



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

MÁSTER EN SEGURIDAD INDUSTRIAL Y MEDIO AMBIENTE

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**DISEÑO DEL PROCESO DE TRATAMIENTO DE
EFLUENTES CONTAMINADOS CON ARSÉNICO
MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE ADSORCIÓN,
PRECIPITACIÓN QUÍMICA Y TÉCNICAS DE
MEMBRANAS**

Autor: Marta Evelia Martínez Armero

Director: Dr. José Miguel Arnal Arnal

Diciembre 2013

PRÓLOGO

El presente Trabajo Fin de Máster representa, en primer lugar, la finalización de los estudios del Máster en Seguridad Industrial y Medio Ambiente, impartido en el Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia.

Mediante la realización del mismo, se pretende poner en práctica los conocimientos adquiridos a lo largo del Máster, haciendo uso de distintas técnicas de tratamiento de aguas para llevar a cabo la solución a una determinada problemática.

En este caso, se combinan las técnicas de adsorción, precipitación química y membranas, para el tratamiento de un agua contaminada con arsénico y cierto grado de salinidad, buscando un diseño teórico eficaz a la hora de llevar a cabo este cometido, con el fin de que reúna las condiciones de calidad establecida para el agua potable.

INDICE

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	El tratamiento de aguas.....	1
1.1.1	Aguas residuales.....	1
1.1.2	Aguas potables.....	3
1.1.3	El concepto de calidad en el agua.....	4
1.1.4	Procesos de tratamiento de aguas	7
1.2	Contaminación del agua por metales pesados	9
1.2.1	El arsénico en la contaminación de aguas	9
1.3	Desalación de aguas salobres.....	32
1.3.1	El agua a desalar	35
1.3.2	Procesos de membrana.....	37
1.3.3	Nanofiltración	38
1.3.4	Ósmosis inversa	40
1.3.5	Pretratamientos utilizados en desalación con membranas de NF y OI 42	
1.3.6	Acondicionamiento del agua tratada por membranas de OI y NF	46
1.3.7	Tratamiento del concentrado de la desalación por membranas de OI y NF 47	
2	OBJETIVOS.....	49
3	METODOLOGÍA	51
3.1	Búsqueda bibliográfica acerca de la problemática.....	51
3.2	Búsqueda del estado del arte en tratamientos de eliminación de arsénico y sales en aguas.....	52
3.3	Redacción de los antecedentes y comparativa de tecnologías	53
3.4	Diseño teórico del proceso para las distintas alternativas de tratamiento 53	
3.5	Comparación de resultados de las distintas alternativas.....	54
3.6	Redacción de las conclusiones.....	54

4 ANTECEDENTES.....	55
4.1 Comparativa de técnicas de adsorción	56
4.2 Comparativa de técnicas de coagulación.....	58
4.3 Comparativa de técnicas de membrana	59
4.4 Selección de las mejores opciones.....	60
4.4.1 Oxidación y ajuste del pH.....	61
4.4.2 Adsorción.....	61
4.4.3 Coagulación.....	62
4.4.4 Tecnología de membranas	62
5 SEGURIDAD Y SALUD	63
5.1 Información de las fichas de seguridad	63
5.1.1 Arsénico.....	63
5.1.2 Peróxido de hidrógeno.....	66
5.1.4 Hidróxido de sodio.....	68
5.1.5 Ácido clorhídrico	69
5.2 Gestión de los residuos.....	71
6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	73
6.1 Diseño del tratamiento mediante adsorción/OI.....	74
6.1.1 Valores de salida de contaminantes tras el proceso de adsorción/OI	78
6.1.2 Gestión de los residuos del tratamiento de adsorción/OI.....	79
6.2 Diseño del tratamiento mediante coagulación/OI.....	80
6.2.1 Valores de salida de contaminantes tras el proceso de coagulación/OI	83
6.2.2 Gestión de los residuos del tratamiento de coagulación/OI.....	84
6.3 Diseño del tratamiento mediante OI	84
6.3.1 Valores teóricos de contaminantes tras el proceso de OI.....	87
6.3.2 Gestión de los residuos del tratamiento de OI.....	88
7 CONCLUSIONES	89
8 BIBLIOGRAFÍA.....	91

INDICE DE TABLAS

TABLA 1. NORMATIVA ESPAÑOLA Y EUROPEA EN MATERIA DE CALIDAD DE AGUAS	5
TABLA 2. NIVELES DE CALIDAD PARA LA EVACUACIÓN DE VERTIDOS EN SISTEMAS ACUÁTICOS NATURALES	6
TABLA 3. TIPOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.....	7
TABLA 4. CONCENTRACIONES DE ARSÉNICO EN DISTINTOS PAÍSES	11
TABLA 5. ESTADOS DE OXIDACIÓN DEL ARSÉNICO.....	14
TABLA 6. EFECTOS DEL ARSÉNICO EN EL CUERPO HUMANO (MANDAL AND SUZUKI, ARSENIC ROUND THE WORLD: A REVIEW 2002)	18
TABLA 7. COMPARACIÓN DE AGENTES OXIDANTES	21
TABLA 8. PRESIÓN APLICADA Y FLUJO RESULTANTE EN LOS PROCESOS DE MEMBRANA (MARTÍNEZ ARMERO 2010).....	28
TABLA 10. VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LAS DISTINTAS TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN DE AGUAS	34
TABLA 11. TIPO DE AGUA EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO TOTAL EN SALES DISUELTAS	35
TABLA 12. CARACTERÍSTICAS DE LA NF	39
TABLA 13. CARACTERÍSTICAS DE LA OI.....	41
TABLA 14. COMPARATIVA TÉCNICAS DE ADSORCIÓN.....	56
TABLA 15. COMPARATIVA TÉCNICAS DE COAGULACIÓN	58
TABLA 16. COMPARATIVA TÉCNICAS DE MEMBRANA	59
TABLA 17. ANALÍTICA DE AGUA SALOBRE TIPO CONTAMINADA CON ARSÉNICO	73
TABLA 18. VALORES TEÓRICOS DE CONTAMINANTES DEL TRATAMIENTO DE ADSORCIÓN/OI	78
TABLA 19. VALORES LÍMITE DE CONTAMINANTES PARA EL TRATAMIENTO DE ADSORCIÓN/OI... ..	79
TABLA 20. VALORES TEÓRICOS DE CONTAMINANTES DEL TRATAMIENTO COAGULACIÓN/OI	83
TABLA 21. VALORES LÍMITE DE CONTAMINANTES PARA EL TRATAMIENTO DE COAGULACIÓN/OI	83
TABLA 22. VALORES TEÓRICOS DE CONTAMINANTES DEL TRATAMIENTO DE OI	87
TABLA 23. VALORES LÍMITE DE CONTAMINANTES PARA EL TRATAMIENTO DE OI.....	87

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. DESPROTONACIÓN DEL As(III)	15
FIGURA 2. DESPROTONACIÓN DEL As(V).....	15
FIGURA 3. DIAGRAMA DE POURBAIX DEL ARSÉNICO A 298K Y 1ATM	16
FIGURA 4. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE ADSORCIÓN	22
FIGURA 5. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE COAGULACIÓN.....	26
FIGURA 6. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE MEMBRANAS	29
FIGURA 7. COMPARATIVA DE LAS TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN EN FUNCIÓN DEL TDS DEL AGUA	33
FIGURA 8. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PRETRATAMIENTO CONVENCIONAL DE NF/OI	43
FIGURA 9. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PRETRATAMIENTO CON MEMBRANAS PARA NF/OI	45
FIGURA 10. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE ADSORCIÓN/OI	76
FIGURA 11. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE ADSORCIÓN/OI CON BALANCES	77
FIGURA 12. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE COAGULACIÓN/OI.....	81
FIGURA 13. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE COAGULACIÓN/OI CON BALANCES.....	82
FIGURA 14. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE OI	85
FIGURA 15. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE OI CON BALANCES	86

ACRÓNIMOS

Acrónimos	
ΔP	Gradiente de presión
$\Delta \pi$	Gradiente de presión osmótica
AA	Alumina activa
As(III)	Arsenitos
As(V)	Arseniato
BW	Agua salobre
BWNF	Nanofiltración de agua salobre
BWRO	Ósmosis inversa de agua salobre
C_0	Concentración inicial
CE	Conductividad eléctrica
C_F	Concentración final
COT	Carbono Orgánico Total
DBPs	Subproductos de desinfección
DMA	Ácido dimetilarsónico
Eh	Potencial redox
GFH	Hidróxido de hierro granular
HFO	Óxidos férricos hidratados
J	Flujo a través de la membrana ($L/h \cdot m^2$)

MF	Microfiltración
MMA	Ácido monometilarsónico
NF	Nanofiltración
OI	Ósmosis inversa
OMS	Organización Mundial de la Salud
ppb	Partes por billón ($\mu g/L$)
ppm	Partes por millón (mg/L)
R (%)	Rendimiento de eliminación
rpm	Revoluciones por minuto
SW	Agua de mar
SWNF	Nanofiltración de agua de mar
SWRO	Ósmosis inversa de agua de mar
TDS	Sólidos totales disueltos (mg/L)
THMs	Trihalometanos
UF	Ultrafiltración
x	Coordenada perpendicular a la barrera de transporte
ZLD	Descarga cero de líquido
ZVI	Hierro valencia cero

1 INTRODUCCIÓN

1.1 El tratamiento de aguas

1.1.1 Aguas residuales

Puede decirse que solamente a partir de la década de los 60, términos tales como contaminación del aire y del agua, protección del medio ambiente, ecología..., pasaron a ser palabras de uso común.

El tratamiento de aguas residuales consiste en una serie de procesos físicos, químicos y biológicos que tienen como fin eliminar los contaminantes. El objetivo del tratamiento es producir agua limpia (o efluente tratado) o reutilizable en el ambiente y un residuo sólido o fango (también llamado biosólido o lodo) convenientes para su disposición o reutilización. Es muy común llamarlo depuración de aguas residuales para distinguirlo del tratamiento de aguas potables.

Las aguas residuales son generadas por domicilios, instituciones y locales comerciales e industriales. Éstas pueden ser tratadas dentro del sitio en el cual son generadas (por ejemplo: tanques sépticos u otros medios de depuración) o bien pueden ser recogidas y llevadas mediante una red de tuberías, y eventualmente bombas, a una planta de tratamiento municipal. Los esfuerzos para coleccionar y tratar las aguas residuales domésticas de la descarga están típicamente sujetos a regulaciones y estándares locales, estatales y autonómicos (regulaciones y controles). A menudo ciertos contaminantes de origen industrial presentes en las aguas residuales requieren procesos de tratamiento especializado.

La problemática de la contaminación del agua no es técnicamente un problema difícil, aunque el campo es de gran amplitud y de suficiente complejidad como para justificar el que diferentes disciplinas deben conjuntarse para conseguir óptimos resultados con un coste mínimo. Una aproximación sistemática a la reducción de la contaminación de las aguas exige la intervención de metodologías distintas: ciencias aplicadas a la ingeniería (ingeniería sanitaria, de obras públicas, química, así como otros campos de la ingeniería, mecánica, eléctrica, y ciencias básicas como la química, física); ciencias biológicas (biología acuática, microbiología, bacteriología), ciencias de

la tierra (geología, hidrología, oceanografía); y ciencias sociales y económicas (sociología, derecho, ciencias políticas, relaciones públicas, economía, administración) (Ramalho 1996).

En el inicio del tratamiento de aguas residuales, éstas de origen urbano-doméstico cuya composición no variaba significativamente, los métodos de tratamiento estaban relativamente normalizados, siendo muy limitado el número de procesos unitarios y operaciones que integran las líneas de tratamiento. Los métodos de tratamiento tradicionales incluían grandes depósitos de hormigón, donde se llevaba a cabo una sedimentación o aireación, operación de filtros percoladores, cloración, cribado y ocasionalmente algunas otras operaciones. El principal trabajo del técnico se centraba en los problemas constructivos e hidráulicos y naturalmente la ingeniería de obras públicas era un requisito indispensable para el técnico que pretendía hacer un diseño de estas instalaciones.

Esta situación ha cambiado últimamente, como consecuencia de la gran variedad de procesos industriales se han comenzado a producir aguas residuales de muy diverso tipo, lo que requiere tratamientos más complejos que han ido apareciendo sucesivamente. El tratamiento de aguas residuales actualmente lleva consigo tantos procesos de tratamiento y equipos, operaciones unitarias y de proceso que se hizo evidente que, sobre todo, la ingeniería química debería tener una participación prioritaria en la resolución de los problemas de aguas residuales.

Para el tratamiento tanto de las aguas residuales domésticas como industriales hay que empezar a considerar nuevas tecnologías, nuevos procesos y en general nuevas líneas de tratamiento, así como modificación de las antiguas. La imagen actual de una planta de tratamiento no es la de grandes depósitos de hormigón, sino la de una serie de procesos unitarios integrados. Estas operaciones, tanto físicas como químicas en su base deben diseñarse caso por caso para cada problema de aguas residuales. El técnico que deba enfrentarse a este proceso, debe manejar con soltura estas operaciones unitarias y su integración, estando de esta forma cualificado para diseñar las plantas de tratamiento.

1.1.2 Aguas potables

Por otro lado existe el denominado Tratamiento de Aguas Potables, en primer lugar decir que se denomina agua potable o agua para consumo humano, el agua que puede ser consumida sin restricción. El término se aplica al agua que cumple con las normas de calidad promulgadas por las autoridades locales e internacionales.

Al proceso de conversión de agua común en agua potable se le denomina potabilización. Suele consistir en la eliminación de compuestos volátiles seguida de la precipitación de impurezas con floculantes, filtración y desinfección con cloro u ozono. Para confirmar que el agua ya es potable, debe ser inodora (sin olor), incolora (sin color) e insípida (sin sabor).

En zonas con pocas precipitaciones y zonas de y disponibilidad de aguas marinas se puede producir agua potable por desalinización. Este se lleva a cabo a menudo por ósmosis inversa o destilación.

El suministro de agua potable es una necesidad que ha ocupado al hombre desde la Antigüedad. Ya en la Grecia clásica se construían acueductos y tuberías de presión para asegurar el suministro local. En algunas zonas se construían y construyen cisternas o aljibes que recogen las aguas pluviales. Estos depósitos suelen ser subterráneos para que el agua se mantenga fresca y sin luz, lo que favorecería el desarrollo de algas.

En Europa se calcula con un gasto medio por habitante de entre 150 y 200 L de agua potable al día aunque se consumen como bebida tan sólo entre 2 y 3 litros (aquitratamientoaguas n.d.). En muchos países el agua potable es un bien cada vez más escaso y se teme que puedan generarse conflictos bélicos por la posesión de sus fuentes.

De acuerdo con datos suministrados por el Banco Mundial en 2008, el 45% de la población mundial carece de un acceso directo a los servicios de agua potable. En otras fuentes se habla de mil millones de personas sin acceso al servicio, en tanto dos mil quinientos millones no cuentan con servicio de purificación. En los países desarrollados los niños consumen de 30 a 50 veces más agua que en los países llamados en vías de desarrollo (Tratamientos utilizados en potabilización de agua n.d.).

1.1.3 El concepto de calidad en el agua

La calidad del agua es una variable fundamental del medio hídrico, tanto en lo que respecta a la caracterización ambiental como desde la perspectiva de la planificación hidrológica. Este término puede responder a varias definiciones, que se han visto reflejadas en la legislación a lo largo del tiempo.

De forma tradicional se ha entendido por calidad de un agua el conjunto de características físicas, químicas y biológicas que hacen que el agua sea apropiada para un uso determinado. Esta definición ha dado lugar a diversa normativa, que asegura la calidad suficiente para garantizar determinados usos, pero que no recoge los efectos y consecuencias que la actividad humana tiene sobre las aguas naturales.

La incidencia humana sobre las aguas se ejerce fundamentalmente a través del vertido a sistemas naturales de efluentes residuales. Se hace por tanto necesario establecer los criterios de calidad que han de reunir las aguas residuales antes de ser evacuadas en un sistema receptor.

La consideración de los criterios de calidad de los vertidos resulta insuficiente como garantía de conservación de los recursos hídricos, de manera que éstos se mantengan en condiciones tales que aseguren su disponibilidad en un futuro en cantidad y calidad adecuada. Esta garantía viene dada por el mantenimiento de las condiciones ambientales naturales que permitan preservar el equilibrio autorregulador de los ecosistemas acuáticos.

De aquí surge la necesidad de definir un nuevo concepto de calidad que se desvincule totalmente de los usos, y que tenga como punto de referencia el propio recurso en sí y no los fines a los que se destina.

Esta sería la calidad intrínseca o natural de las aguas, que se define por las condiciones fisicoquímicas y biológicas de un medio natural que no ha sufrido intervención humana.

1.1.3.1 Normativa de calidad de aguas en función del uso

En base a la vinculación entre calidad de aguas y sus usos, se establecen estándares y criterios de calidad específicos que definen los requisitos que ha de reunir un determinado agua para un fin concreto, requisitos que, generalmente, vienen expresados como rangos cuantitativos de determinadas características físicoquímicas y biológicas.

Una vez establecidos estos criterios de calidad en función del uso, se promulgan leyes y se desarrollan programas orientados a garantizar el cumplimiento de dichos criterios. Así, la normativa española y europea en materia de calidad de aguas se recoge en la Tabla 1 (Ingeniería de Aguas Residuales n.d.):

Tabla 1. Normativa española y europea en materia de calidad de aguas

NORMATIVA ESPAÑOLA Y EUROPEA EN MATERIA DE CALIDAD DE AGUAS	
Consumo humano	Directiva 98/83/CE R.D. 140/2003
Baño	Directiva 2006/7/CE R.D.1431/2007

1.1.3.2 Normativa en función de los efectos de la actividad humana

La consideración de los efectos de la actividad humana en las aguas naturales se puede contemplar desde diferentes puntos de vista, en función del medio que recibe el efluente (aguas subterráneas, continentales o litorales) y del origen de los vertidos (directos e indirectos).

Se establecen niveles de calidad para la evacuación de vertidos en sistemas acuáticos naturales, lo cual supone un avance con respecto al concepto de calidad tradicional, ligado al uso, y constituyen una medida de protección para estos sistemas.

Estos criterios de calidad se reflejan en la Tabla 2 (Ingeniería de Aguas Residuales n.d.):

Tabla 2. Niveles de calidad para la evacuación de vertidos en sistemas acuáticos naturales

	Normativa europea	Normativa española
Vertidos a aguas subterráneas	Directiva 80/68/CEE. Directiva 2006/118/CE.	Ley de Aguas. R.D. L. 4/2007. R.D. 2090/2008. R.D. 849/1986 Reglamento del D.P.H. modificado por el R.D. 9/2008.
Vertidos a aguas litorales	Directiva 2006/11/CE. Directiva 2008/32/CE.	R.D. 1471/1.989. Ley 19/2002.
Vertidos a aguas continentales	Directiva 2006/11/CE. Directiva 2008/32/CE.	Ley de Aguas. R.D. L. 4/2007. R.D. 2090/2008. R.D. 849/1986 Reglamento del D.P.H. modificado por el R.D. 9/2008.

