

# **ALTERNATIVAS TÉCNICAS PARA LA ELIMINACIÓN DE PLAGUICIDAS EN EL MEDIO AMBIENTE**

ELOY GARCÍA CALVO, ANTONIO RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ-ALBA Y R. RODRÍGUEZ

## **INTRODUCCIÓN**

Lo que habitualmente se conoce con el nombre genérico de pesticidas incluye herbicidas, insecticidas y fungicidas. El comienzo del control de las plagas de vegetales data del siglo XIX, sin embargo, la acción protectora de algunas sales inorgánicas se conoce desde mucho antes ( por ejemplo, en la Edad Media se llegó a usar azufre contra insectos y microorganismos). Al comienzo de este siglo empezaron a ser bastante usados compuestos de mercurio y arsénico. En los años 30 era de uso muy común el dinitrocresol. Después de 1945, la aplicación de pesticidas se incrementó rápidamente con el uso de compuestos como el DDT y sus derivados, lindano, aldrín, dieldrin, etc.

En los años 80 comienzan a ser usados los carbamatos, derivados de la urea y carboxiácidos; últimamente se desarrollan pesticidas bioquímicos. Actualmente pueden usarse más de 33.000 pesticidas que contienen más de 1.800 componentes, muchos de los cuales, especialmente los organoclorados están prohibidos en muchos países por su peligrosidad.

La mayoría de los pesticidas son sustancias de bajo peso molecular y poca solubilidad en agua y se mueven en el suelo por capilaridad. El proceso de absorción-desorción de pesticidas en la materia coloidal del suelo depende de la composición, forma y configuración de la molécula de pesticida, de su acidez o alcalinidad, de su solubilidad en agua, de la distribución de carga eléctrica y de la polaridad.

## **DEGRADACIÓN E INACTIVACIÓN DE PLAGUICIDAS**

Cuando un plaguicida es liberado en el medio ambiente interacciona con los componentes bióticos y abióticos de éste, sufriendo transformaciones en su estructura, capaces de modificar profundamente sus características físico-químicas y su acción biológica. La degradación del plaguicida dará lugar a nuevos compuestos que no necesariamente han de ser menos tóxicos que la sustancia original; así cuando el producto de degradación resulta menos tóxico que la sustancia original se trata de inactivación o destoxificación, si por el contrario, el producto de degradación resulta con mayor toxicidad que el original, se trata de una activación.

La degradación puede ser parcial o total, llegando en casos extremos a la obtención de compuestos inorgánicos como  $H_2O$ ,  $CO_2$ , haluros, amonio, fosfatos, etc. Las reacciones de degradación son muy variadas (oxidación, reducción, hidrólisis, sustitución, eliminación de grupos funcionales, etc.) pudiendo estar mediadas tanto por agentes orgánicos (principalmente bacterias del suelo), como inorgánicos. También son significativos otros procesos, como la fotólisis. No obstante, la cinética aparente de degradación de un plaguicida en campo, al producirse varios de estos fenómenos de forma simultánea y existir interacciones entre los diversos agentes degradantes, puede ser muy diferente a la obtenida en ensayos de laboratorio, bajo condiciones rigurosamente controladas y donde normalmente se estudia un único proceso.

La degradación en suelos que contienen plantas es muy diferente a la que se produce en aquellas que no la contienen, las exudaciones que producen y los restos de raíces muertas proporcionan energía y nutrientes capaces de sostener una intensa actividad bacteriana provocando una rápida mineralización de los plaguicidas en esta zona de raíces, que además es la zona más aireada del suelo. Por otra parte, existen evidencias de que los compuestos orgánicos se degradan tanto en la zona no saturada como en el agua de los acuíferos, pero los mecanismos y cinética de degradación no se conocen en profundidad.

La facilidad de degradación de un plaguicida depende de su estructura molecular. En general, los más resistentes son los organoclorados y entre ellos los fenol-bencenos altamente sustituidos. Entre los menos resistentes están los organofosforados. En la tabla 1 se muestra la influencia de la Temperatura y pH en la vida media de la Atracina en el suelo.

Tabla 1  
Vida media de la Atracina en un suelo a diferentes temperaturas y valores de pH

Temperatura (°C)	pH	Vida media (días)
25	4,9	35
25	7,0	72
5	4,9	250
5	7,0	439

Fuente: *Nearpass et al*, 1.978.

