantes orgánicos neutros), cuyos resultados son comparables a los obtenidos por los PPCPs catiónicos. Por el contrario la sorción del resto de compuestos neutros (4-FAA, 4-AAA, cotinina y carbamazepina) y de los microcontaminantes ionizados negativamente (naproxeno y ketoprofeno) se encuentra muy limitada. Este comportamiento de baja capacidad de sorción de compuestos aniónicos es una característica compartida por la palygorskita. En cuanto a la sorción de compuestos neutros por parte de la palygorskita, sólo merece ser resaltado el caso de la cafeína, por presentar muy buenos resultados en lo que a la sorción se refiere.

-
- ✓ ***¿Qué tipología de cinética de sorción caracteriza la retención de los contaminantes en el carbón activo, la zeolita y la palygorskita? ¿Cuál es la etapa limitante de la cinética?***

Los ensayos cinéticos tan sólo se han aplicado a los contaminantes inorgánicos y al carbono orgánico disuelto. La sorción de estos contaminantes en los tres materiales reactivos estudiados responde a un modelo de pseudo-segundo orden, el cual indica la importancia de los procesos de quimisorción frente a la fisorción. Se ha comprobado que en la mayoría de los casos el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio es inferior a 4 h.

Con el fin de identificar la etapa limitante del proceso global de sorción, entendido como transporte de masa externo, difusión laminar, difusión intrapartícula y sorción propiamente dicha, se han aplicado los modelos de Weber- Morris y de Boyd. Generalmente en medios bien agitados la etapa limitante es la difusión intrapartícula, pero en contra de lo que cabría esperar, se ha comprobado que en todos los casos el paso limitante del proceso global de sorción es la difusión laminar. Un tamaño de partícula inadecuado de los materiales reactivos parece ser el determinante de esta situación.

- ✓ ***Los contaminantes retenidos, ¿podrían ser desorbidos y liberados al medio tras un episodio lluvioso?***

En el lecho permeable reactivo se producirá un equilibrio entre el agua depurada que fluya a su través y los materiales reactivos que lo compongan. Pero si se interrumpe el funcionamiento de la barrera y hay episodios lluviosos, ese equilibrio se verá alterado, pudiendo producirse la desorción de alguno de los contaminantes previamente retenidos. En el caso del lecho de carbón activo parece poco probable que se vaya a producir la desorción de los contaminantes orgánicos o inorgánicos retenidos en él, ya que todos ellos presentan un comportamiento histerítico e irreversible, con porcentajes de desorción muy limitados y por tanto, con muy buenos resultados de retención de contaminantes.

Tampoco cabría esperar una desorción significativa de PO_4^{3-} en los lechos de clinoptilolita y palygorskita, ni de COD y NH_4^+ en el caso de la clinoptilolita. En cualquier caso, en la desorción de este último contaminante parece desempeñar un papel clave la composición del agua de lluvia, especialmente la distribución y concentración de los cationes, pudiendo llegar a invertirse la situación de desorción observada.

Resultaría también muy variado el efecto de un fenómeno lluvioso en lo que a la desorción de los microcontaminantes orgánicos se refiere. Todos los PPCPs de carácter catiónico (atenolol y codeína), aniónico (naproxeno, sulfametoxazol y ketoprofeno) y dos de los microcontaminantes orgánicos neutros (acetaminofén y cafeína) presentan un comportamiento histerético e irreversible, independientemente del grado de afinidad por la clinoptilolita y la palygorskita. Sin embargo, si se espera una liberación de varios de los PPCPs neutros (carbamazepina, cotinina, 4-AAA y 4-FAA) por presentar porcentajes de desorción más elevados.

✓ ***¿Qué tipo de interacciones son las responsables de la sorción de los contaminantes estudiados?***

Para dar una respuesta concluyente a esta cuestión sería necesario el desarrollo de estudios termodinámicos y/o de FTIR. No obstante, a partir de los ensayos de sorción y desorción, así como de los mecanismos recogidos en la bibliografía se puede inferir la ocurrencia de algunos mecanismos.