1.1.4 Procesos de tratamiento de aguas

Tabla 3. Tipos de tratamiento de aguas residuales

Tratamientos en aguas residuales	
Tratamiento primario	<ul style="list-style-type: none"> Cribado o desbrozo Sedimentación Flotación Separación de Aceites Homogeneización Neutralización
Tratamiento secundario	<ul style="list-style-type: none"> Lodos activos Aireación prolongada Estabilización por contacto Lagunaje por aireación Estabilización por lagunaje Filtros biológicos Discos biológicos Tratamientos anaerobios: procesos de contacto, filtros (sumergidos)
Tratamiento terciario o "avanzado"	<ul style="list-style-type: none"> Microtamizado Filtración (lecho de arena, antracita, diatomeas...) Precipitación y coagulación Adsorción (carbón activo) Intercambio iónico Procesos de membranas Electrodiálisis Cloración y ozonización Procesos de reducción de nutrientes Otros

El grado de tratamiento requerido para un agua residual depende fundamentalmente de los límites de vertido para el efluente. La Tabla 3 (Ramalho 1996) presenta una clasificación convencional de los procesos de tratamiento de aguas residuales.

El tratamiento primario se emplea para la eliminación de los sólidos en suspensión y los materiales flotantes, impuesta por los límites, tanto de descarga al medio receptor como para poder llevar los efluentes a un tratamiento secundario, bien directamente o pasando por una neutralización u homogeneización. El tratamiento secundario comprende tratamientos biológicos convencionales. En cuanto al tratamiento terciario su objetivo fundamental es la eliminación de contaminantes que no se eliminan con los tratamientos biológicos convencionales.

Por otro lado, se deben distinguir estos tratamientos de la denominada “potabilización” o serie de procesos para hacer apta el agua para consumo humano. Ésta comprende: Coagulación, ablandamiento, eliminación de hierro y manganeso, eliminación de olor y sabor, sedimentación, filtración, control de corrosión, evaporación y desinfección.

1.2 Contaminación del agua por metales pesados

De acuerdo con (Fu and Wang 2011), los metales pesados son elementos que tienen un peso atómico entre 63,5 y 200,6, y una densidad relativa superior a 5,0.

El rápido crecimiento y la falta de una buena depuración de las aguas posterior, en las industrias como instalaciones de recubrimiento con metales, minería, fertilizantes, curtidos, fabricación de baterías, papel, pesticidas, etc., ha hecho que metales pesados sean directa o indirectamente vertidos en el medio ambiente, especialmente en los países desarrollados, y que en la actualidad, debido a la deslocalización industrial, los países en desarrollo también tienen la misma problemática. A diferencia de los contaminantes orgánicos, los metales pesados son no-biodegradables y bioacumulativos, además de ser conocidos como tóxicos o carcinógenos (Fu and Wang 2011).

Hoy en día, los metales pesados son contaminantes de prioridad medio ambiental y se están convirtiendo en un problema de contaminación muy serio. Deben ser eliminados de las aguas residuales para proteger al medio ambiente y a las personas. Algunos de los metales pesados que preocupan hoy en día son el zinc, cobre, níquel, mercurio, cadmio, plomo, cromo y arsénico.

1.2.1 El arsénico en la contaminación de aguas

El arsénico es un elemento ubicuo presente en la atmósfera, suelo, rocas, aguas naturales y organismos, su nombre deriva de la palabra griega *arsenikon*, que significa potente (Choong, et al. 2007). Su presencia ocupa el puesto número 20 en abundancia en la corteza terrestre, el 14 en agua de mar, y el 12 en el cuerpo humano (Mandal and Suzuki 2002). Se trata de un elemento que ha sido motivo de controversia desde que fue descubierto en el año 1250 d.C. por Albertus Magnus, y ha sido utilizado en varios campos tales como la medicina, electrónica, agricultura y metalurgia. (Sharma and Sohn 2009).

El arsénico ha sido usado para una variedad de usos tales como el tratamiento de úlceras, tuberculosis, sífilis, y muchas otras enfermedades. Más recientemente, sus aplicaciones han sido como insecticida, fungicida, raticida, y preservador de la madera. Los usos más comunes del arsénico son en la fabricación de pesticidas, desecantes, cristal, aleaciones, componentes electrónicos (semiconductores), pigmentos y productos farmacéuticos (Choong, et al. 2007).

La contaminación del agua por arsénico, especialmente en aguas subterráneas, es reconocida como un problema de grandes dimensiones en todo el mundo. Además, el arsénico puede entrar en la cadena alimentaria causando una amplia distribución a través de los reinos animal y vegetal.

Los humanos estamos expuestos al arsénico fundamentalmente por aire, comida y agua. Miles y miles de personas están sufriendo los efectos tóxicos de este elemento en muchos países alrededor del mundo debido a la contaminación natural de las aguas subterráneas así como la causada por efluentes industriales. Se han encontrado áreas contaminadas en Argentina, Chile; México, China, Hungría, India, Bangladesh y Vietnam. En términos de población expuesta a niveles elevados de arsénico se tienen más de 40 millones de personas bebiendo agua potable con un nivel de contaminante por encima del adecuado (Smedley and Kinniburgh 2002).

Debido a la acumulación de evidencias acerca de los efectos toxicológicos del arsénico en agua potable, la Organización Mundial de la Salud (OMS) redujo el valor límite de arsénico en agua potable de 50 $\mu\text{g/L}$ a 10 $\mu\text{g/L}$ en 1993. En España el límite viene marcada por el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, y siguiendo las indicaciones de la OMS está fijado en 10 $\mu\text{g/L}$. En caso de que el uso final del agua fuera para riego el valor viene fijado en 100 $\mu\text{g/L}$ (Miliarium. Ingeniería civil y medio ambiente n.d.).

La Tabla 4 (Sharma and Sohn 2009) muestra las concentraciones de arsénico encontradas por investigadores en distintas partes del mundo:

Tabla 4. Concentraciones de Arsénico en distintos países

Continente	Localización	Fuente Arsénico	Conc. $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Periodo Muestreo
América	Pampa, Córdoba, Argentina	Agua Subterránea superficial	100-3810	No se indica
	Córdoba, Argentina		>100	
	Chile		470-770	
	Región Lagunera, México	Agua de Pozo	8-624	
	Perú	Agua Potable	500	1984
	Noreste Ohio	Origen Natural	<1-100	No se indica
	E.E.U.U. Occidental	Agua Potable	1-48000	1988
Europa	Hungría	Aguas Subterráneas Profundas	1-174	1974
	Romania	Pozo de Agua Potable	1-176	2001
	Sudeste Finlandia	Agua de Pozo; Origen Natural	17-980	1993-1994
Asia	Bangladesh	Agua de Pozo	<10->1000	1996-1997
	Calcuta, India	Cercanías Plantas Producción Pesticidas	<50-23080	1990-1997
	Oeste Bengala, India	Sedimentos Ricos en Arsénico	3-3700	1989-1996

Tabla 4 (cont.). Concentraciones de Arsénico en distintos países

Continente	Localización	Fuente Arsénico	Conc. µg·L⁻¹	Periodo Muestreo
Asia	Nepal	Agua Potable	8-2660	2001
	Hanoi, Vietnam	Sedimentos Ricos en Arsénico	1-3050	1999-2000
	Interior Mongolia, China	Agua Potable; Pozos	1-2400	1990s
	Ronpibool, Tailandia	Agua Contaminada Minería Estaño	1-5000	1980s
	Provincia Nakhon Si Thammarat, Tailandia	Aguas Subterráneas Superficiales; Minería	1.25-5114	1994
	Fukuoka, Japón	Origen Natural	0.001- 0.293	1994
	Llanura Aluvial Río Mekong, Camboya	Aguas Subterráneas	1-1340	2004-2006

1.2.1.1 Fuentes de arsénico

La presencia de arsénico en aguas natrales está relacionada con el proceso de filtración del arsénico contenido en rocas y sedimentos. Este proceso está generalmente asociado con ambientes geoquímicos tales como lagos, depósitos volcánicos, entradas de fuentes geotérmicas, residuos de minería y vertederos.

A la hora de hablar de las fuentes de arsénico debemos distinguir entre dos tipos de fuentes: naturales y antropogénicas (Mandal and Suzuki, Arsenic round the world: a review 2002).

Fuentes naturales

- **Corteza terrestre:** el arsénico está presente en la corteza terrestre en una proporción del 0.00005% con una concentración media en rocas ígneas y sedimentarias de 2 mg/Kg. Aparece en más de 200 formas minerales, de las cuales aproximadamente el 60% son arseniatos, 20% sales de azufre, y el 20% restante en forma de arseniuros, arsenitos, óxidos, silicatos y arsénico elemental.
- **Suelos:** el nivel de arsénico en los suelos varía en función de la región geográfica en un rango entre 0.1 y 40 mg/Kg. Las menores concentraciones aparecen en suelos arenosos, mientras que las mayores se encuentran en suelos fluviales y orgánicos.
- **Sedimentos:** los niveles naturales de arsénico en sedimentos están normalmente por debajo de 10 mg/Kg, y varían considerablemente alrededor del mundo.
- **Agua:** el arsénico se encuentra en concentraciones bajas en las aguas naturales. El agua de mar contiene normalmente entre 0.001 y 0.008 mg/L. En aguas dulces no contaminadas aparece normalmente entre 1 y 10 µg/L, subiendo hasta 100-5000 µg/L en áreas con mineralización de sulfuros y minería.
- **Aire:** los niveles típicos de arsénico áreas rurales varían en el rango entre 0.2 y 1.5 ng/m³, 0.5-3 ng/m³ para áreas urbanas y no más de 50 ng/m³ para áreas industriales.

Fuentes antropogénicas

- **Insecticidas:** anteriormente el arsénico era ampliamente usado para la preparación de insecticidas y pesticidas. En 1955 la producción mundial de arsénico blanco era de 37000 toneladas.
- **Herbicidas:** los compuestos inorgánicos del arsénico, principalmente el arsenito de sodio, eran ampliamente usados desde aproximadamente 1890 como eliminadores de malas hierbas en cultivos, especialmente como esterilizantes del suelo.

- **Desecantes y preservadores de la madera:** el arsénico ha sido usado durante muchos años como desecante del algodón. En 1964, 2500 toneladas de H_3AsO_4 fueron usadas con este propósito en los Estados Unidos. El primer preservador para madera fue el Flúor-Cromo-Arsénico-Fenol (FCAP), usado en los Estados Unidos desde 1918.
- **Aditivos alimenticios:** algunos compuestos de arsénico han sido utilizados con este propósito, tales como el H_3AsO_4 , 3-nitro-4-hidroxifenilarsónico, ácido 4-nitrofenilarsónico, etc.
- **Medicinas:** las propiedades medicinales del arsénico son aclamadas desde hace cerca de 2500 años. En Austria, los campesinos consumían grandes cantidades de arsénico para la suavidad e higiene de la piel. Muchos preparados medicinales a lo largo de la historia han contenido arsénico en su formulación.

1.2.1.2 Especies del arsénico en disolución acuosa

El arsénico posee cuatro estados de oxidación distintos, que se muestran en la tabla 5 junto con su denominación.

Tabla 5. Estados de oxidación del arsénico

Estado de oxidación	Tipo de compuesto
+5	Arseniatos (As(V))
+3	Arsenitos (As(III))
0	Arsénico
-3	Arsina

Además existen las formas metiladas de arseniatos y arsenitos, conocidas como ácido monometilarsónico (MMA) y ácido dimetilarsónico (DMA). En disolución acuosa podemos encontrar As (V) y As (III) como especies dominantes.

Una vez disueltos, ambas especies son capaces de enlazarse con uno o más iones hidrógeno, formando dos series de especies que gobiernan la movilidad o fijación de los iones de arsénico. Tanto As(III) como As(V) son susceptibles de una desprotonación secuencial conforme aumenta el pH.

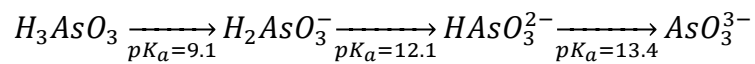


Figura 1. Desprotonación del As(III)

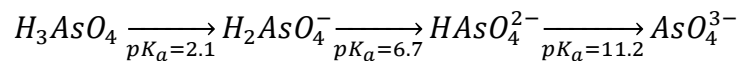


Figura 2. Desprotonación del As(V)

La predominancia de una especie en disolución acuosa dependerá fundamentalmente del pH y potencial redox (Eh) del medio. Bajo condiciones oxidantes, como por ejemplo las aguas superficiales, las especies predominantes son los arseniatos, que se presentan principalmente en forma de oxianiones ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$). Por otro lado, en medios relativamente reductores como las aguas subterráneas anaerobias, con valores de pH similares a los de las aguas naturales, predominan los arsenitos como una molécula termodinámicamente estable (Jain and Singh 2012).

El estado de oxidación del arsénico juega un papel muy importante en el comportamiento del elemento en el sistema acuoso. Este estado determina la movilidad del elemento, y esto influye en comportamiento frente a la adsorción y su toxicidad, como ya se explicará más ampliamente a continuación.

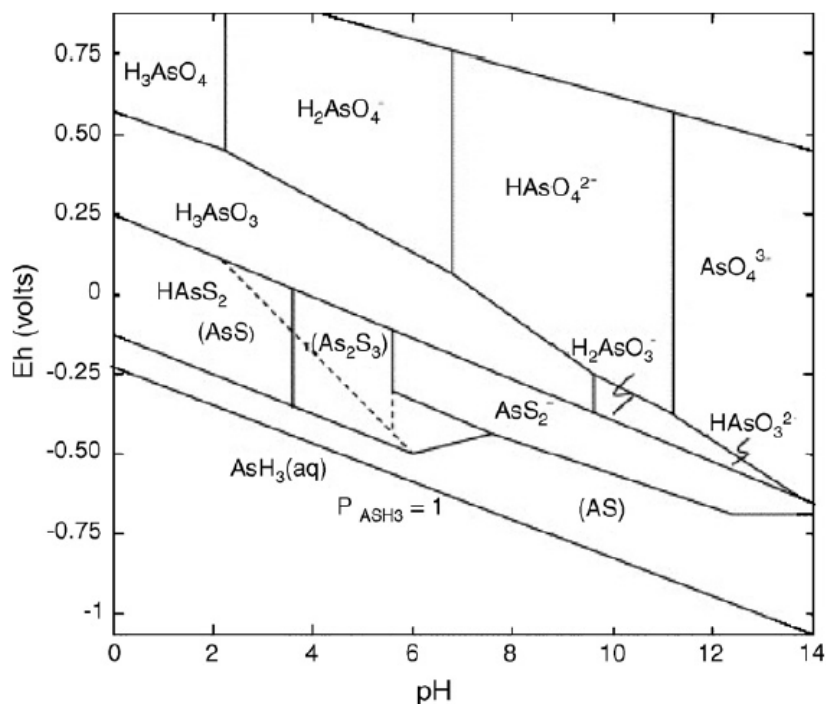


Figura 3. Diagrama de Pourbaix del arsénico a 298K y 1atm

1.2.1.3 Toxicidad y peligros para la salud

El arsénico se trata de un elemento altamente tóxico capaz de entrar en el organismo humano mediante ingestión, inhalación o absorción cutánea (Plunkett 1987). Es tóxico para plantas y animales, y las formas inorgánicas del mismo son carcinógenos demostrados.

La toxicidad del arsénico en humanos va desde lesiones de piel hasta cáncer de cerebro, riñón, hígado y estómago. Gran parte de la toxicidad inherente al mismo depende de la especiación, por normal general las especies inorgánicas son más tóxicas que las orgánicas para los organismos vivos (Sharma and Sohn 2009).

Está generalmente aceptado que las especies solubles inorgánicas del arsénico son más tóxicas que las orgánicas, y que las formas del As(III) son más tóxicas que las del As(V), en algunos estudios se comenta el hecho de que la metilación podría reducir la toxicidad, pero no todos se ponen de acuerdo en este dato. La toxicidad del mismo también depende de otros factores tales como el estado físico, el tamaño de partícula, la velocidad de eliminación, naturaleza química de la fuente y, por supuesto, el estado anterior del paciente.

La toxicidad del arsénico es un fenómeno complejo y generalmente se clasifica en dos tipos, aguda y crónica (Choong, et al. 2007). El envenenamiento agudo por arsénico requiere atención médica inmediata y normalmente ocurre mediante ingestión de comida o bebida contaminada. Suele manifestarse como quemazón o sequedad en boca y garganta, disfasia, dolor cólico, vómitos, diarrea y presencia de sangre en la orina. Pueden desarrollarse rápidamente como resultado de la deshidratación: calambres musculares, edema facial e irregularidades cardíacas.

En el caso de la exposición crónica suelen darse varias etapas de envenenamiento. Normalmente empieza con un oscurecimiento en la piel, casi siempre en palmas y suelas de los pies, seguido de la aparición de puntos oscuros en pecho, espalda, extremidades y encías. Un síntoma más serio es la presencia de queratosis, o endurecimiento de la piel en nódulos, a menudo en palmas y suelas, la OMS estima que deben pasar entre 5 y 10 años de exposición para llegar a esta etapa.

A continuación aparecen las complicaciones más serias, en las cuales se ven afectados órganos internos. Puede darse dilatación del hígado, riñones y bazo. La última etapa es el cáncer o aparición de tumores en piel u órganos y gangrena.