## TRATAMIENTOS

Los tratamientos que aquí se describen no se refieren a tecnologías para eliminar la contaminación difusa generada por el uso habitual de pesticidas en la agricultura extensiva, las recomendaciones habituales en estos casos son la degradación natural. Se pasará revista a los métodos habituales de tratamiento de aguas y suelos cuyas concentraciones son elevadas debido a vertidos de sustancias tóxicas y peligrosas, la mayor parte de estas tecnologías aunque se han desarrollado para eliminar vertidos de hidrocarburos y compuestos orgánicos volátiles, actualmente se están incorporando a la eliminación de pesticidas, PCB's, dioxinas, furanos, etc.

Los tratamientos más habituales para la eliminación de pesticidas se pueden dividir en tres grandes grupos:

### *Oxidación*

Las tecnologías de oxidación forman parte de un grupo de procesos que tienen la capacidad de reducir o eliminar tanto la toxicidad como el volumen de contaminantes peligrosos. Los oxidantes más habitualmente utilizados son dióxido de cloro, peróxido de hidrógeno, ozono, fotólisis y ozono con radiación ultravioleta. El  $\text{Cl}_2\text{O}$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  tienen la ventaja de poder incorporarse con facilidad a medios ambientales donde se produce el tratamiento: agua, aguas residuales, lixiviados, suelos, etc. Pueden oxidar materiales peligrosos hasta su eliminación total en forma de moléculas inorgánicas o lo que es más habitual, transformar a los contaminantes en sustancias menos tóxicas o que son más fáciles de degradar por otros métodos.

### *Tratamientos físicos*

Las características fundamentales de estos tratamientos son su selectividad y la posibilidad de concentrar los contaminantes en una fase que se añade al medio, habitualmente suelos. Entre los tratamientos con uso potencial para la eliminación de pesticidas se encuentran:

- Extracción con disolventes: con esta técnica el contaminante puede aislarse y concentrarse pero no destruirse. Suele ser viable económicamente cuando se trata de grandes volúmenes.
- Lavado con surfactantes: existen tecnologías de lavado ex-situ de suelos utilizando glicol o polietilenglicol.
- Extracción con fluidos supercríticos: suele realizarse con metanol y se alcanzan rendimientos entre el 50 y el 90 %.

### *Tratamientos biológicos*

Con microorganismos naturales o cultivados especialmente para convertir los contaminantes en compuestos simples bajo condiciones ambientales especiales.

## **Oxidación con Dióxido de Cloro**

La capacidad oxidante del dióxido de cloro es recomendable para el tratamiento de contaminantes, generalmente en fase acuosa y unido a cloratos, cloritos o hipocloritos. Entre los compuestos que son susceptibles de tratamientos se encuentran los fenólicos, y otros pesticidas como el diquat y paraquat, ácidos orgánicos insaturados, etc. La oxidación puede llevarse a cabo in situ o ex situ. Las posibilidades de tratamiento de las aguas o suelos que contienen residuos peligrosos deben ser evaluadas en el laboratorio para determinar las condiciones de reacción, su velocidad y extensión, así como el control de la misma. Por ejemplo, si se conoce la cantidad y concentración de materia orgánica en el suelo, se puede calcular la cantidad mínima de dióxido de cloro necesario para la oxidación, una vez terminada esa etapa se puede determinar la cantidad necesaria para oxidar la materia orgánica y la inorgánica. Posteriormente se determina la cantidad de oxidante necesario para completar la oxidación y para acelerar la reacción.

## **Oxidación con Peróxido de Hidrógeno**

Como oxidante tiene un elevado potencial de oxidación ( $E_v = 1,78 \text{ v.}$ ), siendo un compuesto químico muy utilizado durante décadas en la industria. En aplicaciones ambientales puede ser

usado como agente oxidante o como fuente de oxígeno en los tratamientos de biorremediación. En el primer caso es un efectivo oxidante de compuestos de cadena lineal incluso con dobles y triples enlaces y compuestos aromáticos. La oxidación se produce acortando la cadena del compuesto y generando dióxido de carbono y agua, el peróxido de hidrógeno no reaccionado se descompone en oxígeno y agua.