La respuesta a esta cuestión para el carbón activo es relativamente sencilla: la sorción tanto de los contaminantes inorgánicos (NH_4^+ y PO_4^{3-}) como del COD y de los microcontaminantes orgánicos está fundamentalmente controlada por las interacciones $\pi - \pi$ y por las interacciones ácido-base. Dada la irreversibilidad del proceso de sorción de PPCPs en el carbón activo, parece existir un predominio de las interacciones ácido-base por involucrar un enlace covalente, cuya energía es mucho mayor a la presentada por las interacciones de apilamiento. No obstante no se ha podido dar una respuesta concluyente a esta cuestión, ya que de acuerdo a la bibliografía los procesos involucrados en la sorción de contaminantes orgánicos en el carbón activo aún no están claros.

Mucho más compleja es la sorción de contaminantes por parte de los dos materiales aluminosilicatados, al verse implicado un número mucho más amplio de interacciones. La sorción de PO_4^{3-} se produce, fundamentalmente, por intercambio de ligandos (complejación superficial) y en el caso de la palygorskita también por interacciones de carácter electrostático. El intercambio de ligandos explicaría la irreversibilidad observada en el proceso de sorción. En cuanto al NH_4^+ , el intercambio catiónico parece ser el responsable de su sorción en la clinoptilolita y la palygorskita.

En la sorción de microcontaminantes orgánicos ionizados positivamente, como el atenolol y la codeína, en la clinoptilolita y la palygorskita parecen intervenir procesos de intercambio catiónico, aceptor-donador de electrones, y en el caso de la clinoptilolita, también intervienen las

interacciones electrostáticas. En la retención del sulfametoxazol, único microcontaminante de carácter aniónico con una retención significativa, parece estar involucrada la formación de complejos de esfera externa a través de puentes catiónicos, de hidrógeno y de agua. Dada la irreversibilidad de la sorción de este compuesto, es probable que también haya interacciones del tipo intercambio de ligandos con los oxi-hidróxidos de Fe, Al y Mn.

En relación a la sorción de microcontaminantes neutros, tan sólo se han obtenido buenas retenciones para la cafeína y el acetaminofén, en cuya sorción deben estar involucradas interacciones de carácter específico (intercambio de ligandos, puentes catiónicos y puentes de agua) dada la alta irreversibilidad del proceso.

✓ ***En el caso de la sorción de los microcontaminantes orgánicos, ¿influye únicamente la cantidad de materia orgánica presente o puede haber otro tipo de superficies involucradas en el proceso?***

Para aclarar esta cuestión es fundamental considerar que los microcontaminantes orgánicos no siempre aparecen en las aguas depuradas en su forma neutra, sino que en función del pH de las aguas y el pK_a del contaminante en cuestión, éste puede encontrarse en forma iónica, y como tal, participar en reacciones de diferente índole con diversas fases sólidas o grupos funcionales.

De acuerdo a la descomposición realizada del coeficiente K_d para considerar la sorción sobre la materia orgánica y sobre las superficies minerales, los grupos funcionales inorgánicos en la clinoptilolita y en la palygorskita desempeñan un papel fundamental en la retención de todos los PPCPs. El predominio de la sorción sobre las superficies minerales se da en la mayoría de los compuestos estudiados, independientemente del tipo de ionización que sufran. El único compuesto que no responde a esta tendencia es la carbamazepina (compuesto neutro), la cual destaca por su sorción en la materia orgánica, probablemente relacionado con su mayor hidrofobicidad.

Es por ello que para un correcto análisis del comportamiento de los microcontaminantes orgánicos es imprescindible considerar no sólo el contenido en materia orgánica de la fase sólida estudiada, sino también las propiedades físico-químicas del contaminante (fundamentalmente el pK_a) y el pH de la fase líquida en la que se encuentran presentes los contaminantes.