Tabla 6. Efectos del arsénico en el cuerpo humano (Mandal and Suzuki, Arsenic round the world: a review 2002)

Tipo de efectos	Efectos
Respiratorios	Laringitis, bronquitis, rinitis, faringitis, crepitación, congestión nasal y perforación del tabique nasal
Pulmonares	Tos crónica
Cardiovasculares	Infarto de miocardio, arritmias, engrosamiento de los vasos sanguíneos, gangrena
Gastrointestinales	Intoxicación leve: sequedad de boca y garganta, náuseas, dolores y calambres abdominales y diarrea. Intoxicación crónica: esofagitis, gastritis, colitis, anorexia, pérdida de peso
Hematológicos	Anemia, leucopenia
Hepáticos	Cirrosis, hipertensión de la vena porta, neoplasia hepática
Renales	Hematuria, proteinuria, oliguria, deshidratación, necrosis cortical y cáncer
Dérmicos	Melanosis, leucomelanosis, queratosis, enfermedad de Bowen y cáncer
Neurológicos	Encefalopatía, neuropatía, pérdida de reflejos, debilidad muscular, alucinaciones, confusión mental, coma
Del desarrollo	Malformaciones congénitas, peso medio bajo
Reproductores	Aborto, preclampsia, parto prematuro

Tabla 6 (cont.). Efectos del arsénico en el cuerpo humano (Mandal and Suzuki, Arsenic round the world: a review 2002)

Tipo de efectos	Efectos
Inmunológicos	No se han detectado
Genotóxicos	Inhibición de la reparación celular
Mutagénicos	Daños en el ADN, inhibición de la reparación
Carcinógenos	Cáncer de pulmón, piel, vejiga, riñón e hígado
Bioquímicos	Inhibición de enzimas

1.2.1.4 Tratamientos para la eliminación de arsénico en aguas

Existen varias tecnologías disponibles para la eliminación del arsénico de aguas contaminadas, principalmente se basan en los siguientes principios:

- ✓ Adsorción
- ✓ Coagulación/Co-precipitación
- ✓ Tecnología de membranas

En la gran mayoría de los casos se necesita un ajuste de pH previo al tratamiento de eliminación propiamente dicho, de manera que se pueda conseguir una optimización del proceso de eliminación alcanzando rendimientos elevados. Además, estas tecnologías suelen ser más efectivas en la eliminación del As(V) que en la del As(III), por lo que también se hace necesario un paso de oxidación previo.

Reactivos como el cloro, ozono, peróxido de hidrógeno o permanganato potásico consiguen una rápida oxidación de las especies de As(III) a As(V). Sin embargo, el uso de reactivos químicos en el proceso de potabilización de aguas debe hacerse con suma precaución, ya que a menudo conlleva la aparición de subproductos tales como los trihalometanos (THMs), aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y peróxidos. La tabla 7 muestra un resumen de los beneficios e inconvenientes de varios oxidantes en el tratamiento de potabilización (Jain and Singh 2012).

Tabla 7. Comparación de agentes oxidantes

Oxidante	Beneficios	Inconvenientes
Cloro	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Coste relativamente bajo ▪ Capacidad de desinfección primaria y residual ▪ Consigue la oxidación del arsénico en menos de 1 min 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Formación de subproductos de la desinfección (DBPs) ▪ Provoca ensuciamiento de las membranas ▪ Necesidades especiales de manipulación y almacenamiento
Ozono	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Posee capacidad de desinfección primaria ▪ No produce formación de DBPs ▪ Oxida el arsénico en menos de 1 min en ausencia de la intervención de reductores 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Los sulfuros y el COT interfieren en la conversión y aumentan el tiempo de contacto necesario para la oxidación ▪ Se requiere el uso de otro oxidante para la desinfección secundaria
Peróxido de hidrógeno	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Coste relativamente bajo ▪ No produce sales residuales ▪ El residuo producido puede ser fácilmente estabilizado ▪ Consigue una oxidación efectiva 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ El hidróxido de calcio interfiere en el proceso de oxidación
Permanganato potásico	<ul style="list-style-type: none"> ▪ No reacciona con las membranas ▪ No provoca formación de DBPs ▪ Consigue la oxidación del arsénico en menos de 1 min 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Coste relativamente elevado ▪ No posee capacidad de desinfección primaria ▪ Generación de “agua rosada” ▪ Dificultad de manipulación ▪ Se requiere el uso de otro oxidante para la desinfección secundaria

Adsorción

La tecnología de adsorción ha sido ampliamente utilizada en la eliminación de arsénico en aguas, consiguiendo normalmente una reducción de la concentración de arsénico por debajo del límite marcado por la legislación. Normalmente, el medio adsorbente se encuentra empaquetado en una columna de adsorción, el agua pasa a través de ella y los contaminantes quedan adsorbidos en el lecho adsorbente. Una vez que todos los “huecos” o “sitios” se encuentran ocupados por moléculas de contaminante, la columna debe ser regenerada o correctamente dispuesta para su gestión y reemplazada por una nueva.

La figura 4 muestra el diagrama de bloques de un proceso típico de adsorción. Las líneas discontinuas indican procesos y corrientes opcionales.

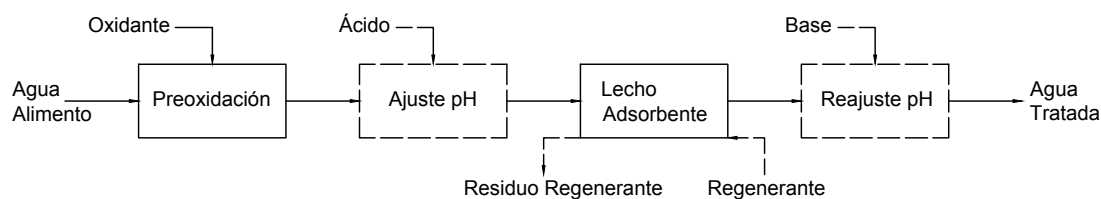


Figura 4. Diagrama de bloques del proceso de adsorción

Pueden utilizarse distintos medios de adsorción, siendo los más utilizados los siguientes:

- Alúmina activa (AA)
- Adsorbentes con base hierro
- Resinas de intercambio iónico

Alúmina activa (AA)

Se trata de un material poroso y granular con buenas propiedades de adsorción. El medio adsorbente, trióxido de aluminio, es preparado a través de la deshidratación de hidróxido de aluminio a elevadas temperaturas. Se puede conseguir la eliminación del arsénico pasando agua bombeada a través de uno o más lechos de AA.

La selectividad de la AA hacia el As(III) es pobre, debido a que se trata de una especie neutra a pH inferiores a 9.2, por lo tanto se hace necesario un proceso previo de oxidación prácticamente en todos los casos. Además, la capacidad de eliminación de arsénico es sensible al pH del medio, por lo tanto también se requeriría un ajuste previo de pH, así como una reajuste posterior, usando hidróxido de sodio o ácido sulfúrico.

La AA gastada puede ser regenerada químicamente usando NaOH al 4% y neutralizando posteriormente el medio con H₂SO₄. La columna debe ser reemplazada tras 3-4 procesos de regeneración (Jain and Singh 2012).

Adsorbentes con base hierro

Este tipo de adsorbentes son una tecnología emergente en el campo de la eliminación de arsénico. Ejemplos de este tipo de productos son el óxidos férricos hidratados (HFO), hidróxido férrico granular (GFH), hierro con valencia cero (ZVI) y la arena revestida de hierro.

El proceso de adsorción ha sido descrito como quimisorción, y se considera irreversible. Estos materiales tienen una fuerte afinidad por el arsénico a valores de pH similares a los de las aguas naturales, sin embargo, consiguen una optimización en la eliminación del arsénico a valores de pH algo más bajos.

Los HFO son una clase de minerales formados a partir de la meteorización las rocas. Son altamente porosos y tienen mucha área superficial, además poseen una gran afinidad para contaminantes orgánicos e inorgánicos, lo que justifica su uso como adsorbentes en el tratamiento de aguas. Algunos ejemplos son la ferrihidrita, goethita, magnetita, etc.

En los años 90, la Universidad Técnica de Berlín desarrollo un material, llamado hidróxido férrico granular (GFH), muy efectivo para la eliminación de arsénico (Choong, et al. 2007). Este material, al igual que los anteriores, puede ser aplicado en reactores de lecho fijo. Su capacidad de adsorción depende del pH, contenido en fosfatos del agua y concentración inicial de As(V).

El ZVI en la eliminación de arsénico está siendo nombrado en los últimos años debido a su gran capacidad. En este caso, la materia orgánica contenida en el efluente es capaz de oxidar rápidamente el ZVI a óxidos de hierro, y el arsénico queda adsorbido en la superficie de estos últimos. Este adsorbente también es sensible al pH del medio, necesitándose un pH ligeramente ácido para conseguir una adsorción óptima del arsénico presente en el agua.

La arena revestida de hierro tiene un contenido aproximado de 25 mg Fe/g de arena. Se modifica el medio poroso mediante la deposición de óxidos de hierro en los granos de arena a pH intermedios. Este medio adsorbente también es empleado en reactores de lecho fijo. Cabe destacar que en este caso la efectividad en la eliminación de As(III) y As(V) es similar, por lo que no se necesitaría el paso previo de oxidación química (Yadanaparthi, Graybill and Wandruszka 2009).

Resinas de intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso físico-químico mediante el cual se intercambian iones entre una fase líquida (efluente) y una fase sólida (resina de intercambio). La resina es normalmente una red de hidrocarburos tridimensional con una gran cantidad de grupos ionizables electrostáticamente unidos a la resina. Estos grupos son intercambiados por iones de carga similar, con una afinidad mayor hacia la resina, desde la fase líquida.

Las resinas de intercambio también se encuentran empaquetadas en columnas, y se hace pasar el efluente mediante bombeo a través de ellas para el proceso de eliminación. Para eliminar el As(V) suelen utilizarse resinas con cloruro o hidróxido como iones intercambiables. Este tipo de resinas funcionan bien en el rango de pH entre 6.5 y 9 (Jain and Singh 2012).

Cuando la resina tiene todos los sitios activos ocupados por iones de arsénico u otras moléculas presentes en el agua se dice que la resina está agotada, y se hace necesario un proceso de regeneración de la misma mediante un lavado a contracorriente con la disolución adecuada.

La eficiencia de este proceso se ve radicalmente mejorada por la preoxidación del As(III) a As(V), pero en algunas ocasiones es necesaria la eliminación previa del exceso de oxidante, ya que podría causar daños en la estructura de la resina.

Coagulación/Co-precipitación

La coagulación/co-precipitación es el método más ampliamente usado para la eliminación de arsénico en agua. Consiste en la adición de coagulantes tales como el alumbre ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), cloruro férrico (FeCl_3) y sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). En la gran mayoría de estudios se ha llegado a la conclusión de que las sales de hierro son más efectivas que las de aluminio para la eliminación de arsénico en un amplio rango de pH (Jain and Singh 2012).

Durante el proceso de coagulación se consiguen desestabilizar las fuerzas coloidales mediante la neutralización de sus cargas, de esta manera las partículas e iones suspendidos en el agua pueden unirse y formar los llamados coágulos o flóculos. El arsénico se adsorbe en la superficie de estos flóculos. Ya que el As(III) está presente en forma de molécula neutra en el pH del agua natural, no se consigue una gran eliminación del mismo con este método, de esta manera se hace necesario un proceso de preoxidación previo al tratamiento de coagulación.

El diagrama de bloques del proceso se muestra en la figura 5, las líneas discontinuas indican opcionalidad:

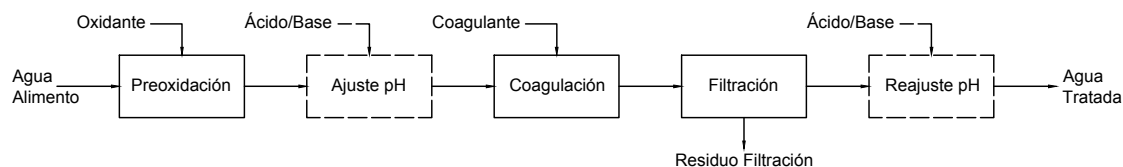


Figura 5. Diagrama de bloques del proceso de coagulación

Normalmente se usan los siguientes procesos de coagulación/precipitación:

- ablandamiento con cal
- coagulación/filtración
- coagulación/microfiltración

Ablandamiento con cal

Este proceso normalmente no resulta rentable en la eliminación de arsénico, para ello suele añadirse una cantidad adicional de cal de manera que se alcance un pH de 10.5. en este rango, se consigue la precipitación del hidróxido de magnesio (MgOH) y el As(V) es eliminado mediante una co-precipitación con él.

La cantidad de residuos generados mediante este proceso suele ser mucho mayor que en cualquier proceso de coagulación/precipitación convencional. Sin embargo, al tratarse de un volumen elevado, la concentración de arsénico en el residuo suele ser muy baja, cumpliendo incluso en ocasiones los límites de vertido.

Coagulación/filtración

La eliminación del arsénico se produce mediante la adsorción del mismo en los flóculos formados en el proceso de coagulación. En un rango de pH neutral no se consigue la adsorción efectiva del As(III) ya que se trata de una molécula no cargada a estos valores de pH, haciendo necesaria una oxidación antes de la adición del coagulante.

La eficiencia del sistema dependerá de las características del agua, el tipo de coagulante utilizado y su dosis, la velocidad de mezcla del coagulante con el efluente, etc. Ha de tenerse en cuenta que los flóculos formados por sales de hierro son estables en un rango de pH entre 5 y 8, mientras que las sales de aluminio forman coágulos estables entre 5 y 7, por ello suelen ser más eficientes los coagulantes con base hierro. En cualquier caso, debe existir un paso de ajuste de pH previo a la coagulación para conseguir un valor que permita optimizar la eliminación del arsénico.

Tras el proceso de coagulación de aplicarse una filtración capaz de retener los flóculos formados, y a continuación un reajuste de pH del sistema. No puede intercambiarse el orden de estos procesos ya que los coágulos formados pueden no ser estables fuera de un rango de pH determinado, y una desestabilización de los mismos provocaría la liberación del arsénico en el medio.

Coagulación/Microfiltración

El proceso de coagulación en este caso es el mismo que en el caso anterior, la única modificación del proceso es la sustitución de la filtración convencional por un proceso de membranas. De esta manera, el agua es forzada a pasar a través de una membrana semipermeable mediante la aplicación de presión.

Mediante el uso de membranas se consigue una eficaz retención de los flóculos formados, así como una reducción de la materia en suspensión en la misma llevando a una reducción de la turbidez. La adición de un floculante al proceso suele mejorar el flujo y las características del permeado conseguido al final del proceso. El proceso de floculación consigue que los coágulos formados en el proceso de coagulación se agrupen para dar lugar a la formación de flóculos mucho más grandes. De esta manera, se cree que los flóculos más grandes son capaces de formar una capa o “torta” en la superficie de la membrana, que permite el paso de fluido y dificulta el ensuciamiento de la membrana. Aun así, debe aplicarse regularmente un lavado a contracorriente de la membrana para restablecer las propiedades de la misma.

Tecnología de membranas

La tecnología de membranas es un proceso físico para la separación de mezclas de materiales en las cuales las membranas funcionan como un filtro. Las sustancias separadas no son modificadas ni química ni biológicamente. En el tratamiento de aguas la tecnología de membranas también es usada en combinación con otros métodos de purificación, tal y como ocurre en la eliminación del arsénico.

Los procesos de membrana que poseen como fuerza impulsora la presión del efluente se clasifican según el tamaño de las sustancias separadas, de mayor a menor tamaño de poro se tienen la microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI). Los diferentes tamaños de separación molecular permiten la elección del proceso adecuado para cada tarea en particular.

Existen dos mecanismos esenciales de transferencia de masa en los procesos de membrana: mediante poros (MF y UF) y debida a la difusión (NF y RO). En membranas reales se dan los dos procesos en paralelo, pero idealmente se tiene en cuenta la clasificación anterior.

Tabla 8. Presión aplicada y flujo resultante en los procesos de membrana (Martínez Armero 2010)

Proceso de membrana	Presión aplicada (bar)	Flujo ($l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$)
Microfiltración	0.1 – 2.0	> 50
Ultrafiltración	1.0 – 5.0	10 – 50
Nanofiltración	5.0 – 20	1.4 – 12
Ósmosis inversa	10 – 100	0.05 – 1.4

Debido a que las especies de arsénico disueltas en agua poseen bajos pesos moleculares, solo pueden ser aplicadas para su eliminación NF y OI. La eliminación del arsénico se da principalmente debido a la exclusión por tamaño, sin embargo también interviene en cierta medida la exclusión por carga.

La eliminación del arsénico mediante NF y OI es bastante constante a lo largo del rango de pH del agua natural, sin embargo, para conseguir una eliminación completa del As(III) debe trabajarse a un pH superior a 8 de manera que la molécula se encuentre en forma iónica, o realizar un paso de preoxidación previo a la membrana. Los estudios muestran que la eliminación de arsénico es independiente de la presión transmembranal, velocidad de flujo y temperatura, además no suele verse afectada por la interacción con otras moléculas inorgánicas (Choong, et al. 2007).

Debido al menor tamaño de poro, la OI consigue unos rendimientos de eliminación de arsénico más elevados que la NF. Como un beneficio añadido, la OI consigue la eliminación de otros constituyentes del agua tales como el carbono orgánico, sales, minerales disueltos y el color.

El diagrama de bloques del proceso se muestra en la figura 6.

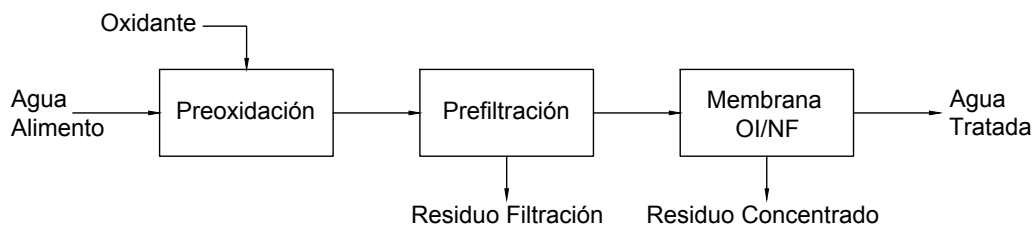


Figura 6. Diagrama de bloques del proceso de membranas

A continuación se muestra una tabla con los rendimientos generales encontrados en la bibliografía y las ventajas y desventajas de los distintos métodos de eliminación de arsénico (Mohan and Pittman Jr. 2007) (Jain and Singh 2012).

Tabla 9. Comparativa de los distintos tratamientos para la eliminación del Arsénico en agua

Tratamiento	Rendimiento en la eliminación de As(V)	Ventajas	Desventajas
Alúmina activada	95%	Relativamente conocida y disponible comercialmente.	Necesita ser reemplazada tras 4 o 5 regeneraciones.
Adsorción			
Adsorbentes con base hierro	>98%	Baratos, no necesitan regeneración.	Produce residuos tóxicos sólidos.
Resinas de intercambio iónico	95%	Independiente del pH, uso de resina exclusivamente preparada para la eliminación de arsénico.	Costes elevados, residuo con problemas de gestión, As(III) difícil de eliminar.
Ablandamiento con cal	90%	Reactivos disponibles comercialmente.	Se necesita un pre y post ajuste de pH.
Coagulación/Co-precipitación			
Coagulación/ Filtración	95%	Reactivos disponibles comercialmente, alta afinidad del arsénico por el hierro.	Capacidad media de eliminación de As(III), se necesita una filtración posterior.
Coagulación/MF/UF	97%	Mayor rendimiento de eliminación de arsénico.	Coste elevado, necesidad de limpieza de la membrana.