## **Fotolisis**

La fotolisis es la ruptura de un enlace químico en presencia de radiación, generalmente ultravioleta. Muchos compuestos orgánicos que pueden considerarse residuos tóxicos absorben energía en el espectro ultravioleta y pueden ser susceptibles de tratamiento fotolítico. La radiación ultravioleta es suficiente para romper muchos tipos de enlaces covalentes. Se ha constatado que puede romper compuestos con anillos aromáticos, PCB's, dioxinas, etc. Las tecnologías de fotolisis se han usado para tratar agua, aguas residuales y residuos líquidos en general.

También se ha propuesto para el tratamiento fotolítico de suelos contaminados con residuos orgánicos peligrosos, pero las características de éstos limitan la posibilidad de este tratamiento porque la luz no penetra más allá de 0,4 mm en el suelo. Se ha demostrado que se produce una transferencia de energía de excitación hasta 2 mm. El suelo también promueve, a veces, las reacciones fotolíticas mediante catálisis; así por ejemplo, los radicales libres generados durante la oxidación fotolítica de sustancias húmicas, facilitan la degradación de algunos compuestos. Para mejorar el proceso pueden añadirse disolventes no tóxicos, fotosensibilizadores y fuentes de protones. La mayor parte de los estudios para degradaciones fotolíticas de suelos se encuentran a escala de planta piloto.

Los factores más importantes que influyen sobre la fotoreactividad de los compuestos orgánicos son:

- Estado físico del sistema a tratar (sólido, líquido o gas).
- Influencias ambientales (disolvente, soluto, temperatura, etc).
- Grado de sustitución del grupo funcional.

Los trabajos para estudiar los procesos de degradación en el ambiente comenzaron a finales de los 60 con el objetivo de determinar la posibilidad de degradar DDT. Entre los procedimientos comerciales de mayor uso se encuentra el denominado proceso LARC; los contaminantes se extraen del suelo con isopropanol y después se irradian alcanzando un 85% de degradación después de 20 minutos sometidos a una luz de 254 nm. El uso de energía solar como fuente de radiación UV parece técnicamente posible aunque las tecnologías están todavía en desarrollo.

## **Tratamiento de Oxidación-Radiación**

La combinación de ozono y radiación ultravioleta como tratamiento viene siendo estudiada desde 1979, también se ha observado el efecto sinérgico de la combinación de la radiación ultravioleta con otros oxidantes, como el peróxido de hidrógeno. El proceso de tratamiento puede

ser usado selectivamente. Se ha observado que la degradación es más rápida en compuestos clorados que sobre otros compuestos. Los compuestos halogenados pueden degradarse a formas orgánicas no tóxicas y en algunos casos a dióxido de carbono, agua y sales iónicas.

El método comercial más extendido es el ULTROX desarrollado en 1988. Se demuestra que la adición de peróxido de hidrógeno al sistema con luz ultravioleta y ozono disminuye los costes, debido al efecto sinérgico que tiene lugar. Este hecho se pone especialmente de manifiesto en hidrocarburos clorados, siendo más económico que con dos oxidantes. Las razones de la sinergia en la oxidación no son bien conocidas, por ejemplo no se conoce el efecto de la radiación ultravioleta, probablemente actúa de catalizador de las reacciones de oxidación. Podría incrementar la concentración de radicales hidroxilo, menos selectivos que sus promotores, los oxidantes, en la elección de los compuestos con los que reaccionan.

Las tecnologías UV-oxidación pueden desarrollarse en sistemas móviles, pudiendo actuar por cargas o en continuo, en la mayoría de los casos. Las unidades suelen requerir electricidad, agua de refrigeración para el compresor de aire y el generador de ozono, y la fuente de oxidante químico. En general, el sistema consta de un reactor donde tiene lugar el contacto agua-peróxido de hidrógeno/ozono-UV, un compresor de aire seguido de un generador de ozono, un sistema de alimentación de peróxido de hidrógeno y una unidad de tratamiento de los gases de salida para la descomposición catalítica del ozono. Dependiendo de las características del agua residual, el tiempo de residencia de las aguas puede variar entre 5 y 40 minutos.

El tratamiento catalítico de los gases de salida permite disminuir la concentración de ozono a los límites legales (0,1 ppm en USA) y simultáneamente destruir los compuestos orgánicos volátiles que pueden desorberse del agua. En los pocos casos en que la degradación no es total los subproductos generados no suelen ser peligrosos.