En el carbón activo no ha podido establecerse esta diferenciación debido a su gran potencial de retención de PPCPs, el cual ha impedido el ajuste de los datos experimentales a los diferentes modelos aplicados. En todo caso, en este material no parece tener sentido la diferenciación entre sorción en materia orgánica y en superficies minerales, ya que lo realmente determinantes es su

elevada porosidad y su estructura formada a base de anillos aromáticos, capaces de formar enlaces π con los anillos aromáticos presentes en todos los PPCPs.

✓ **¿Los contaminantes muestran el mismo comportamiento en condiciones de equilibrio estático que en condiciones de equilibrio dinámico?**

En líneas generales, los contaminantes eliminados en los ensayos tipo *batch* también han sido eliminados en los ensayos en columna, pero se han observado diferentes comportamientos en lo que a la reversibilidad del proceso se refiere. Así, la sorción de PO_4^{3-} en la palygorskita y la sorción de NH_4^+ en el carbón activo han pasado de ser irreversibles en los ensayos *batch*, a reversibles en los ensayos en columna.

También se han observado ligeras divergencias entre los coeficientes K_d obtenidos con ambos tipos de ensayos, siendo los coeficientes de los experimentos en columna ligeramente inferiores a los de los ensayos *batch*. A esta cuestión contribuyen fundamentalmente tres aspectos:

- La no inclusión de la sorción irreversible en el cálculo derivado de la modelización con CXTFIT
- La relación material reactivo:ADS, diferente en cada caso
- Las condiciones de equilibrio y velocidad del agua son muy dispares

Finalmente, el establecimiento de colonias microbianas en las columnas ha condicionado fuertemente el comportamiento de los contaminantes, especialmente del NH_4^+ y del COD.

✓ **¿Resulta útil, eficaz e interesante instalar un lecho permeable reactivo compuesto por niveles alternos de carbón activo, zeolita (clinoptilolita) y palygorskita?**

La respuesta a esta pregunta es compleja, y puede ser abordada desde diferentes puntos de vista. Atendiendo a los resultados de los ensayos en columna de N_T , NO_3^- y los PO_4^{3-} , y teniendo en cuenta las restricciones de calidad impuestas por el R.D. 1620/2007, parece necesario instalar un lecho permeable que cuente con varios materiales reactivos que regenerarán paulatinamente el agua depurada.

En el caso de un lecho permeable compuesto, un aspecto mejorable es la elección de los materiales. Se ha observado que la clinoptilolita y la palygorskita presentan un comportamiento muy parecido: buena sorción de PO_4^{3-} , NH_4^+ , COD y microcontaminantes orgánicos ionizados positivamente, y una mala eliminación de los PPCPs ionizados negativamente y de la mayoría de los de carácter neutro. Por ello, desde el punto de vista de alcanzar la máxima versatilidad en la

eliminación de contaminantes presentes en las aguas residuales depuradas, no parece adecuado instalar una barrera que conste de un nivel de carbón activo, y dos de los materiales silicatados estudiados. Para lograr una mayor diversidad sortiva, posiblemente una de las opciones más interesantes sea intercalar en el lecho alguna capa de un material cuyas propiedades reactivas difieran notablemente de las presentadas por el carbón activo y uno de los dos materiales silicatados. Este podría ser el caso del Fe^0 o la turba.

✓ ***¿Qué contaminantes suponen la mayor amenaza para la vida útil del lecho permeable reactivo? ¿Y para la calidad de las aguas subterráneas?***

Desde el punto de vista de la vida útil del lecho permeable reactivo, y en términos de saturación de su capacidad sortiva, la principal amenaza la constituyen los compuestos de nitrógeno, PO_4^{3-} y el COD. Concretamente, el principal problema para la durabilidad del carbón activo como material sorbente está conformado por la presencia de COD, para la clinoptilolita la principal amenaza sería PO_4^{3-} y para el nivel de la palygorskita sería el NH_4^+ .