Tabla 9 (cont.). Comparativa de los distintos tratamientos de eliminación del arsénico en agua

Tratamiento	Rendimiento en la eliminación de As(V)	Ventajas	Desventajas
Nanofiltración	>95%	Alto rendimiento de eliminación, independiente de la mayoría de variables del proceso.	Costes elevados de inversión y mantenimiento, necesita pretratamiento, elevado rechazo de agua.
Tecnología de membranas	Ósmosis Inversa	>95%	Elevados costes de operación y mantenimiento, necesita pretratamiento, elevado rechazo de agua.
		Mayor rechazo de contaminantes que NF, alto rendimiento de eliminación, independiente de la mayoría de variables del proceso.	

1.3 Desalación de aguas salobres

Aproximadamente el 96.5% del agua de la Tierra se encuentra en mares y océanos, un 1.7% está localizada en los casquetes polares, alrededor de un 0.8% es considerada como agua dulce, y el porcentaje restante (aproximadamente un 1%) está formado por las llamadas aguas salobres. Esta agua contienen una cierta cantidad de sales y se encuentran como aguas superficiales en estuarios y aguas subterráneas en acuíferos salados.

Por lo tanto, la desalación de aguas como técnica para remediar las necesidades de agua potable alrededor del mundo viene siendo usada desde hace siglos. Hace 60 años empezaron a desarrollarse los procesos térmicos de desalación, y hace 40 años que comenzaron a utilizarse los procesos de membrana con este fin (Greenlee, et al. 2009).

Hablar de desalación o eliminación de sales es hablar de los procesos de separación que buscan la eliminación de los elementos que contiene un agua, sean de naturaleza física o química, y que plantean dificultades para su utilización con otros fines.

Sin embargo, la desalación no solo puede llevarse a cabo mediante tecnología de membranas, existen otros procesos que no utilizan un elemento físico separador y aun así consiguen la separación de las sales del agua. Algunos procesos utilizan el vapor como fuente principal para la eliminación de sales, estos procesos se conocen con el nombre genérico de procesos térmicos, y se han desarrollado tres tecnologías principales: Destilación Súbita Multietapa (MSF), Destilación Multiefecto (MED) y Compresión de Vapor (CV), cada uno de ellos con distintas variantes. Por otro lado, también puede utilizarse la carga eléctrica como fuerza motriz para llevar a cabo la separación, en ese caso estaríamos hablando de la Electrodiálisis (ED).

Por último, las tecnologías de membranas, aunque no son el único método utilizado en desalación de aguas, sí que son el más ampliamente usado con este fin. Para conseguir la eliminación de las sales del agua, el tamaño de poro de la membrana utilizada debe ser muy pequeño, con el fin de conseguir retener partículas tan pequeñas como son los iones, por lo tanto, con este fin solo podemos tener en cuenta la nanofiltración (NF) y la ósmosis inversa (OI).

En función del contenido total de sales disueltas (TDS) en el agua es más apropiado el uso de una u otra tecnología de desalación. La siguiente figura (Apuntes de Desalación de Aguas n.d.) muestra una comparativa de las distintas tecnologías desde este punto de vista.

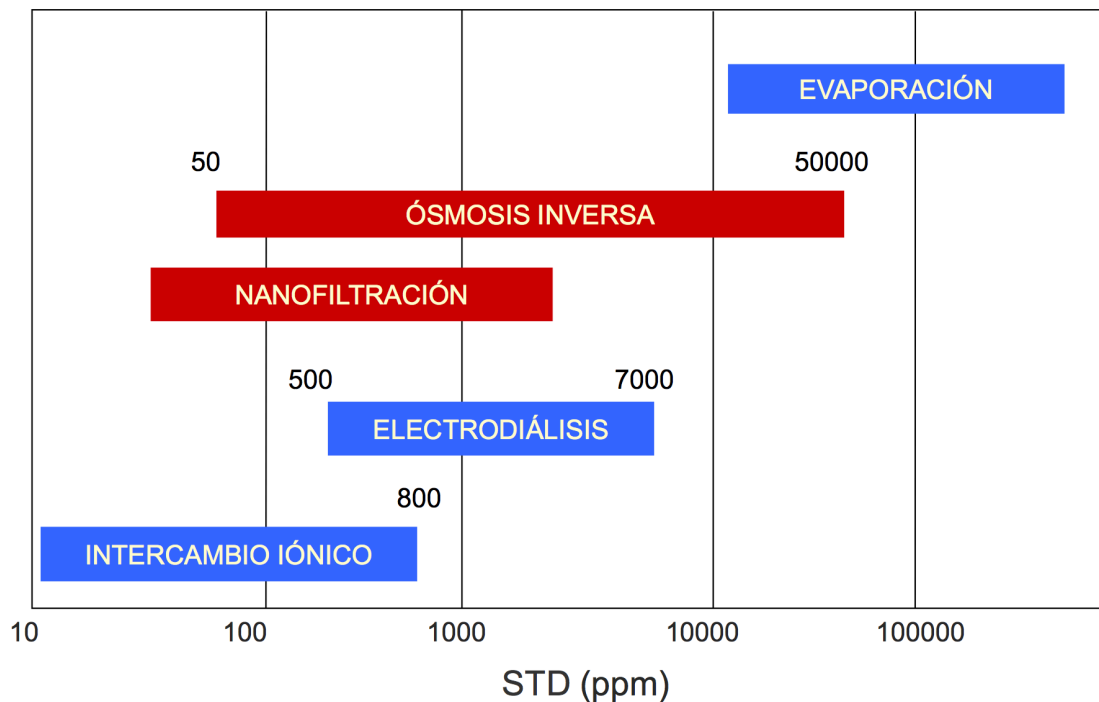


Figura 7. Comparativa de las tecnologías de desalación en función del TDS del agua

En la tabla 10 (Apuntes de Desalación de Aguas n.d.) se muestran las ventajas e inconvenientes de los distintos tratamientos de desalación mencionados:

Tabla 10. Ventajas e inconvenientes de las distintas tecnologías de desalación de aguas

Tecnología de desalación	Ventajas	Inconvenientes
Procesos térmicos	<ul style="list-style-type: none"> - Elevada capacidad de producción. - Elevada pureza del agua producto. - Consumo energético no depende de la salinidad. - Producción de agua y electricidad. 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevado consumo energético. - Elevada inversión inicial. - Elevados costes de operación. - Eficiencia térmica baja. - Difícil controlar la calidad del agua. - Requiere grandes espacios.
Electrodialisis	<ul style="list-style-type: none"> - Bajos costes de capital y operación. - Bajo-medio consumo de energía. - Necesidades de espacio y materiales medias. - Manejo sencillo. 	<ul style="list-style-type: none"> - Aplicable a aguas de media y baja salinidad. - Requiere ligero pretatamiento agua alimento. - Capacidad de producción baja. - Solo separa especies con carga. - Coste de instalación superior a OI.
OI y NF	<ul style="list-style-type: none"> - Costes de inversión inferiores. - Flexibilidad en cantidad y calidad del agua. - Bajo consumo energético. - Necesidades medias de espacio. - Estructura modular. - Desinfección. 	<ul style="list-style-type: none"> - Requiere buen pretatamiento del agua alimento. - Costes de capital y operación relativamente elevados. - Necesidad de presiones elevadas. - Limitada por la presencia de iones específicos.

1.3.1 El agua a desalar

Desalación es un término general utilizado para el proceso de la eliminación de las sales del agua salada para producir agua dulce. Para poder hacer esta distinción se tiene en cuenta el contenido en sales totales (TDS) del agua.

La tabla 11 (Medina 1999) recoge una serie de valores guía que pueden permitirnos distinguir el tipo de agua en función del TDS medido en ppm de la misma.

Tabla 11. Tipo de agua en función del contenido total en sales disueltas

Tipo de agua	TDS (mg/L)
Salmuera	300000
Agua de mar	30000
Agua salobre	3000
Agua potable	300
Agua industrial	30
Agua desionizada	3
Agua pura de calderas	0.3
Agua ultrapura	0.03

A la hora de definir el TDS de un agua potable, debe mencionarse que el RD 140/2003 no fija un nivel máximo de TDS para la misma, sin embargo si fija un valor máximo de conductividad en el agua de 2500 mS/cm. Existe una relación directa generalmente aceptada entre la conductividad (CE) en el agua y el TDS de la misma:

$$TDS \left(\frac{mg}{L} \right) = CE \left(\frac{\mu S}{cm} \right) \cdot 0.64 \quad (\text{Ecuación 1})$$

La Unión Europea en general, no tiene un límite establecido para el TDS. La OMS fija un valor límite de este parámetro en 250 ppm, sin embargo, en la mayoría de países, se considera que el agua es potable por debajo de 500 ppm. En España la mayoría de instalaciones de desalación fija su valor umbral en 350 ppm.

Si el agua va a ser utilizada con otro fin distinto al del agua potable, por ejemplo, irrigación, la concentración de TDS límite considerada es distinta en función de la legislación aplicable. En España se fija un contenido máximo para la conductividad del agua en 2000 ppm (Miliarium. Ingeniería civil y medio ambiente n.d.).

A la hora de aplicar la tecnología de desalación, el agua se divide en tres categorías principales en función del TDS: agua de mar (SW) con una concentración de 35000 ppm o más, agua salobre (BW) entre 1000 y 15000 ppm y agua potable con menos de 500 ppm (Alghoul, et al. 2009). No suele escogerse la NF para la desalación de agua de mar, ya que normalmente por sí sola no consigue reducir la salinidad de la misma hasta los estándares del agua potable, sin embargo funciona eficazmente en la desalación de aguas salobres.

Como generalización, la NF suele usarse en aguas salobres y para la eliminación de iones polivalentes, ya que pierde eficacia a la hora de retener iones monovalentes. Por otro lado, la OI se utiliza para desalar agua de mar y cuando se quieren eliminar iones monovalentes. Aun así, dentro de cada proceso existen tipos de membranas especializados para la desalación de agua de mar y agua salobre.

1.3.2 Procesos de membrana

Todos los procesos de membrana se caracterizan por el uso de una membrana para llevar a cabo una separación particular. La membrana tiene la habilidad de transportar un componente más fácilmente que otros debido a diferencias en propiedades físicas o químicas entre la membrana y los componentes permeantes. El transporte a través de la membrana tiene lugar como resultado de la actuación de una fuerza motriz sobre los componentes del alimento. En muchos casos la velocidad de permeación a través de la membrana es proporcional a la fuerza motriz, es decir, la relación entre el flujo y la fuerza puede ser descrita mediante una ecuación fenomenológica lineal. La proporcionalidad entre el flujo (J) y la fuerza motriz viene dada por:

$$J = -A \cdot \frac{dX}{dx} \quad (\text{Ecuación 2})$$

donde A es llamado el coeficiente fenomenológico y dX/dx es la fuerza motriz expresada como gradiente de X (temperatura, concentración, presión) a lo largo de una coordenada x perpendicular a la barrera de transporte.

Las fuerzas motrices pueden ser gradientes de presión, concentración, potencial eléctrico o temperatura. En el caso de la Nanofiltración y Ósmosis Inversa, así como ocurre en la Micro y Ultrafiltración, la fuerza motriz es un gradiente de presión (ΔP). Yendo desde la microfiltración hasta la ósmosis, tenemos que la resistencia hidrodinámica aumenta en ese orden y por tanto se necesitan mayores fuerzas motrices. Por otro lado el flujo resultante y el tamaño de las partículas retenidas disminuye.

Existen modelos teóricos que explican el mecanismo de transporte de las moléculas a través de la membrana. Se considera que para la MF y UF el flujo a través de la membrana se hace mediante convección, es decir, a través de los poros de la misma. Sin embargo, al hablar de NF se cree que el flujo ocurre mediante dos mecanismos distintos, convección y difusión. Y por último, en la OI se postula que todo el flujo es realizado mediante difusión ya que no existen canales o poros abiertos que permitan el paso de moléculas.

Para explicar la difusión a través de las membranas el modelo más extendido es el de disolución-difusión, que postula que el transporte de agua se realiza en tres pasos separados: absorción en la superficie de la membrana de las moléculas de agua desde la corriente de alimento, transporte por difusión a lo largo del espesor de la membrana, y desorción de las moléculas de agua de la membrana e incorporación a la corriente de permeado.

En todo proceso de membranas se consideran tres corrientes: el agua contaminada o alimento, la corriente de agua limpia obtenida o permeado, y por último el agua concentrada en contaminantes o rechazo.

1.3.3 Nanofiltración

Se trata de la tecnología de membranas más reciente, introducida a finales de los 80 para el ablandamiento de aguas y eliminación del color de determinados efluentes. Las membranas de NF son interesantes debido a dos características (Ibáñez Mengual 2009):

- ✓ Exhiben un alto coeficiente de retención para moléculas neutras mediante exclusión por tamaño.
- ✓ Dada la carga eléctrica de su material constituyente poseen selectividad frente a iones y moléculas cargadas.

Estas características las hacen particularmente interesantes para el tratamiento de efluentes y para la obtención de agua potable, ya que son capaces de eliminar pesticidas, herbicidas, microorganismos, compuestos cancerígenos, etc. En la siguiente tabla (Martínez Armero 2010, Mulder 1996) se muestra un resumen de las características de la Nanofiltración.

Tabla 12. Características de la NF

Nanofiltración	
Modo de operación	Flujo cruzado
Presión de trabajo (transmembrana)	2 – 40 bar
Mecanismo de separación	Solubilidad/difusión/carga(selectividad de ión)
Corte molecular	Materia disuelta: 200 – 20.000 Dalton Sólidos mayores de 0.001 µm
Material	Polimérica asimétrica Compuesta
Tipos de membrana	Configuración Espiral Fibras huecas
Aplicaciones	Desalación de agua salobre Eliminación de microcontaminantes Ablandamiento de aguas Tratamiento de aguas residuales Retención de tintes

1.3.4 Ósmosis inversa

Se trata de la tecnología de membranas más ampliamente usada en la desalación de aguas salobres y marinas, siendo su aplicación más importante la producción de agua potable a partir de agua de mar.

La ósmosis es el movimiento neto del agua desde una zona más diluida a otra con mayor concentración a través de una membrana semipermeable. Sin embargo, si se aplica una presión (ΔP) a la disolución concentrada, y aquella es igual a la diferencia de presión osmótica ($\Delta \pi$) entre las dos disoluciones separadas por la membrana, el flujo de agua a través de la misma cesa, alcanzándose el equilibrio osmótico. Si la presión aplicada es mayor ($\Delta P > \Delta \pi$), el agua fluye desde la disolución concentrada a la diluida, siendo este el fundamento de la Ósmosis Inversa.

De esta manera, la membrana de OI no actúa como un simple filtro, sino como una barrera selectiva, y al contrario que en la MF y UF, la presión osmótica de la disolución a tratar desempeña un papel importante en el diseño, operación y economía del proceso.

La membrana de OI actúa como una barrera para todas las sales disueltas y moléculas inorgánicas y orgánicas con cierta masa molecular. Por el contrario, las moléculas de agua pasan libremente a través de la membrana, generándose así una corriente de agua purificada. Es preciso también que el material de la membrana sea hidrofílico, alcanzándose así rechazos salinos de alrededor del 99%.

En la siguiente tabla se muestran las características de la OI:

Tabla 13. Características de la OI

Ósmosis inversa	
Modo de operación	Flujo cruzado
Presión de trabajo (transmembrana)	5 – 70 bar (en casos especiales hasta 120 bar)
Mecanismo de separación	Solubilidad/difusión
Corte molecular	Materia disuelta: < 200 Dalton
Material	Poliméricas asimétricas Compuestas
Tipos de membrana	Arrollamiento en Espiral Fibras huecas Plana Capilares
Aplicaciones	Desalación de agua de mar y salobre Producción de agua ultrapura (industria electrónica) Concentración de azúcares, zumos, leche, etc.

1.3.5 Pretratamientos utilizados en desalación con membranas de NF y OI

El pretratamiento en este tipo de procesos de membrana es necesario para evitar el ensuciamiento de la membrana. Este ensuciamiento puede ocurrir debido a una gran variedad de contaminantes, incluyendo la materia en suspensión (orgánica e inorgánica), materia orgánica disuelta, sólidos disueltos y material biológico (Greenlee, et al. 2009).

El ensuciamiento provoca la pérdida de producción de las membranas, se considera que existen dos mecanismos de ensuciamiento: de la superficie y de los poros. Además, también puede desarrollarse entre capas de un módulo de membranas, donde los espaciadores están colocados para permitir el paso del concentrado.

En general, en la desalación de agua de mar el mayor problema de ensuciamiento se tiene con el precipitado de carbonato cálcico (CaCO_3), aunque también puede incluir materia particulada, compuestos orgánicos y crecimiento biológico. Por otro lado, al hablar de desalación de aguas salobres el ensuciamiento está causado principalmente por la precipitación de sales.

1.3.5.1 Pretratamiento convencional

Un pretratamiento convencional en una instalación de desalación por membranas suele consistir en una adición de ácido, coagulación, desinfección y filtración.

En primer lugar, se añade ácido para reducir el pH del agua alimento al rango de 5-7, de manera que se consiga aumentar la solubilidad de los iones y evitar los precipitados. Normalmente se añade ácido sulfúrico (H_2SO_4) o clorhídrico (HCl).

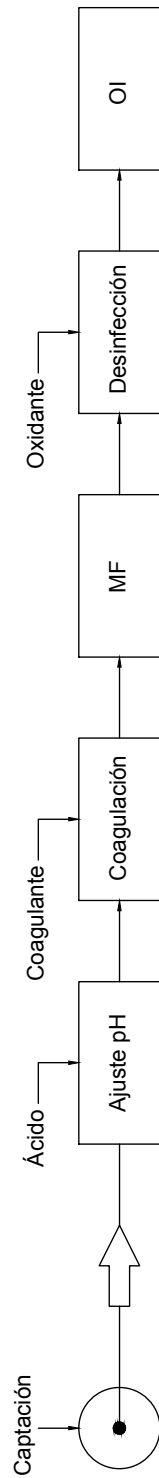


Figura 8. Diagrama de bloques del pretratamiento convencional de NF/OI

Con el fin de eliminar la materia en suspensión del agua se realiza un proceso previo de coagulación. El coagulante provocará la desestabilización de las cargas de la materia coloidal en el agua alimento, consiguiendo su agrupación en flóculos de mayor tamaño que pueden ser más fácilmente retenidos por la membrana y no son causantes de ensuciamiento coloidal.

La filtración puede realizarse mediante distintos tipos de filtro, tales como filtro de arena, grava, filtro de cartucho, etc. En ocasiones se utiliza una combinación de materiales dispuestos en distintas capas de manera que se consigan retener partículas de distintos tamaños. Los filtros de cartucho se utilizan como último paso del pretratamiento antes de la membrana, normalmente tienen tamaños de entre 1 y 10 μm , consiguiendo eliminar partículas que hayan podido pasar los filtros anteriores.