El tamaño del reactor se calcula teniendo en cuenta el caudal a tratar y el tiempo que la corriente líquida debe estar expuesta a la radiación y al oxidante químico. La eficacia de destrucción de la unidad puede ser ajustada variando el tiempo de exposición, la intensidad de la luz y la dosis de oxidante químico. El diseño debe realizarse previniendo la descarga de efluente tratado inadecuadamente.

## **Extracción con Disolventes**

Esta técnica tiene como uso más habitual la extracción de PCB's de los lodos de aguas residuales industriales y para retirar PAH's de sedimentos. En el caso de pesticidas, aunque se encuentran descritos métodos basados en la extracción con trietanolamina de sedimentos, suele ser más habitual su uso para eliminar pesticidas de suelos.

La interpretación físico-química de la extracción con disolventes en estos sistemas complejos es difícil. Es necesario la realización de ensayos a escala de laboratorio y piloto para tener una idea del comportamiento de la tecnología que se pretende, en un medio concreto y con contaminantes específicos. Los ensayos a escala de laboratorio deben realizarse conociendo el pH, la cantidad de material a tratar, sus características físico-químicas y la concentración final deseada para el contaminante (eficacia total requerida para la extracción). Para llevar a cabo el diseño posterior, es necesario conocer el número de etapas (mezcla/separación), posibilidades de manejo del material, coste del disolvente, posibilidades de gestión de las corrientes residuales generadas, etc.

La forma habitual de llevar a cabo la operación es someter al material (suelos o lodos) a un cribado para eliminar los objetos de tamaño excesivo, posteriormente pasar a un sistema de mezcla-decantación donde se une la mezcla agua- disolvente elegido, después de la decantación, los solidos libres de contaminantes se secan y retornan al medio. El disolvente y los contaminantes se separan generalmente por arrastre con vapor seguido de destilación, enfriando posteriormente la mezcla agua-disolvente. La trietanolamina, por ejemplo, es insoluble en agua a bajas temperaturas. El disolvente puede ser reutilizado después de separada el agua.

## **Lavado con Surfactantes**

A diferencia de los disolventes que ellos mismos disuelven al contaminante y lo llevan a la disolución, el surfactante es el compuesto que disminuye la tensión superficial entre líquidos o entre líquidos y sólidos. El proceso de lavado puede llevarse a cabo por procedimientos similares a la extracción, por ejemplo, el lavado por cargas, que requiere la excavación y manipulación física del suelo. Pero a diferencia de la extracción, el lavado también puede llevarse a cabo in situ. En muchos casos la extracción y el lavado pueden ser operaciones que se llevan a cabo conjuntamente.

En general, la aplicación práctica del lavado con surfactantes de suelos esta teniendo unos resultados prometedores. Las etapas de lavado ex-situ, después de la excavación, consta de un cribado para eliminar partículas de unos 3-5 cm, mezclado con la solución de surfactante (entre 0,5-2%) o con agua, cribado para eliminar partículas de más de 1 mm de diámetro, transferencia de los componentes hidrofóbicos hacia la espuma en una unidad de flotación y separación posterior del suelo y la solución acuosa. El suelo puede ser enjuagado si fuera necesario y después de escurrido, devuelto a su lugar de origen. La espuma y las partículas finas suspendidas en ella suelen espesarse antes de ser tratadas o almacenadas, dependiendo de sus características.

## **Extracción con Fluidos Supercríticos**

Los contaminantes pueden eliminarse del suelo o de los lodos con un gas licuado. Los contaminantes con mayores posibilidades de ser tratados mediante esta técnica son cualquier tipo de contaminantes orgánico, especialmente PCB's y PAH's. Los gases típicos son dióxido de carbono, propano o butano, en algunas aplicaciones se emplea alcohol como codisolvente.

La forma habitual de llevar a cabo esta operación es introducir una suspensión acuosa del contaminante en un extractor que contiene el fluido en el punto crítico o cerca de él. Los compuestos orgánicos se desplazan a la parte superior del extractor mientras que el agua limpia y los sólidos lo hacen hacia el fondo. El extracto que contiene el contaminante y el fluido supercrítico se bombea a un deposito donde disminuye la presión y la temperatura, el contaminante se separa del fluido y este puede recircularse. Los factores de diseño de este procedimiento son:

- Selección del fluido crítico y coste del mismo.
- Contaminantes a eliminar y concentración de los mismos.
- Control de las emisiones.
- Energía requerida para llevar a cabo el proceso.