Para una correcta evaluación de la susceptibilidad del acuífero a ser contaminado en las actividades de recarga artificial con aguas regeneradas, sería necesario realizar un modelo de transporte reactivo de contaminantes que integrara tanto el transporte en el lecho permeable como en la zona no saturada. Resaltada la importancia de este estudio, que incluiría una modelización hidrogeoquímica, de la presente *Tesis* se pueden obtener algunas indicaciones.

La presencia de microcontaminantes orgánicos en las aguas depuradas no debería suponer una amenaza real para la contaminación de las aguas subterráneas dada su baja concentración en las aguas depuradas (orden de $\mu\text{g/L}$). Además, el carbón activo es capaz de retener todos los contaminantes analizados. En el supuesto caso de una saturación temprana del carbón activo, la principal amenaza estaría relacionada con los microcontaminantes aniónicos (ketoprofeno y naproxeno) y con algunos de los contaminantes neutros (carbamazepina, cotinina, 4-AAA y 4-FAA) dada su baja afinidad por la clinoptilolita y la palygorskita.

2. RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS

✓ ***Estudio de la movilidad de contaminantes en el suelo y la zona no saturada***

Como se ha indicado en el *Capítulo 1* en las actividades de recarga de acuíferos con aguas depuradas mediante su infiltración a través de un lecho permeable reactivo, no sólo son importantes los materiales reactivos que componen el lecho, sino que tanto el suelo como la zona no saturada desempeñan un papel esencial en la regeneración de dichas aguas. Por ello, sería

fundamental analizar la capacidad de sorción y biodegradación de contaminantes de estos dos compartimentos, y así disponer de una visión más global y real del proceso de regeneración.

✓ **Ensayos de sorción en columna de PPCPs**

Dada la diferencia de comportamiento observada entre los ensayos en condiciones estáticas frente a los llevados a cabo en condiciones de equilibrio dinámico de los compuestos inorgánicos y el COD, sería recomendable llevar a cabo ensayos de sorción en columna para estudiar el comportamiento de los microcontaminantes orgánicos.

Además se ha podido deducir el establecimiento de poblaciones microbianas en el interior de las columnas. Esta fauna microbiana desempeña un papel fundamental en la biodegradación y/o biotransformación de PPCPs, mejorando en algunas ocasiones los porcentajes de eliminación, y en otros, dando lugar a productos de transformación mucho más peligrosos que los compuestos iniciales. Tampoco debe ser descartado el papel desempeñado por los biofilms como medios para sorción de contaminantes.

Tanto los ensayos de sorción en columna de los PPCPs, como los ensayos con contaminantes inorgánicos, desarrollados en esta *Tesis* deberían ser completados con un trabajo de modelización hidrogeoquímica del transporte reactivo.

✓ **Estudio escala piloto**

Para completar el presente trabajo, sería necesario estudiar el lecho permeable reactivo en la zona de instalación (Planta Experimental de Carrión de los Céspedes, Sevilla). Para ello, es imprescindible analizar las muestras de agua recogidas en el piloto. Resultará interesante comparar los datos obtenidos en el campo, con aquellos medidos en el laboratorio.

Por otro lado, el estudio a largo plazo es necesario para conocer bien el comportamiento de los materiales cuando son sometidos a una carga constante de contaminantes. Otro aspecto fundamental y que tendría que ser evaluado a largo plazo, es el crecimiento de poblaciones microbianas, que pueden alargar o acortar la vida útil del lecho permeable reactivo.

✓ **Estudio de las condiciones de operación del lecho permeable reactivo**

En este estudio se han evaluado el comportamiento de los materiales con un flujo y una carga de contaminantes constante. No obstante el volumen y la concentración de contaminantes en las aguas depuradas generadas en una EDAR, sobre todo en una población pequeña, no es constante durante todo el año, por lo que sería interesante someter al lecho a diferentes flujos e incluso a diferentes cargas de contaminantes para analizar su respuesta.