La desinfección se lleva a cabo mediante la adición de un oxidante fuerte, como el ozono, cloro, cloramina, permanganato potásico (KMnO_4) o agua oxigenada (H_2O_2). Normalmente se dosifica en una concentración superior a la necesaria, de manera que quede una concentración residual del mismo que prevenga el crecimiento biológico a lo largo del resto del pretratamiento.

1.3.5.2 Pretratamiento con membranas

En ocasiones el pretratamiento convencional puede no ser efectivo debido a variaciones en el agua alimento. A menudo coloides y partículas en suspensión consiguen pasar el pretratamiento convencional dando lugar al ensuciamiento de la membrana.

De esta forma, se está utilizando como pretratamiento el uso de membranas con tamaño de poro mayor (MF/UF), ambas se limpian mediante un lavado a contracorriente y tienen una flexibilidad de operación que las convierte en una opción muy eficaz para evitar el ensuciamiento en membranas de NF y OI. La UF parece ser la tecnología que representa el mejor balance entre la retención de contaminantes y el flujo de permeado.

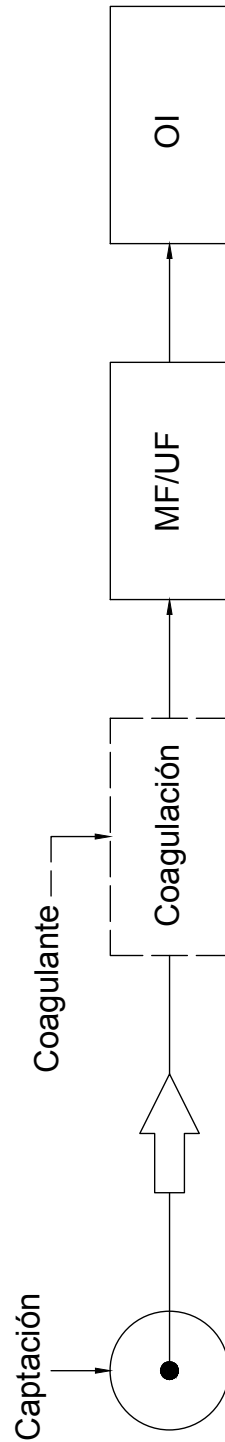


Figura 9. Diagrama de bloques del pretratamiento con membranas para NF/OI

La capacidad de retención de contaminantes de las membranas de MF y UF consigue evitar eficazmente el ensuciamiento en la etapa de NF y OI, permitiendo así flujos de agua tratada mayores que utilizando un pretratamiento convencional (Greenlee, et al. 2009). Además, se consigue aumentar la vida de las membranas de desalación.

Si a este pretratamiento con membranas se le añade una etapa previa de coagulación, el rendimiento del proceso es todavía mayor. La adición de coagulante permite la formación de flóculos, los cuales consiguen por una lado la eliminación de los contaminantes causantes del ensuciamiento, y por otro se forma una capa en la superficie de la membrana cuya estructura es porosa, de manera que evita que la suciedad se adhiera a la superficie de la membrana y consigue evitar la reducción de flujo de permeado.

1.3.6 Acondicionamiento del agua tratada por membranas de OI y NF

El permeado obtenido mediante el proceso de desalación por membranas, o agua producto, normalmente tiene valores extremadamente bajos de alcalinidad (contenido en calcio y carbonato). Por lo tanto, debe adicionarse cal para aumentar la alcalinidad del agua. En ocasiones, si el agua alimento no está muy contaminada, se mezcla el permeado con una pequeña porción de alimento con el fin de aumentar la alcalinidad del mismo.

Además, el permeado suele tener valores de pH ligeramente ácidos. Se hace necesario por tanto un reajuste de pH a la salida de la membrana, normalmente mediante la adición de NaOH.

1.3.7 Tratamiento del concentrado de la desalación por membranas de OI y NF

1.3.7.1 Agua de mar

En el caso de la desalación de agua de mar, el método más común de gestión del concentrado es devolverlo al mismo cuerpo de agua del que se ha tomado el agua alimento. Sin embargo, normalmente se procura verterlo a una distancia prudencial mar adentro de manera que el volumen de agua de mar sea capaz de diluir el concentrado vertido, evitando así el perjuicio para la poseidonia oceánica (Apuntes de Desalación de Aguas n.d.).

1.3.7.2 Agua salobre

El vertido al mismo cuerpo de agua del que se tomó el agua alimento se hace prácticamente imposible en este caso sin cambiar la salinidad de dicho cuerpo.

Una opción es transferirlo a través de una red de alcantarillas hasta la planta de tratamiento de aguas residuales municipal más cercana, donde se trata una mezcla de aguas de distinta procedencia. Esta opción solo es posible en caso de que la concentración de sales en el concentrado no sea muy elevada.

En ocasiones el concentrado puede aprovecharse para su utilización en plantas con resistencia a la salinidad (campos de golf, algunas cosechas) como agua de riego. Normalmente se requiere diluirlo y almacenarlo para su utilización en días de lluvia, además de una posible salinización de los suelos y acuíferos subterráneos.

Otra opción son las lagunas de evaporación, de manera que el agua es vertida en un terreno extenso, cuyo suelo ha sido previamente impermeabilizado, el agua se evaporará de manera que quedará tan solo la sal. Sin embargo este método está causando controversia debido a la salinización de los suelos y la contaminación de los acuíferos subterráneos.

La inyección en pozo profundo, mediante la cual el concentrado es inyectado varios cientos o miles de metros por debajo de los acuíferos subterráneos es otra opción. Este método también tiene sus complicaciones, como la adecuada selección del lugar, el acondicionamiento del concentrado previo, posible actividad sísmica, precipitación de sales, etc.

Un método que está siendo ampliamente investigado para la gestión de concentrados de desalinización es la descarga cero de líquido (ZLD), mediante la cual la recuperación teórica sería del 100%. Esta técnica consiste en la separación completa de la sal del agua mediante el uso de evaporadores, cristalizadores, concentradores de salmuera, etc. De esta manera se tendría únicamente un residuo sólido de sales sin repercusiones en el medio ambiente. El inconveniente de esta técnica es que los costes de la misma pueden superar a los de la planta de desalación inicial.

2 OBJETIVOS

El presente trabajo final de máster tiene como objetivo principal la optimización del diseño del proceso de una instalación combinada de adsorción, precipitación química y tecnología de membranas para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico y cierto grado de salinidad.

Para conseguir el objetivo principal deben culminarse en primer lugar ciertos objetivos específicos:

- ✓ Realización de una búsqueda bibliográfica sobre los métodos de tratamiento de aguas contaminadas con arsénico en presencia de agua salada, mediante precipitación química, adsorción y tecnología de membranas.
- ✓ Búsqueda los rendimientos de las operaciones unitarias indicadas, que servirán como base para la redacción de los antecedentes y alcance de las tecnologías propuestas.
- ✓ Realización del diseño de la instalación, que integrará las técnicas de tratamiento mencionadas. Para ello, se fijaran los valores guía de los contaminantes, la producción del agua tratada de acuerdo con las directrices del Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano (Vigente hasta el 11 de Diciembre de 2013), la gestión de los residuos y el caudal de agua tratada.
- ✓ Obtención de los resultados esperados de la planta de tratamiento, tanto del agua producto como de la gestión de los residuos.
- ✓ Extracción de las conclusiones finales del trabajo fin de máster a partir de las conclusiones parciales obtenidas en la discusión de los resultados.

3 METODOLOGÍA

En el presente Trabajo Final de Máster, se realiza el diseño del proceso de tratamiento de una planta de eliminación de arsénico a partir de datos bibliográficos, se trata de un trabajo fundamentalmente teórico, por lo tanto, la metodología del mismo se centrará principalmente en la parte documental del proceso.

Para la realización del trabajo se han seguido los siguientes pasos:

- ✓ Búsqueda bibliográfica acerca de la problemática.
- ✓ Búsqueda del estado del arte en tratamientos de eliminación de arsénico y sales en aguas.
- ✓ Redacción de los antecedentes y comparativa de tecnologías. Selección de la mejor opción.
- ✓ Diseño teórico del proceso para las distintas alternativas de tratamiento.
- ✓ Comparación de resultados de las distintas alternativas.
- ✓ Redacción de las conclusiones.

3.1 Búsqueda bibliográfica acerca de la problemática

En primer lugar, para poseer un amplio conocimiento de la problemática a tratar, se debe realizar una búsqueda bibliográfica exhaustiva acerca de la misma. Para ello, debe llevarse a cabo una lectura de libros y artículos de investigación en revistas relacionados con el tratamiento de aguas, la contaminación por arsénico y la desalación.

Para poder realizar un diseño de tratamiento óptimo deben tenerse conocimientos acerca de las fuentes naturales y antropogénicas del arsénico, su distribución en los cuerpos de agua, la toxicidad del mismo y las posibles repercusiones de su intoxicación y , sobre todo, la concentración del mismo existente en los cuerpos de agua.

Por otro lado, debe llevarse a cabo una búsqueda similar acerca de la desalación de aguas salobres. Deben conocerse en primer lugar las razones que hacen necesaria la utilización de estos cuerpos de agua, la distribución del agua salada alrededor del mundo y los distintos tipos de agua salada existentes.

Con toda esta información se lleva a cabo la redacción de una introducción teórica al presente Trabajo Fin de Máster, de manera que cualquier persona que desee leerlo pueda tener los conocimientos necesarios acerca de la problemática para poder entender las justificaciones del diseño del tratamiento.

3.2 Búsqueda del estado del arte en tratamientos de eliminación de arsénico y sales en aguas

Con el fin de realizar un diseño de tratamiento de aguas teórico, deben tenerse conocimientos acerca de los distintos tratamientos utilizados por investigadores que persiguen el mismo fin. De esta manera, se realiza una búsqueda acerca de las distintas opciones de eliminación de arsénico que se han probado hasta el momento, de manera que se comprendan los fundamentos y el método de cada una de ellas, así como las ventajas e inconvenientes de las mismas.

Al igual que en la búsqueda bibliográfica anterior, se lleva a cabo también una investigación acerca de los métodos de desalación existentes, sus pros y contras, su eficacia y fundamento de utilización, en función del grado de salinidad del agua.

3.3 Redacción de los antecedentes y comparativa de tecnologías

Una vez se tienen todos los datos acerca de la problemática y posibles tratamientos para el remedio de la misma, se escogen en este caso dos tecnologías distintas para la eliminación de arsénico, adsorción y coagulación química, y se utilizará la tecnología de membranas para llevar a cabo la desalación del agua alimento.

Se procede a continuación, a la elaboración de una comparativa de tratamientos para ambas técnicas, para ello se utilizan los datos proporcionados por distintos investigadores en artículos de investigación. Teniendo en cuenta las concentraciones de contaminante iniciales del agua, la cantidad de reactivos usada, el rendimiento de eliminación de contaminante de la misma, etc.

Una vez realizada dicha comparativa y tras la selección de un agua tipo que se ajuste a la problemática planteada se procede a la selección de las mejores opciones de tratamiento para cada una de las técnicas de eliminación seleccionadas.

3.4 Diseño teórico del proceso para las distintas alternativas de tratamiento

Una vez se poseen los conocimientos acerca de las distintas opciones de tratamiento y se ha seleccionado la mejor opción para cada una de las tecnologías seleccionadas, se procede a la elaboración del diagrama de bloques del proceso. Debe especificarse en cada caso los distintos procesos unitarios del tratamiento, las entradas de reactivo y los residuos producidos en el proceso.

A partir de estos diagramas de bloques y estableciendo unos parámetros de entrada de agua alimento, se procede al cálculo de los valores teóricos de salida de los contaminantes estudiados a partir de los rendimientos de eliminación proporcionados en la bibliografía.

3.5 Comparación de resultados de las distintas alternativas

Tras el cálculo de los valores de contaminante teóricos producidos por las distintas alternativas escogidas, se procede a la comparativa de las mismas, teniendo en cuenta además la cantidad de reactivos necesaria para cada una de las mismas, y la dificultad de puesta en marcha de cada una de ellas.

3.6 Redacción de las conclusiones

Por último, se escoge una opción de tratamiento considerada como óptima para el agua de alimento seleccionada.

Tras la realización completa del Trabajo Fin de Máster se procede a la extracción de las conclusiones finales del mismo, a partir de los resultados obtenidos y las conclusiones parciales sacadas de cada uno de los apartados del mismo.

4 ANTECEDENTES

Para poder realizar un diseño teórico de un proceso de tratamiento, debe tenerse un conocimiento previo de la técnica mediante los datos obtenidos por investigadores en el estado del arte. A continuación se muestra en forma de tabla el estado del arte de las distintas técnicas escogidas para la eliminación de arsénico y sales.

Para la eliminación del arsénico se han escogido tres opciones: adsorción, coagulación y técnicas de membrana, por otro lado, para la desalación del agua se han escogido las técnicas de membrana (NF y OI).

Por lo tanto, a continuación se adjuntan tres tablas distintas, una para los experimentos realizados con adsorción, otra con coagulación y otra con tecnología de membranas. Se adjuntan en tablas distintas ya que cada técnica se basa en unos principios distintos y los parámetros a tener en cuenta no son los mismos en consecuencia.

Cada una de ellas contiene los parámetros que es necesario conocer para el diseño posterior de cada una de las técnicas, así como la referencia de la bibliografía de donde se han obtenido los datos.

4.1 Comparativa de técnicas de adsorción

Tabla 14. Comparativa técnicas de adsorción

C_0 As (ppm)	Adsorbente	Configuración	pH	Tiempo Contado	Rendimiento	Comentarios	Referencia
1 [As(V)]	Fe ₂ O ₃	Partículas Fe ₂ O ₃ 2g/L + UF	3.5	60 min	99 %	UF retiene eficazmente las partículas de Fe ₂ O ₃	(Zaspalis, Pagana and Sklari 2007)
15	MnO ₂	Partículas 2.5 g/L + MF	5	4 h	>90 %	MnO ₂ oxida el As(III) a As(V)	(Zhang and Sun 2013)
10	Hojas de pino (<i>Pinus roxburghii</i>)	Seco y pulverizado 20 g/L	4	35 min	3.37 mg _{As} /g _{adsorbente}	Agitación 30 min a 100 r.p.m.	(Shafique, et al. 2012)
5	Hematita	Pulverizado 5 g/L	5	3 h	20 %		(Aredes, Klein and Pawlik 2013)
	Magnetita						
	Goethita	100%					
	Laterita						
0.1-0.4	Al ₂ O ₃	Pulverizado 1 g/L	6.1	4 h	92 %		(Hlavay and Polyak 2005)

Tabla 14 (cont.). Comparativa técnicas de adsorción

C ₀ As (ppm)	Adsorbente	Configuración	pH	Tiempo Contado	Rendimiento	Comentarios	Referencia
20-100	AA	Columna	7.6	5 h	96.2 %		(Singh and Pant 2004)
10	Hematita	Columna	4.2		100 %		(Altundogan, et al. 2000)
0-0.6	HFO	Columna	9		95 %		(Lenoble, et al. 2002)
0.5-10	GFH	Columna	8-9		>98 %		(Driehaus, Jekel and Hildebrand 1998)
20	Ferrihidrita	Columna	9.2		99.69 %		(Raven, Jain and Loeppert 1998)
0-150	Ferrihidrita	Columna	7		92 %		(Lafferty and Loeppert 2005)
0.2-2	ZVI	Partículas 625-2500 ppm	7	30 min-3 h	93 %		(Ramaswami, Tawachsupa and Isleyen 2001)
0.2-2	ZVI	Partículas 625 ppm		3 h	90 %		(Li, et al. 2011)
1	HFO	Partículas 16 ppm	6-9		99 %		

4.2 Comparativa de técnicas de coagulación

Tabla 15. Comparativa técnicas de coagulación

C ₀ As (ppb)	Coagulante	Dosis de coagulante (ppm)		pH	Agitación	Rendimiento	Filtración	Comentarios	Referencia
29	FeCl ₃	9	6		1 min 200 r.p.m.	>80 %			(Xu, Capito and Cath 2013)
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	18			20 min 30 r.p.m.	>80 %	ED (190 A/m ²)		
				7		30 min sedim.	86.7%		
138	FeCl ₃	10	7.5		1 min 300 r.p.m. 10 min 70 r.p.m.	90 %	MF (Needham) Q=138 mL/min v=4000 m/s ΔP=34.5 KPa		(Wickramasinghe, et al. 2004)
60	Fe ₂ (SO ₄) ₃	7.5	6.8			98.3 %	MF (0.22 μm) Acetato Celulosa		(Han, et al. 2002)
100	FeCl ₃	11.5	7		10-20 s 300 r.p.m.	97 %	MF (PVDF, 0.1 μm) Q=0.9 L/h J=45 L/m ² ·h		(Calderon, et al. 2013)
	Electrocoagulación				96 %				
158	FeCl ₃	100			30 min	93.7 %	MF (0.4 μm) Q=0.4 L/min		(Meng, et al. 2001)
100-1000	FeCl ₃	7.6	6.5			97 %	Filtro por gravedad Q=80 L/h		(Karcher, et al. 1999)
20	FeCl ₃	4.9				98 %	Nitrato Celulosa (0.1 μm)		(Hering, et al. 1997)
	Alumbre	20	7		1 min 100 r.p.m.				

4.3 Comparativa de técnicas de membrana

Tabla 16. Comparativa técnicas de membrana

C ₀ As (ppb)	TDS ₀ (ppm)	Tipo membrana	pH	Condiciones operación	Rendimiento eliminación		Comentarios	Referencia
					As	TDS		
49.5	8000	OI (ESPA B, Dow)	7.6	T=20 °C Q=120 L/h ΔP=40 bar	95 %	99.33 %		(Teychene, et al. 2013)
51		NF (PPT-9908, Perma)	5	T=30 °C Q _F =10 L/min ΔP=70 bar	99.8 %			(Harisha, et al. 2010)
50	50	OI (ES-10, Nitto Electric)	7	v=1.14·10 ⁻⁶ m/s ΔP=1.5 MPa	75 % As(III)	97 % NaCl		(Kang, et al. 2000)
					95 % As(V)			
428	1290	NF (NF-300, Osmotics)	8.5	v=18.11 cm/s Q=417 L/h ΔP=7 bar	95 %	53 %		(Saitua, Gil and Perez 2011)
100-1000		NF (NF-2540, Dow)	8	T=25 °C ΔP=6 bar	97 %			(Figoli, et al. 2010)
180		NF (NF-300, Osmotics)	8	T=25 °C Q=4117 L/h ΔP=2 bar	91.6 %			(Perez and Saitua 2010)
					93 %			
376		NF (NF-1, Sepromembranes)	7	v=1.16 m/s ΔP=12 Kg/cm ²	98 %		Preoxidación con 5 ppm de KMnO ₄ durante 40 min	(Sen, Manna and Pal 2010)

4.4 Selección de las mejores opciones

A continuación se procederá a la selección de la mejor opción para cada una de las técnicas de eliminación de arsénico tratadas. Para ello, se tendrán en cuenta distintos factores.