## Tratamientos Biológicos

Los microorganismos son elementos importantes para el reciclado de carbono en la naturaleza. Convierten materia orgánica compleja en compuestos más simples. Mediante tratamientos biológicos pueden tratarse muchas sustancias indeseables en suelos, aire, sedimentos y residuos (biorremediación).

Los tratamientos biológicos tienen muchas ventajas técnicas, por ejemplo, puede llegarse a la mineralización completa de los contaminantes, siendo muy escasa la contaminación que se transfiere a otros medios. Es poco «intrusiva» y generalmente no requiere grandes estructuras o componentes mecánicos complejos. Esta tecnología es económica comparada con muchas otras alternativas y por ser un proceso natural goza de la aceptación de la sociedad. Entre las desventajas y limitaciones, se pueden citar como más importantes:

- Poder generar productos metabólicos intermedios contaminantes.
- Algunos compuestos se resisten o inhiben la degradación.
- El tiempo requerido para un tratamiento adecuado es impredecible.
- El control y monitorización del proceso de degradación es difícil.

La biodegradación de un contaminante en el ambiente depende de los microorganismos presentes, estos pueden pertenecer al medio (indígenas) o crecer en condiciones controladas y ser añadidos posteriormente al sistema para producir la degradación (exógenos). La velocidad de degradación es un importante parámetro porque afecta entre otras cosas a los costes. La velocidad del proceso está influenciada por:

- El pH: generalmente el pH ideal es el neutro pero a veces puede variar entre 6 y 9. Debe tenerse en cuenta que los compuestos organoclorados al degradarse pueden generar ácido clorhídrico lo que hace disminuir el pH.
- La temperatura: cada tipo de microorganismo puede desarrollarse en un intervalo definido de temperatura. Los microorganismos mesófilos (20 - 45°C). Son los más habituales alcanzando la máxima velocidad metabólica a 25°C.
- La humedad: importante para la vida del microorganismo y como medio de transporte del sustrato. La humedad deseable en el suelo suele variar entre 25 y 85 % de la capacidad máxima del suelo.

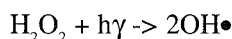
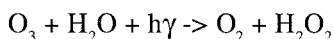
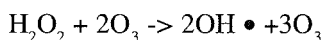
Por otra parte los microorganismos deben disponer de fuentes de carbono, micro y macronutrientes, etc.

Estos sistemas de tratamiento han sido desarrollados para degradar hidrocarburos de petróleo y ya se dispone de sistemas comerciales. Actualmente se encuentran en desarrollo técnicas para degradar pesticidas, PCB's y compuestos nitroaromáticos. Las técnicas se dividen en dos grandes grupos: in situ y ex situ.

La degradación in situ se usa para eliminar la contaminación en suelos sin remover, aguas subterráneas o ambos. Entre las técnicas ex situ se encuentra el «land farmer», el tratamiento en pilas aireadas y los reactores biológicos, válidos éstos últimos tanto para suelos (gas-líquido-sólido) como para agua (habitualmente gas-líquido). Los reactores suelen ser convencionales: biopelícula aerobia, lodos activados, reactores secuenciales, digestores aerobios, filtros biológicos y sistemas anaerobios. Para sistemas gas-líquido-sólido se usan reactores agitados mecánicamente o neumáticamente, en ambos casos está limitada a un máximo de 15 a 20 % de la cantidad total del reactor. El tiempo de residencia suele ser del orden de días y el coste depende de las características del material tratado.

## DEGRADACIÓN DE ACRINATRIN MEDIANTE OZONO EN COLUMNAS DE BURBUJEO CON RECIRCULACIÓN

La utilización de ozono en la depuración de aguas residuales con contaminantes orgánicos se debe a su alto potencial de reducción (2.1 V), su particular reactividad con núcleos de alta densidad electrónica, el no incorporar nuevas sustancias al medio acuoso y la posibilidad de combinarse con otros oxidantes o formas de degradación como agua oxigenada y radiación ultravioleta, obteniéndose en ambos casos radicales hidroxilo, de elevado potencial de oxidación (2.8 V.)