Obviamente uno de los factores a considerar será que posea un elevado rendimiento de eliminación de contaminante, el rendimiento se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_F}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 3})$$

donde:

- C_0 : es la concentración de contaminante a la entrada del proceso
- C_F : es la concentración de contaminante a la salida del proceso
- R : es el rendimiento del proceso en la eliminación del contaminante

Además, se tendrán en cuenta que la concentración de entrada del experimento sea similar a la tratada en este diseño teórico, en el cual trabajaremos con concentraciones de entre 0 y 150 ppb de arsénico y un TDS de entre 2500 y 10000 ppm.

Se intentará que el pH del proceso sea lo más cercano posible a la neutralidad, de manera que el gasto en reactivos para el ajuste del mismo sea el mínimo posible. Y por último, se procurará que los reactivos necesarios estén disponibles comercialmente y su manejo y almacenamiento no conlleve complicaciones, así como también se tendrá en cuenta su toxicidad.

4.4.1 Oxidación y ajuste del pH

En primer lugar, ya que en todos los procesos de eliminación de arsénico se hace necesaria una oxidación del As(III) presente a As(V) para que la eliminación sea efectiva, se incluirá en todos los casos la etapa previa de oxidación. Se ha escogido como oxidante el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Es un producto disponible comercialmente, no produce sales residuales, consigue una oxidación efectiva del As(III), y se evitan los problemas de formación de subproductos de la desinfección (DBPs).

Para el ajuste de pH necesario en todos los procesos se han escogido ácido clorhídrico (HCl) e hidróxido de sodio (NaOH). Ambos son productos ampliamente usados con este cometido en gran variedad de procesos, ya que son capaces de variar rápidamente el pH de la disolución, además, están disponibles comercialmente y en la gran mayoría de ejemplos estudiados se utilizan para el pre- y post- ajuste de pH.

4.4.2 Adsorción

A la hora de escoger una de las opciones de adsorción, el primer parámetro que se ha tenido en cuenta es que el medio adsorbente estuviera en formato columna, ya que la adición del mismo en forma particulada dificultaría la filtración posterior y la gestión del residuo de la misma. Por otro lado, se ha mirado que el tiempo de contacto no especificaran un tiempo de contacto de varias horas, de manera que se pueda efectuar la operación en continuo y no por lotes.

Se ha buscado un adsorbente disponible comercialmente, de manera que no se tenga que proceder a su fabricación, y que los valores de concentración inicial de arsénico sean similares a los establecidos para el diseño del proceso.

Tras observar todos estos parámetros se ha decidido escoger la opción de (Driehaus, Jekel and Hildebrand 1998), con un pH de 8-9 y un rendimiento mayor del 98% utilizando hidróxido férrico granular (GFH).

4.4.3 Coagulación

Para la elección del método de coagulación, se ha tenido en cuenta el pH necesario, siendo más deseables los cercanos al pH neutro. En todos los estudios se presentaba el cloruro férrico (FeCl_3) como el más eficaz para la eliminación del arsénico del agua, de manera que se ha escogido como coagulante en el diseño del proceso.

Además, se ha buscado el uso de una baja cantidad de coagulante, una cantidad inicial de arsénico similar a la establecida y por su puesto un alto rendimiento de eliminación.

De esta manera, se ha escogido la opción de (Calderon, et al. 2013) con 11.5 ppm de FeCl_3 , con un pH de 7, una agitación de entre 10 y 20 segundos a 300 rpm y un rendimiento de eliminación de arsénico del 97% tras la microfiltración.

4.4.4 Tecnología de membranas

Por último, se ha escogido una opción de membranas, esta será utilizada tanto en el diseño del proceso utilizando solo la tecnología de membranas para la eliminación de arsénico y salinidad, como para la desalación del agua tras los procesos de adsorción y coagulación.

Se ha escogido la opción de (Teychene, et al. 2013), ya que los valores iniciales de contaminante son similares a los establecidos para el diseño, la membrana utilizada está disponible comercialmente, el pH es de 7.6 y los rendimientos de eliminación de arsénico (95%) y TDS (99.33%) son más que satisfactorios.

5 SEGURIDAD Y SALUD

5.1 Información de las fichas de seguridad

Para tomar las medidas necesarias para la protección de la salud y para la seguridad del lugar de trabajo, se deben de conocer las fichas de seguridad de todas las sustancias con las que se trabaja.

A continuación se hace referencia a los datos de seguridad más importantes a tener en cuenta al trabajar con cada uno de los compuestos.

5.1.1 *Arsénico*

Peligros químicos

Por calentamiento intenso se producen humos tóxicos. Reacciona violentamente con oxidantes fuertes y halógenos originando peligro de incendio y explosión. Reacciona con agentes reductores produciendo gas tóxico e inflamable de arsina.

Efectos de exposición

De corta duración: La sustancia puede afectar al tracto gastrointestinal, dando lugar a gastroenteritis grave, pérdida de fluidos y electrolitos, alteraciones cardíacas, "shock" y convulsiones. La exposición muy por encima del OEL puede producir la muerte. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.

De larga duración: La sustancia puede afectar a las membranas mucosas, piel, sistema nervioso periférico, hígado y la médula ósea, dando lugar a neuropatías, desórdenes en la pigmentación, perforación del tabique nasal, hiperqueratosis, anemia, alteraciones hepáticas. Esta sustancia es carcinógena para los seres humanos. La experimentación animal muestra que esta sustancia posiblemente cause efectos tóxicos en la reproducción humana.

Almacenamiento

Separado de oxidantes fuertes, ácidos, halógenos, alimentos y piensos. Bien cerrado. Medidas para contener el efluente de extinción de incendios. Almacenar en un área sin acceso a desagües o alcantarillas.

Clasificación Reglamento (CE) nº 1272/2008.

- Carc. 1A
- Tox. ag. 2
- Corr. cut. 1B
- Acuático agudo. 1
- Acuático crónico.

Pictogramas de peligrosidad



Indicaciones de peligro

- H350 Puede provocar cáncer <indíquese la vía de exposición si se ha demostrado concluyentemente que el peligro no se produce por ninguna otra vía>.
- H300 Mortal en caso de ingestión.
- H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
- H410 Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.

Consejos de prudencia

- P201 Pedir instrucciones especiales antes del uso.
- P202 No manipular la sustancia antes de haber leído y comprendido todas las instrucciones de seguridad.

- P260 No respirar el polvo/el humo/el gas/la niebla/los vapores/el aerosol.
- P264 Lavarse...concienzudamente tras la manipulacion.
- P270 No comer, beber ni fumar durante su utilización.
- P501 Eliminar el contenido/el recipiente segun Directive 94/62/CE o 2008/98/CE.
- P273 Evitar su liberación al medio ambiente.
- P280 Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.
- P281 Utilizar el equipo de protección individual obligatorio.
- P301+P310 EN CASO DE INGESTIÓN: Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA o a un médico.
- P301+P330+P331 EN CASO DE INGESTIÓN: Enjuagarse la boca. NO provocar el vómito.
- P303+P361+P353 EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL (o el pelo): Quitarse inmediatamente las prendas contaminadas. Aclararse la piel con agua o ducharse.
- P304+P340 EN CASO DE INHALACIÓN: Transportar a la víctima al exterior y mantenerla en reposo en una posición confortable para respirar.
- P305+P351+P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.
- P308+P313 EN CASO DE exposición manifiesta o presunta: Consultar a un médico.
- P310 Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un médico.
- P321 Se necesita un tratamiento específico (ver en esta etiqueta).
- P330 Enjuagarse la boca.
- P338 Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.
- P363 Lavar las prendas contaminadas antes de volver a usarlas.
- P391 Recoger el vertido.
- P405 Guardar bajo llave.

5.1.2 *Peróxido de hidrógeno*

Peligros químicos

La sustancia se descompone al calentarla suavemente o bajo la influencia de la luz, produciendo oxígeno, que aumenta el peligro de incendio. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reductores causando peligro de incendio o explosión particularmente en presencia de metales. Ataca a muchas sustancias orgánicas, ej. textiles y papel.

Efectos de exposición

De corta duración: La sustancia es corrosiva para los ojos y la piel. El vapor irrita el tracto respiratorio. La ingestión de esta sustancia puede producir burbujas de oxígeno (embolia) en la sangre, dando lugar a shock.

Prolongada o repetida: Los pulmones pueden resultar afectados por la inhalación de concentraciones altas. La sustancia puede afectar al cabello, dando lugar a decoloración.

Almacenamiento

Separado de sustancias combustibles y reductoras, alimentos y piensos, bases fuertes, metales. Mantener en lugar fresco. Mantener en la oscuridad. Almacenar en contenedor con un sistema de venteo. Almacenar solamente si está estabilizado.

Clasificación Reglamento (CE) nº 1272/2008.

- Tox. ag. 4
- Les oc. 1

Pictogramas de peligro



Indicaciones de peligro

- H302 Nocivo en caso de ingestión.
- H318 Provoca lesiones oculares graves.

Consejos de prudencia

- P264 Lavarse...concienzudamente tras la manipulación.
- P270 No comer, beber ni fumar durante su utilización.
- P280 Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.
- P301+P312 EN CASO DE INGESTIÓN: Llamar a un CENTRO DE INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA o a un médico si se encuentra mal.
- P305+P351+P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.
- P310 Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un médico.

5.1.4 Hidróxido de sodio

Peligros químicos

La disolución en agua es una base fuerte que reacciona violentamente con ácidos y es corrosiva con metales tales como: aluminio, estaño, plomo y cinc, formando gas combustible (hidrógeno - ver FISQ:0001). Reacciona con sales de amonio produciendo amoníaco, originando peligro de incendio. El contacto con la humedad o con el agua genera calor.

Efectos de exposición

De corta duración: La sustancia es corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosivo por ingestión.

Prolongada o repetida: El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis.

Almacenamiento

Separado de alimentos y piensos, ácidos fuertes y metales. Almacenar en el recipiente original. Mantener en lugar seco. Bien cerrado. Almacenar en un área sin acceso a desagües o alcantarillas.

Clasificación Reglamento (CE) nº 1272/2008.

- Irrit. oc. 2
- Irrit. cut. 2

Pictogramas de peligro



Indicaciones de peligro

- H319 Provoca irritación ocular grave.
- H315 Provoca irritación cutánea.

Consejos de prudencia

- P264 Lavarse...concienzudamente tras la manipulacion.
- P280 Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.
- P302+P352 EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con agua y jabón abundantes.
- P305+P351+P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.
- P321 Se necesita un tratamiento específico (ver en esta etiqueta).
- P501 Eliminar el contenido/el recipiente segun Directive 94/62/CE o 2008/98/CE.

5.1.5 *Ácido clorhídrico*

Peligros químicos

La disolución en agua es un ácido fuerte, reacciona violentamente con bases y es corrosiva. Reacciona violentamente con oxidantes formando gas tóxico de cloro (ver ICSC 0126). Ataca a muchos metales en presencia de agua formando gas inflamable/explosivo de hidrógeno (ver ICSC 0001).

Efectos de exposición

De corta duración: La evaporación rápida del líquido puede producir congelación. La sustancia es corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación de altas concentraciones del gas puede originar neumonitis y edema pulmonar, dando lugar a síndrome de disfunción reactiva de las vías aéreas (RADS) (ver Notas). Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.

Prolongada o repetida: La sustancia puede afectar al pulmón, dando lugar a bronquitis crónica. La sustancia puede causar erosiones dentales. _

Almacenamiento

Separado de sustancias combustibles y reductoras, oxidantes fuertes, bases fuertes, metales. Mantener en lugar fresco, seco y bien ventilado.

Clasificación Reglamento (CE) nº 1272/2008.

- Corr. cut. 1B, STOT única 3

Pictogramas de peligro



Indicaciones de peligro

- H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
- H335 Puede irritar las vías respiratorias.

Consejos de prudencia

- P260 No respirar el polvo/el humo/el gas/la niebla/los vapores/el aerosol.
- P261 Evitar respirar el polvo/el humo/el gas/la niebla/los vapores/el aerosol.
- P264 Lavarse...concienzudamente tras la manipulacion.
- P271 Utilizar únicamente en exteriores o en un lugar bien ventilado.
- P280 Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.
- P301+P330+P331 EN CASO DE INGESTIÓN: Enjuagarse la boca. NO provocar el vómito.

5.2 Gestión de los residuos

En la Unión Europea no están establecidas pautas homogéneas para la eliminación de residuos químicos, los cuales tienen carácter de residuos especiales, quedando sujetos su tratamiento y eliminación a los reglamentos internos de cada país. Por tanto, en cada caso, procede contactar con la autoridad competente, o bien con los gestores legalmente autorizados para la eliminación de residuos.

En España la reglamentación a cumplir es la dada en la Ley 10/1998 de 21 de Abril o Ley de Residuos, publicada en BOE 22/04/98.

Los residuos del proceso que contengan productos químicos deben ser tratados de manera especial, ya que pueden producir contaminación del medio ambiente en caso de ser vertidos de manera incorrecta.

La mejor opción a la hora de tratar dichos residuos es enviarlos un gestor autorizado y especializado en la materia, el cual se encargará de su correcto tratamiento.

Para ello debe procederse a su análisis y correcto etiquetado según la normativa vigente. De acuerdo con la disposición adicional primera del R.D 952/1997 que corresponde a una modificación al reglamento de Ejecución 833/1988 de residuos,

tendrán consideración de residuos tóxicos y peligrosos los que figuren en la lista de residuos peligrosos aprobada por la Decisión 94/904/CE del Consejo del 22 de diciembre, de acuerdo con el apartado 4 del artículo 1 de la Directiva 91/689/CEE.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de contaminantes tomados vienen de una analítica de agua salobre tipo, con contaminación por arsénico (Teychene, et al. 2013). Los valores de los parámetros físico-químicos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 17. Analítica de agua salobre tipo contaminada con arsénico

Parámetro	Concentración (ppm)
NaCl	6554
Na ₂ SO ₄	1256
KCl	196,4
NaHCO ₃	55
NaF	0,76
MgCl ₂	2958
CaCl ₂	411,8
KBr	10,76
AsNaO ₂	0,086
pH	7,6
TDS	8000

Debe observarse que tanto el valor de la concentración de arsénico como el de TDS superan los establecidos. En el caso del arsénico era de 10 ppb según el RD 140/2003, y en el caso del TDS, a pesar de no haber legislación expresa que lo determine, se toma como un valor de 350 ppm.

Los valores de concentración de arsénico y TDS han sido tomados como referencia para llevar a cabo el diseño. Se han tomado varios valores de concentración para ambos parámetros en el mismo rango que los que posee el agua tipo seleccionada.

A continuación se mostrarán los distintos diseños de tratamiento realizados para cada una de las opciones de tratamiento seleccionadas. Se mostrará en primer lugar el diagrama de bloques del proceso, seguido de los cálculos de salida de contaminantes a partir de los rendimientos de eliminación dados en la bibliografía. Por último se mostrarán los valores límite de contaminantes que serían aceptados en el agua alimento en cada caso, también en función de la capacidad de eliminación del sistema según los rendimientos dados.

6.1 Diseño del tratamiento mediante adsorción/OI

Como se observa en el diagrama de bloques en primer lugar se tiene la captación del agua alimento. Esta debe pasar un control de calidad, de manera que los parámetros físico-químicos de la misma no sobrepasen los valores límite de contaminantes que se estimarán a continuación.

En caso de que no pase el control de calidad el agua será devuelta al distribuidor, ya que no puede realizarse un tratamiento eficaz con el proceso diseñado. En caso de cumplir los requisitos el agua pasa a almacenamiento antes de comenzar con el proceso de tratamiento.

En primer lugar se realiza una oxidación previa del As(III) a As(V), para que tanto la adsorción como la OI sean eficaces en la eliminación de arsénico. Para ello se lleva a cabo la dosificación de peróxido de hidrógeno en el sistema. El pH óptimo para la adsorción del arsénico en el lecho de GFH era de 8-9, por lo tanto, debe adicionarse NaOH para aumentar el pH del agua captada hasta los valores deseados. Debe tenerse en cuenta el análisis físico-químico realizado en el control de calidad del agua para determinar la dosis de NaOH necesaria.

A continuación se pasa al proceso de adsorción, en el cual el agua pasa a través de un lecho de GFH en el cual quedará adsorbido gran parte del arsénico del agua. Tras el proceso de adsorción, debe corregirse el pH hasta valores neutros, de manera que no se dañe la membrana de UF del proceso unitario siguiente.

La MF es llevada a cabo con el fin de realizar el pretratamiento para la OI, de manera que los contaminantes con mayor tamaño queden retenidos por esta membrana, impidiendo así un gran nivel de ensuciamiento de la membrana de OI que supondría un gran aumento de los costes del proceso. La MF genera un residuo (R1), correspondiente al concentrado de dicho proceso de membranas.

A continuación, se procede al tratamiento de OI, mediante el cual serán eliminadas sales y también arsénico del remanente del proceso de adsorción. Este proceso genera un segundo residuo (R2), correspondiente al concentrado del proceso de OI.

Una vez osmotizada el agua, se almacena antes de proceder a su acondicionamiento. Este incluye una regulación de la alcalinidad, ya que la OI la reduce demasiado, una corrección del pH en caso de ser necesario, y por último una desinfección mediante la dosificación de un oxidante. Normalmente suele dosificarse cloro, ya que deja una concentración residual del mismo de manera que sigue funcionando a través de las redes de suministro de aguas.

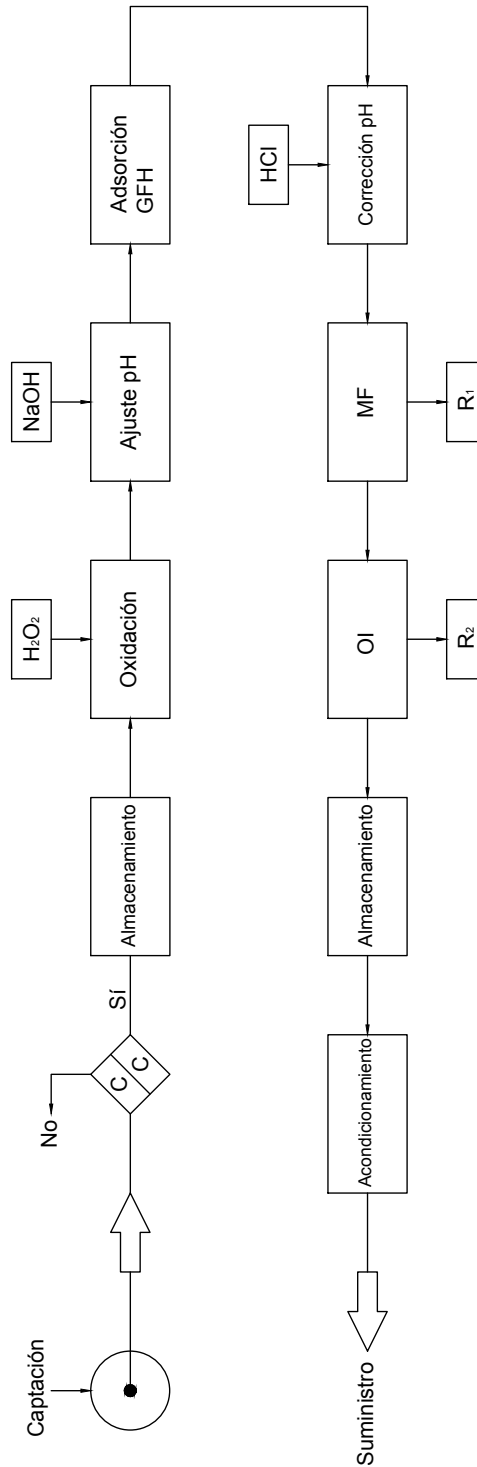


Figura 10. Diagrama de bloques del proceso de adsorción/OI

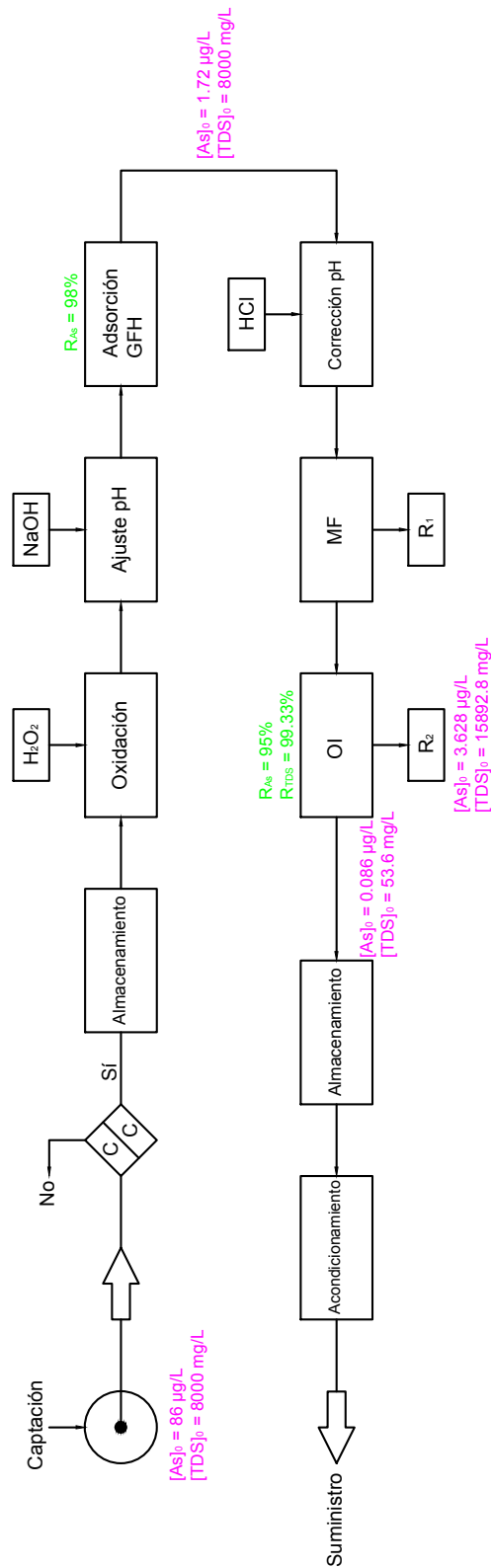


Figura 11. Diagrama de bloques del proceso de adsorción/OI con balances

6.1.1 Valores de salida de contaminantes tras el proceso de adsorción/OI

Suponiendo unos valores de entrada de arsénico y TDS y realizando unos balances a partir de los valores de rendimiento obtenidos de la bibliografía, se procede al cálculo de los valores de salida en el agua producto. Debe tenerse en cuenta que el arsénico es eliminado tanto por el proceso de adsorción como por el de OI, de manera que la concentración final del mismo debe tener en cuenta los rendimientos de eliminación de ambos procesos.

$$C_{FAs} = C_{0As} \cdot \left(1 - \frac{R_{Ads}}{100}\right) \cdot \left(1 - \frac{R_{OI}}{100}\right)$$

- C_{FAs} : concentración de arsénico en el agua producto
- C_{0As} : concentración de arsénico en el agua alimento
- R_{ads} : rendimiento de eliminación del proceso de adsorción
- R_{OI} : rendimiento de eliminación del proceso de OI

Tabla 18. Valores teóricos de contaminantes del tratamiento de adsorción/OI

C₀ As (ppb)	C₀ TDS (ppm)	R adsorción (%)	R OI As (%)	R OI TDS (%)	C_F As (ppb)	C_F TDS (ppm)
30	2500	98	95	99,33	0,03	16,75
30	5000	98	95	99,33	0,03	33,5
30	10000	98	95	99,33	0,03	67
50	2500	98	95	99,33	0,05	16,75
50	5000	98	95	99,33	0,05	33,5
50	10000	98	95	99,33	0,05	67
100	2500	98	95	99,33	0,1	16,75
100	5000	98	95	99,33	0,1	33,5
100	10000	98	95	99,33	0,1	67
150	2500	98	95	99,33	0,15	16,75
150	5000	98	95	99,33	0,15	33,5
150	10000	98	95	99,33	0,15	67

Como puede observarse, en todos los casos los valores de salida de arsénico y TDS están muy por debajo de los límites marcados. Para que el proceso de tratamiento no fuera efectivo los valores de arsénico y TDS deberían ser superiores a los calculados haciendo otro balance a partir de los rendimientos:

Tabla 19. Valores límite de contaminantes para el tratamiento de adsorción/OI

Valor límite As (ppb)	10000
Valor límite TDS (ppm)	52238,80

6.1.2 Gestión de los residuos del tratamiento de adsorción/OI

El residuo del proceso de MF tendrá las sustancias retenidas por la membrana, que en el caso de este corte molecular suelen ser materia particulada, materia orgánica, sustancias húmicas, etc. Esta tecnología de membranas suele generar poca cantidad de concentrado, ya que el tamaño de poro es relativamente grande y la presión aplicada pequeña. Debería procederse al análisis del residuo R1 antes de decidir su gestión. En caso de cumplir los requisitos establecidos por la ley vigente podría verse directamente a cauce público, en caso contrario, una opción es el acondicionamiento del mismo y la dilución, hasta que alcance los valores necesarios para su vertido o su envío a un gestor de residuos especializado.

El residuo del proceso de OI siempre causará más controversia, debido a su elevado volumen y salinidad. Ya se han comentado anteriormente las distintas alternativas posibles para la gestión de concentrados de procesos de OI. Sería necesario un estudio de las distintas posibilidades en función de las características del concentrado y de la zona de implantación. Al tratarse de desalación de un agua salobre, el volumen del R2 no será muy elevado, de manera que podría estudiarse la opción de lagunas de evaporación en caso de gestión en interior, la cual suele ser la más económica y menos contaminante en estos casos. En caso de estar situada la planta de tratamiento en la costa, la opción más recomendable sería el vertido en el mar, ya que esta corriente tendrá poca cantidad de arsénico y su volumen no alterará los valores de salinidad del cuerpo de agua que la recibe.

6.2 Diseño del tratamiento mediante coagulación/OI

El proceso de tratamiento comienza de la misma forma, con la captación del agua y un control de calidad de manera que cumpla los valores límite capaces de tratar por la planta de tratamiento. En este caso también es necesaria una oxidación previa del As(III) a As(V), de manera que permita la eficaz eliminación de este último en el proceso de coagulación.

En este caso, el ajuste de pH debe realizarse solo en caso necesario, ya que el proceso de coagulación tenía su pH óptimo en 7. Se tendrán por tanto dos depósitos, uno con HCl para dosificar en caso de que el agua tenga un pH superior a 7, y otro de NaOH para dosificar en caso de poseer un valor inferior a 7.

A continuación se procede al proceso de coagulación. Para ello se dosifica FeCl₃ en una dosis de 11.5 ppm. La agitación necesaria para la dispersión del mismo se hará provocando un flujo turbulento en la instalación.

Posteriormente, se procede directamente a la MF, ya que en este caso no es necesario un reajuste del pH. A diferencia del anterior, en este paso la MF retendrá los flóculos formados en el proceso anterior, de manera que el residuo R1 de la misma tendrá una composición distinta.

El proceso de OI retendrá parte del As restante y las sales del agua, generando un residuo R2 similar al del proceso anterior. Por último se procederá al almacenamiento y posterior acondicionamiento del agua producto, siguiendo también las mismas pautas que en el caso anterior.

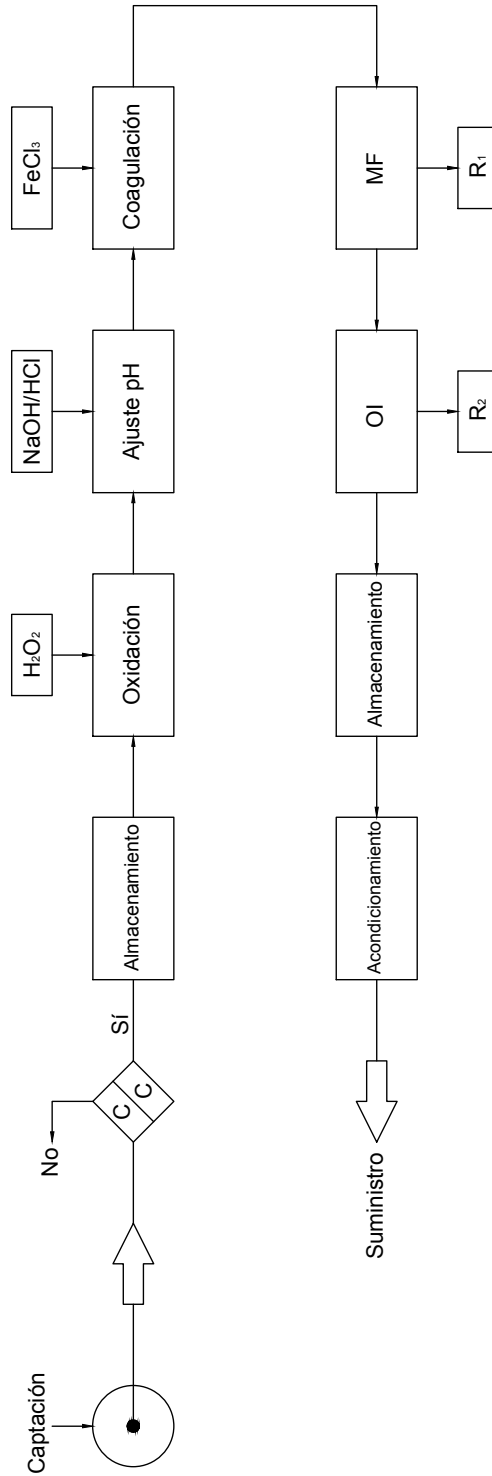


Figura 12. Diagrama de bloques del proceso de coagulación/OI

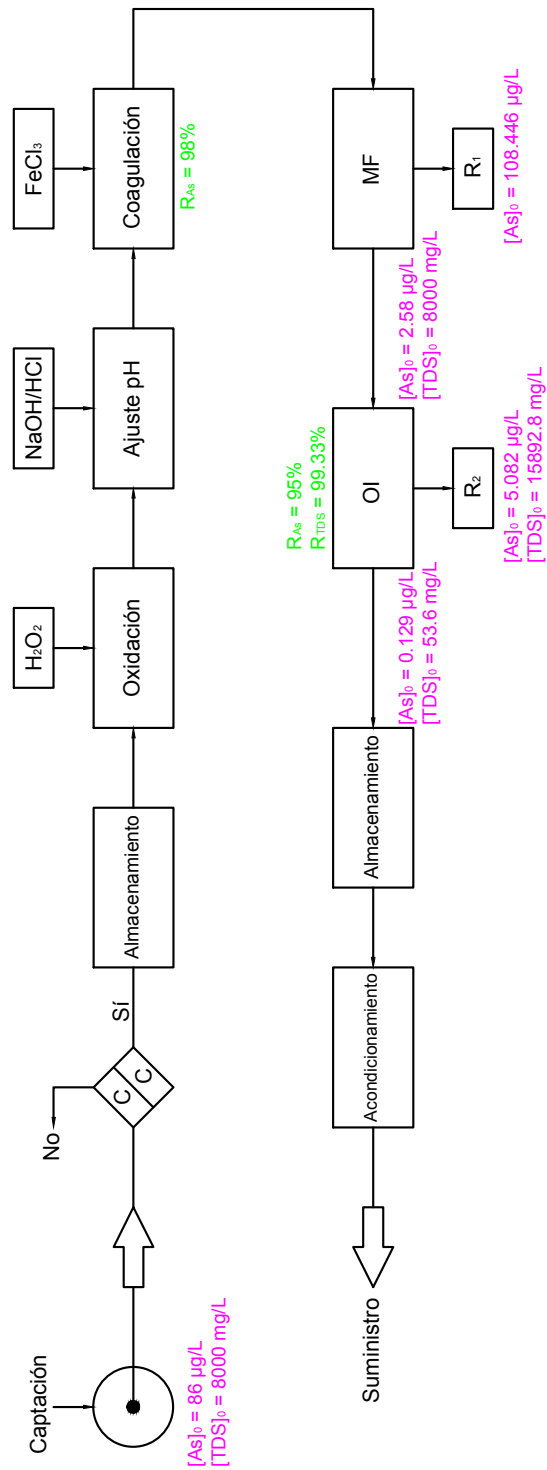


Figura 13. Diagrama de bloques del proceso de coagulación/OI con balances

6.2.1 Valores de salida de contaminantes tras el proceso de coagulación/OI

En la siguiente tabla se muestran los valores de entrada y salida, establecidos y simulados mediante balances de rendimiento del proceso.

Tabla 20. Valores teóricos de contaminantes del tratamiento coagulación/OI

C₀ As (ppb)	C₀ TDS (ppm)	R coagulación (%)	R OI As (%)	R OI TDS (%)	C_F As (ppb)	C_F TDS (ppm)
30	2500	97	95	99,33	0,045	16,75
30	5000	97	95	99,33	0,045	33,5
30	10000	97	95	99,33	0,045	67
50	2500	97	95	99,33	0,075	16,75
50	5000	97	95	99,33	0,075	33,5
50	10000	97	95	99,33	0,075	67
100	2500	97	95	99,33	0,15	16,75
100	5000	97	95	99,33	0,15	33,5
100	10000	97	95	99,33	0,15	67
150	2500	97	95	99,33	0,225	16,75
150	5000	97	95	99,33	0,225	33,5
150	10000	97	95	99,33	0,225	67

Al igual que en el caso anterior, todos los valores cumplen la legislación vigente. Los valores límite de contaminante en el agua alimento a partir de los cuales no se podría cumplir la legislación son los siguientes:

Tabla 21. Valores límite de contaminantes para el tratamiento de coagulación/OI

Valor límite As (ppb)	6666,67
Valor límite TDS (ppm)	52238,81

6.2.2 Gestión de los residuos del tratamiento de coagulación/OI

En este caso el R1 procedente del proceso de MF conlleva una controversia mayor, ya que contiene flóculos del proceso de coagulación. Estos flóculos poseerán elevadas cantidades de hierro, procedente del coagulante, y arsénico adsorbido en su superficie. En este caso, aunque siga tratándose de volúmenes pequeños de concentrado, lo más correcto sería llevar a un gestor de residuos autorizado para que disponga del mismo correctamente.

Para el caso del R2 del proceso de OI las consideraciones a tener en cuenta son las mismas que en el caso anterior.

6.3 Diseño del tratamiento mediante OI

Tras la captación y control de calidad del agua para ver si puede ser tratada mediante esta planta, se procede a su almacenamiento y oxidación como en los casos anteriores. A continuación, en función del valor de pH obtenido en el control de calidad, se adicionará ácido o base hasta alcanzar un valor de 7.6.

En este caso el agua pasa directamente al proceso de MF, mediante el cual se retendrán las partículas de tamaño grande, materia orgánica, etc. De este proceso se obtendrá un residuo R1.

Directamente el agua pasará al proceso de OI, que en esta opción se encarga de la eliminación completa del arsénico y de las sales disueltas. En este caso el residuo R2 contendrá arsénico, de manera que deben tenerse unas consideraciones distintas a la hora de su gestión.

Por último, se procederá al almacenamiento y posterior acondicionamiento del permeado, al igual que en los casos anteriores, antes de su suministro.