Uno de los principales inconvenientes de la utilización de ozono es lo caro que resulta su generación, de ahí que el reactor que se utilice para llevar cabo una ozonización deberá aprovecharlo en forma óptima.

García Calvo y Letón (1994) han desarrollado una metodología para el cálculo, diseño y escalado de reactores tipo torre con recirculación. Estos reactores son especialmente útiles para poner en contacto fases inmiscibles con menor gasto energético que otros sistemas convencionales, obteniendo un grado de mezcla y un coeficiente de transferencia de materia adecuado.

Un reactor tipo torre con recirculación es un sistema de agitación neumática. En su forma más sencilla constaría de dos cilindros dispuestos en posición vertical, de igual o diferente diámetro, unidos entre sí tanto en la parte superior como en la inferior por sendos cilindros transversales. La fase líquida ocuparía todo el volumen disponible y la fase gaseosa se haría burbujear mediante un distribuidor instalado en la parte más baja de uno de los cilindros verticales (zona de ascenso). La diferencia de densidades entre el fluido del cilindro que contiene la mezcla de las dos fases y el que solo contiene la fase líquida, provocaría la circulación de todo el sistema, alcanzándose el estado estacionario cuando la energía aportada al sistema, debido a la descompresión de la fase gaseosa, y la disipada en rozamientos, debidos a los accidentes del equipo y al movimiento relativo de las fases, sean iguales.

La formulación matemática del balance de energía planteado tiene en cuenta las siguientes consideraciones:

- Las mayores pérdidas por fricción se producen en las zonas superior e inferior de conexión de las columnas.
- Las pérdidas de energía debido a la aceleración del líquido, pasado el punto de inyección del gas se consideran despreciables.
- La expansión del gas se considera isoterma.
- Debido a que la mayoría de las columnas presentan coeficientes de fricción elevados en las paredes del equipo, lo que provocaría corrientes secundarias de recirculación del líquido, el flujo no puede considerarse de tipo pistón, asumiéndose como una combinación del flujo pistón y el que tiene lugar en una columna de burbujeo.



Una vez determinadas las características geométricas del equipo y las características físico químicas de cada una de las fases, la principal variable independiente sería el caudal o la velocidad superficial del gas a aportar ( $J_G$ ), siendo la fracción de gas ( $\epsilon$ ), la velocidad del líquido ( $V_{LD}$ ) y la velocidad del líquido en la parte central de la zona de ascenso ( $V_o$ ), las variables dependientes. La expresión del balance de energía en función de dichas variables sería la siguiente:

$$P_1 J_{G1} L n \left[ 1 + \frac{\rho_L g H}{P_s} \right] = \frac{0.64(2^{3N/2} N^3 n^2 \rho_L H V_o^3)}{D} \left[ \frac{1}{2(3N - 1)} + \frac{1}{3N + 1} - \frac{2^{1/2}}{3N} \right] + \frac{1}{2} K_f \left[ \frac{A_D}{A_R} \right] \rho_L V_{LD}^3 + V_s \rho_L g H \epsilon$$

El primer término de la ecuación representa al energía transmitida al sistema debido a la expansión isoterma del gas mientras asciende, representando los siguientes términos, las pérdidas de energía debido a las corrientes secundarias de recirculación, a la fricción con las paredes y accidentes del equipo y a la fricción en la interfase gas-líquido, respectivamente.

La expresión matemática para el cálculo de la fracción de gas,

$$\epsilon = \frac{J_{Gm}}{V_{LR} + 0,5 \left( \frac{V_o}{(1 - \epsilon)} \right) \left( 1 - \frac{2}{N + 2} \right) + V_s}$$

y el balance de fuerzas propuesto por Verlaan y col. (1986)

$$(\epsilon_R - \epsilon_D) = \frac{K_f V_{LD}^2}{2gH}$$

completarían el modelo matemático.

A partir del modelo fluidodinámico descrito, la teoría de penetración de Higbie y la teoría de la Turbulencia isotrópica de Kolmogoroff podríamos calcular el coeficiente de transferencia de materia ( $K_L a$ ).