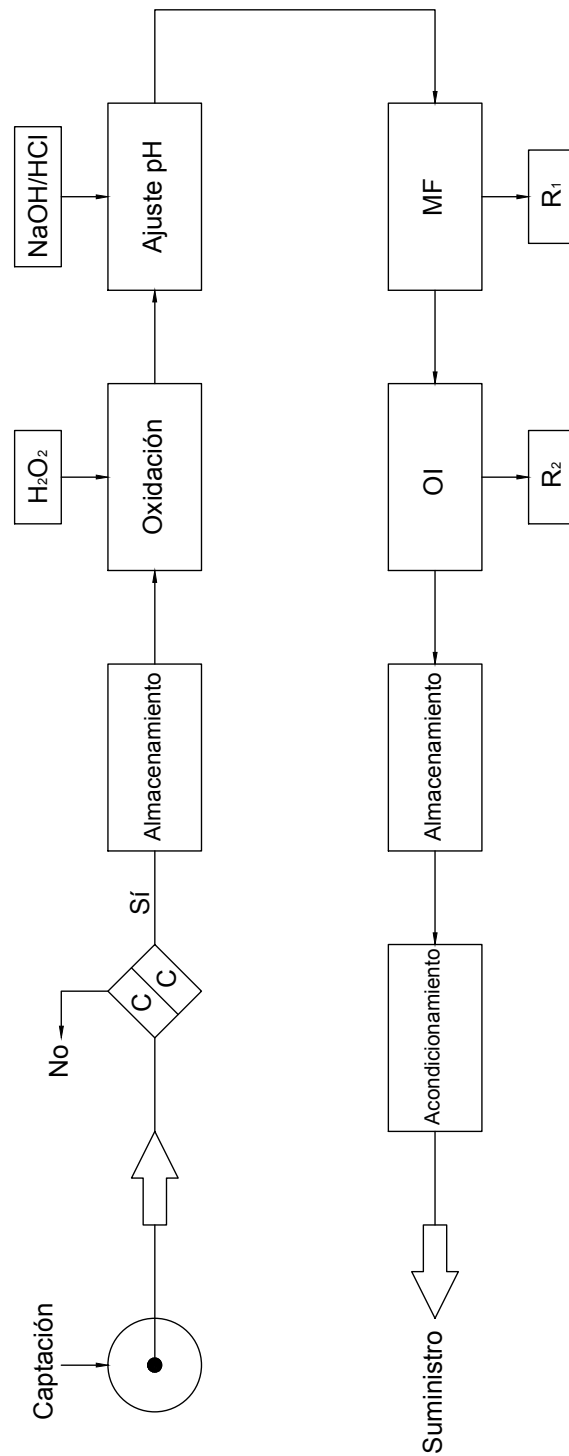


Figura 14. Diagrama de bloques del proceso de OI

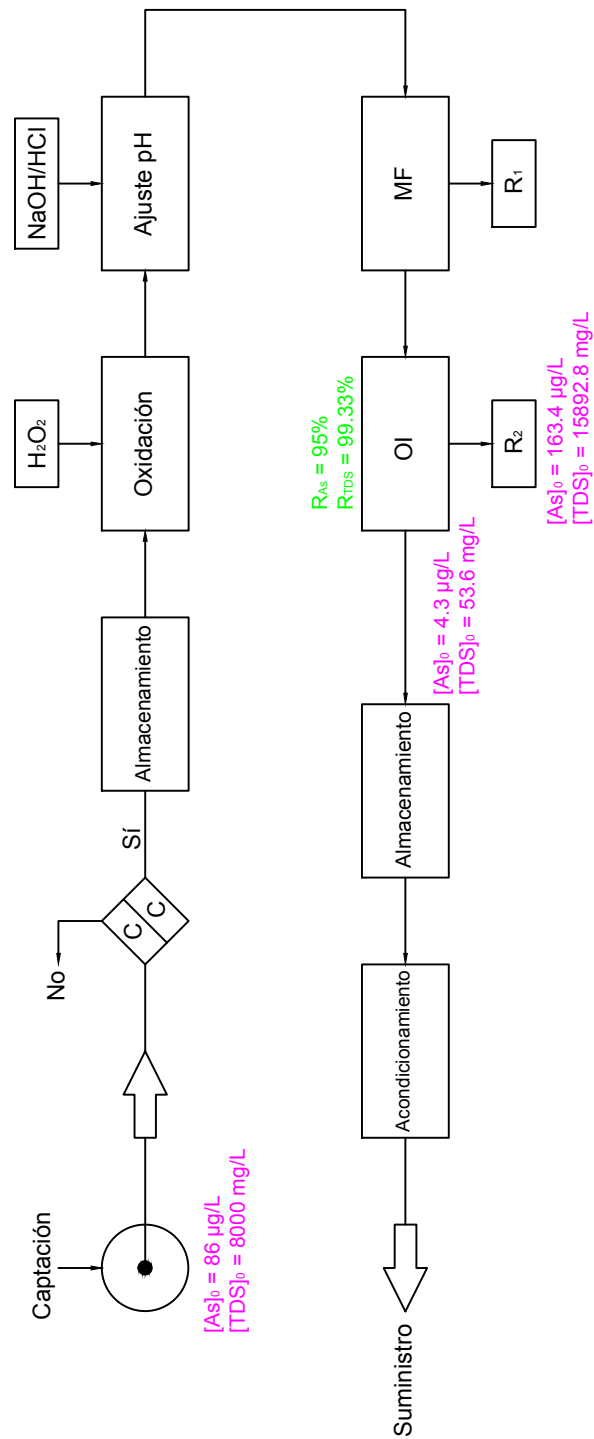


Figura 15. Diagrama de bloques del proceso de OI con balances

6.3.1 Valores teóricos de contaminantes tras el proceso de OI

En la siguiente tabla se muestran los valores de salida de los contaminantes tras la aplicación de los balances pertinentes:

Tabla 22. Valores teóricos de contaminantes del tratamiento de OI

C₀ As (ppb)	C₀ TDS (ppm)	R OI As (%)	R OI TDS (%)	C_F As (ppb)	C_F TDS (ppm)
30,00	2500,00	95,00	99,33	1,50	16,75
30,00	5000,00	95,00	99,33	1,50	33,50
30,00	10000,00	95,00	99,33	1,50	67,00
50,00	2500,00	95,00	99,33	2,50	16,75
50,00	5000,00	95,00	99,33	2,50	33,50
50,00	10000,00	95,00	99,33	2,50	67,00
100,00	2500,00	95,00	99,33	5,00	16,75
100,00	5000,00	95,00	99,33	5,00	33,50
100,00	10000,00	95,00	99,33	5,00	67,00
150,00	2500,00	95,00	99,33	7,50	16,75
150,00	5000,00	95,00	99,33	7,50	33,50
150,00	10000,00	95,00	99,33	7,50	67,00

En este caso, al utilizar solo un proceso de eliminación de arsénico, puede observarse que los valores remanentes del mismo son bastante más elevados que en los casos anteriores. Sin embargo, estos valores siguen cumpliendo la legislación vigente. Para el caso del TDS se tienen los mismo valores que en los casos anteriores, ya que la OI es el único proceso utilizado capaz de eliminar sales.

Los valores límite aceptados en el control de calidad inicial serán por tanto menores para el arsénico:

Tabla 23. Valores límite de contaminantes para el tratamiento de OI

Valor límite As (ppb)	200,00
Valor límite TDS (ppm)	52238,81

6.3.2 Gestión de los residuos del tratamiento de OI

Para la gestión del residuo R1 procedente del proceso de MF, se debe considerar que esta membrana no es capaz de retener ni el arsénico ni las sales disueltas. Por lo tanto, el residuo será de poco volumen y contendrá fundamentalmente partículas grandes, materia orgánica, etc. Mediante un acondicionamiento y una dilución será posible verterlo a la red de saneamiento, o en caso contrario debe enviarse a un gestor autorizado.

Sin embargo, el residuo R2 procedente del proceso de OI, contendrá elevadas concentraciones de arsénico y TDS, además de poseer un volumen elevado. En este caso no puede considerarse el vertido directo a mar debido al arsénico presente, y las lagunas de evaporación podrían provocar contaminación por arsénico del suelo. (Sullivan, et al. 2010) sugieren una nueva técnica para residuos con contenido en arsénico, denominada estabilización/solidificación.

Esta técnica consiste en la encapsulación de los residuos mediante su mezcla en un sistema de láminas de cemento, de manera que se produce un residuo sólido con integridad estructural que muestra una estabilidad a largo plazo y una producción mínima de lixiviados. Así, este residuo sólido puede ser directamente vertido a vertedero.

7 CONCLUSIONES

En primer lugar, debe recalcarse que los resultados obtenidos son teóricos, es decir, extraídos de balances realizados a partir de datos encontrados en la bibliografía. A pesar de buscar unas condiciones similares a las del agua establecida, nunca puede preverse completamente como se comportará un sistema hasta que no se lleva a cabo su experimentación en planta piloto. Y aun así, el comportamiento en planta piloto distará del de su aplicación industrial.

Los tres tratamientos han demostrado ser eficaces en la eliminación de arsénico según los datos recabados de la bibliografía. Por lo que en principio la selección de cualquiera de los tres sería capaz de eliminar el arsénico del agua en las condiciones adecuadas.

El tratamiento de adsorción ha sido probado por mucho investigadores como método de eliminación del arsénico en agua. En todos los casos se muestra como una alternativa muy eficaz para solucionar la problemática, siendo los adsorbentes basados en hierros los mejor valorados.

El proceso de coagulación se presenta como otra alternativa viable a la hora de tratar aguas contaminadas con arsénico, sin embargo, en este caso se hace necesaria una filtración posterior para eliminar los flóculos formados en el proceso. De todos los coagulantes, siempre se sitúan como la opción más eficaz las sales de hierro.

El tratamiento por membranas de NF y OI está siendo ampliamente estudiado para el tratamiento de aguas con arsénico. Se muestra como una alternativa viable a las dos anteriores, que eran las más estudiadas hasta el momento, consiguiendo rendimientos de eliminación similares.

Al adicionar un cierto grado de salinidad al agua contaminada con arsénico se añade una dificultad al diseño, ya que a los procesos de adsorción y coagulación hay que adicionarles un proceso de OI capaz de desalar el agua tras la eliminación del arsénico.

Las tres configuraciones para eliminar arsénico y TDS del agua han demostrado ser eficaces en la teoría, obteniéndose valores de los contaminantes muy por debajo de los umbrales marcados por la legislación vigente.

Para la adsorción/OI se tienen los valores de rendimiento más elevados, permitiendo además un valor límite de arsénico mucho más alto a la hora de la captación, lo que abriría el proceso a un abanico más amplio de aguas alimento. Por otra parte, los residuos generados tanto en el proceso de UF como en el de OI están libres de arsénico, facilitando su gestión.

En el caso del tratamiento combinado de coagulación/OI, los valores finales obtenidos son ligeramente mayores que en el caso anterior. Además, el residuo del proceso de MF contiene arsénico, lo que dificulta su gestión suponiendo un gasto adicional de la planta de tratamiento.

Por último, en el caso de utilizar solo tecnología de membranas, se tienen ventajas e inconvenientes. Por un lado, se tiene la ventaja de que se elimina un proceso del sistema de tratamiento, con la consiguiente reducción de costes que conllevaría, además de añadir simplicidad al mismo. Sin embargo, los valores de salida obtenidos son mayores ya que disminuye el rendimiento, disminuyendo también el valor límite permitido a la hora de la captación. Además, el residuo generado por la OI contiene concentraciones de arsénico elevadas, dificultado su gestión.

De acuerdo con los resultados obtenidos y las conclusiones anteriores, la opción más adecuada sería la combinación de las técnicas adsorción/OI, en un rango de concentraciones de entre 0.01 y 10 ppm de arsénico.

8 BIBLIOGRAFÍA

Alghoul, m.A., P. Poovanaesvaran, K. Sopian, y M.Y. Sulaiman. «Review of brackish water reverse osmosis (BWR) system designs.» *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009): 2661-2667.

Altundogan, H.S., S. Sltundogan, F. Tumen, y M. Bildik. «Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud.» *Waste Management* 20 (2000): 761-767.

Apuntes de Desalación de Aguas. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Máster en Seguridad Industrial y Medio Ambiente, Valencia: UPV.

aquitratamientoaguas.

http://www.aquitratamientoaguas.com/tratamientoaguas_potable.htm.

Aredes, S., B. Klein, y M. Pawlik. «The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals.» *Journal of Cleaner Production* 60 (2013): 71-76.

Calderon, C., A. Martín, E. Mundo, P. Drogui, y G. Buelna. «Removal of arsenic from drinking water: A comparative study between electrocoagulation-microfiltration and chemical coagulation-microfiltration processes.» *Separation and Purification Technology* 118 (2013): 645-651.

Choong, T.S.Y., T.G. Chua, Y. Robiah, F.L. Gregory Koay, y I. Azni. «Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview.» *Desalination* 217 (2007): 139-166.

Chutia, P., S. Kato, T. Kojima, y S. Satokawa. «Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites.» *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009): 440-447.

Driehaus, W., M. Jekel, y U. Hildebrand. «Granular ferric hydroxide-a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water.» *Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua* 47 (1998): 30-35.

Figoli, A., y otros. «Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration.» *Water Research* 44 (2010): 97-104.

Fu, F., y Q. Wang. «Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review.» *Journal of Environmental Management* 92 (2011): 407-418.

Greenlee, L.F., D.F. Lawler, B.D. Freeman, y B. Marrot. «Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges.» *Water Research* 43 (2009): 2317-2348.

Han, B., T. Runnells, J. Zimbron, y R. Wickramasinghe. «Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration.» *Desalination* 145 (2002): 293-298.

Harisha, R.S., K.M. Hosamani, R.S. Keri, S.K. Nataraj, y T.M. Aminabhavi. «Arsenic removal from drinking water using thin film composite nanofiltration membrane.» *Desalination* 252 (2010): 75-80.

Hering, J.G., P-Y. Chen, J.A. Wilkie, y M. Elimelech. «Arsenic Removal from Drinking Water during Coagulation.» *Journal of Environmental Engineering* 123 (1997): 800-807.

Hlavay, J., y K. Polyak. «Determination of surface properties of iron hydroxide coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water.» *Journal of Colloid and Interface Science* 284 (2005): 199-204.

Ibáñez Mengual, J.A. *Desalación de aguas. Aspectos tecnológicos, medioambientales, jurídicos y económicos*. Editado por Fundación Instituto Euromediterráneo del Agua. Murcia: Instituto Euromediterráneo del Agua, 2009.

Ingeniería de Aguas Residuales.
http://es.wikibooks.org/wiki/Ingeniería_de_aguas_residuales .

Jain, C.K., y R.D. Singh. «Technological options for the removal of arsenic with special reference to South East Asia.» *Journal of Environmental Management* 107 (2012): 1-18.

Kang, M., M. Kawasaki, S. Tamada, T. Kamei, y Y. Magara. «Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes.» *Desalination* 131 (2000): 293-298.

Karcher, S., L. Cáceres, M. Jekel, y R. Contreras. «Arsenic Removal from Water Supplies in Northern Chile using Ferric Chloride Coagulation.» *Water and Environment Journal* 13 (1999): 164-169.

Lafferty, B.J., y R.H. Loeppert. «Methy Arsenic Adsorption and Desorption Behavior on Iron Oxides.» *Environmental Science & Technology* 39 (2005): 2120-2127.

Lenoble, V., O. Bouras, V. Beluchat, B. Serpaud, y J-C. Bollinger. «Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides.» *Journal of Colloid and Interface Science* 255 (2002): 52-58.

Li, Z., W-T. Jiang, J-S. Jean, H. Hong, L. Liao, y G. Lv. «Combination of hydrous iron oxide precipitation with zeolite filtration to remove arsenic from contaminated water.» *Desalination* 280 (2011): 203-207.

Mandal, B.K., y K.T. Suzuki. «Arsenic round the world: a review.» *Talanta* 58 (2002): 201-235.

Martínez Armero, M.E. «Fabricación y caracterización de la superficie selectiva en membranas planas compuestas de acetato de celulosa y polisulfona mediante dextranos. Aplicación en Ultrafiltración.» PFC, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 2010.

Medina, J.A. *Desalación de aguas salobres y de mar. Ósmosis Inversa*. Mundi-prensa, 1999.

Meng, X., G.P. Korfiatis, C. Christodoulatos, y S. Bang. «Treatment of arsenic in Bancladesh well water using a household co-precipitation and filtration system.» *Water Research* 35 (2001): 2805-2810.

Miliarium. Ingeniería civil y medio ambiente .
<http://www.miliarium.com/Paginas/Prontu/Tablas/Aguas/CalidadAguaRiego.htm>.

Mohan, D., y C.U. Pittman Jr. «Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review.» *Journal of Hazardous Materials* 142 (2007): 1-53.

Mulder, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2ª. Enschede: Kluwer Academic Publishers, 1996.

Ning, R.Y. «Arsenic removal by reverse osmosis.» *Desalination* 143 (2002): 237-241.

Perez, A., y H. Saitua. «Performance of simultaneous arsenic, fluoride and alkalinity (bicarbonate) rejection by pilot-scale nanofiltration.» *Desalination* 257 (2010): 16-21.

Plunkett, E.R. *Handbook of Industrial Toxicology*. 3ª. Victoria: Edward Arnold, 1987.

Ramalho, R.S. *Tratamiento de Aguas Residuales*. 2ª. Londres: Academic Press, Inc, 1996.

Ramaswami, A., S. Tawachsupa, y M. Isleyen. «Batch-Mixed Iron Treatment of High Arsenic Waters.» *Water Research* 35 (2001): 4474-4479.

Raven, K.P., A. Jain, y R.H. Loeppert. «Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Kinetics, Equilibrium, and Adsorption Envelopes.» *Environmental Science & Technology* 32 (1998): 344-349.

Saitua, H., R. Gil, y A. Perez. «Experimental investigation on arsenic removal with a nanofiltration pilot plant from naturally contaminated groundwater.» *Desalination* 274 (2011): 1-6.

Sen, M., A. Manna, y P. Pal. «Removal of arsenic from contaminated groundwater by membrane-integrated hybrid treatment system.» *Journal of Membrane Science* 354 (2010): 108-113.

Shafique, U., A. Ijaz, M. Salman, W.u. Zaman, y N. Jamil. «Removal of arsenic from water using pine leaves.» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43 (2012): 256-263.

Sharma, V.K., y M. Sohn. «Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation.» *Environment International* 35 (2009): 743-759.

Singh, T.S., y K.K. Pant. «Equilibrium, kinetics and thermodynamics studies for adsorption of As(III) on activated alumina.» *Separation and Purification Technology* 36 (2004): 139-147.

Smedley, P.L., y D.G. Kinniburgh. «A review of source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters.» *Applied Geochemistry* 17 (2002): 517-568.

Sullivan, C., M. Tyrer, C.R. Cheeseman, y N.J.D. Graham. «Disposal of water treatment wastes containing arsenic - A review.» *Science of the Total Environment* 408 (2010): 1770-1778.

Teychene, B., G. Collet, H. Gallard, y Croue J-P. «A comparative study of boron and arsenic (III) rejection from brackish water by reverse osmosis membranes.» *Desalination* 310 (2013): 109-114.

Tratamientos utilizados en potabilización de agua .
http://www.tec.url.edu.gt/boletin/URL_08_ING02.pdf .

«United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water.» 2001.

Wickramasinghe, S.R., B. Han, J. Zimbron, Z. Shen, y M.N. Karim. «Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh.» *Desalination* 169 (2004): 231-244.

Xu, P., M. Capito, y T.Y. Cath. «Selective removal of arsenic and monovalent ions from brackish water reverse osmosis concentrate.» *Journal of Hazardous Materials* 260 (2013): 885-891.

Yadanaparthi, S.K.R., D. Graybill, y R.v. Wandruszka. «Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium and lead from contaminated waters.» *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009): 1-15.

Zaspalis, V., A. Pagana, y S. Sklari. «Arsenic removal from contaminated water by iron oxide sorbents and porous ceramic membranes.» *Desalination* 217 (2007): 167-180.

Zhang, T., y D.D. Sun. «Removal of arsenic from water using multifunctional micro-/nano-structured MnO₂ spheres and microfiltration.» *Chemical Engineering Journal* 225 (2013): 271-279.