Según la teoría de la penetración de Higbie el coeficiente de transferencia de materia es función del tiempo de contacto ( $\theta$ ), entre el líquido o elementos de líquido y la superficie del gas. El tiempo de contacto puede ser calculado a partir de la Teoría de la Turbulencia Isotrópica, según ésta la disipación de energía se produce principalmente por los remolinos o las turbulen-

cias a escala microscópica. Estos remolinos de pequeño tamaño serian los elementos de líquido que interaccionan con las superficie de las burbujas, siendo la energía disipada por ellos el cuarto término del balance de energía propuesto en el modelo fluidodinámico. La expresión del coeficiente de transferencia de materia sería:

$$K_L a = \frac{2}{\pi} \sqrt{D_L} \frac{6\epsilon}{d_b (1-\epsilon)} \left[ \frac{V_s \rho_L g \epsilon}{K} \right]^{\frac{1}{2(1+n)}}$$

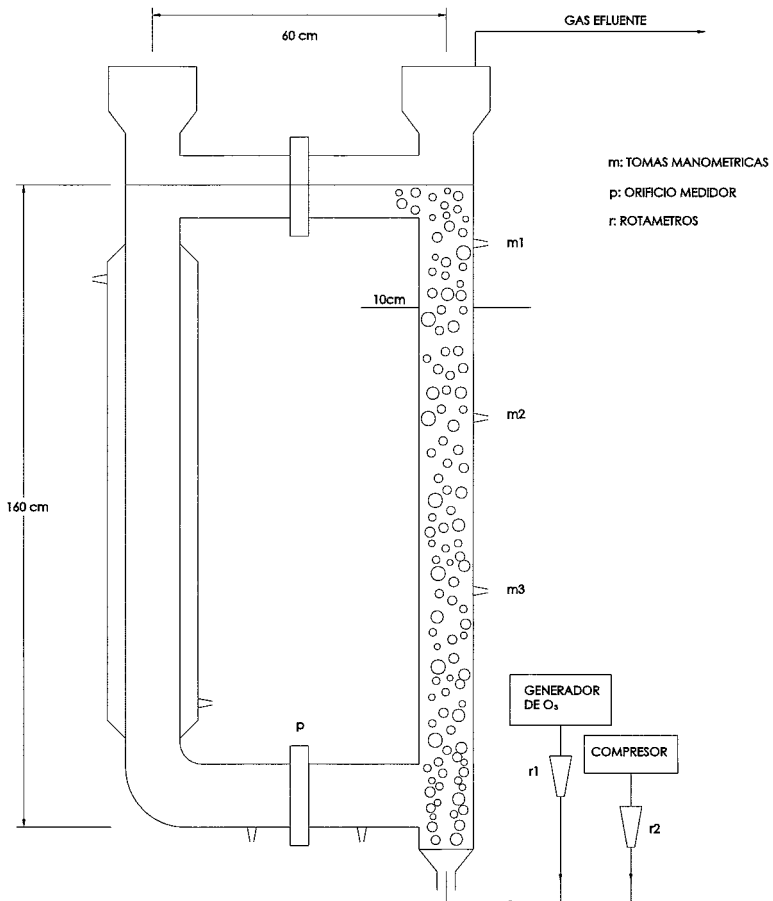


Figura 1  
**Reactor de tipo torre con recirculación externa**

La determinación del coeficiente de transferencia de materia sería determinante para conocer la etapa que controla el proceso de degradación y para investigar la cinética química de la degradación del producto orgánico contaminante. La metodología expuesta nos permitiría diseñar y determinar las condiciones de operación del equipo necesario para obtener el grado de depuración exigido.

Se ha llevado a cabo la depuración de aguas contaminadas con ACRINATRIN en concentraciones del orden de 25 ppm., en un reactor tipo torre con recirculación extensa de las características que se detallan en la Figura 1.

Se ha hecho burbujear un caudal de mezcla de aire y ozono de 2800 l/h con distintas concentraciones de ozono: 2 ppm, 1 ppm y 0.5 ppm, en agua contaminada con ACRINATRIN en una concentración de 25 ppm.

Se determinaron las variaciones de la concentración de ozono mediante espectrometría ultravioleta y las variaciones de ACRINATRIN, así como de los productos principales de degradación, mediante cromatografía líquida y espectrometría de masas. Los resultados se reflejan en Figura 2

En ella se aprecia una rápida degradación del ACRINATRIN en los primeros 30 minutos de reacción, hasta alcanzar la concentración de saturación del ozono. En este intervalo de tiempo, la cinética de degradación del ACRINATRIN es de orden cero y podemos pensar que la de-

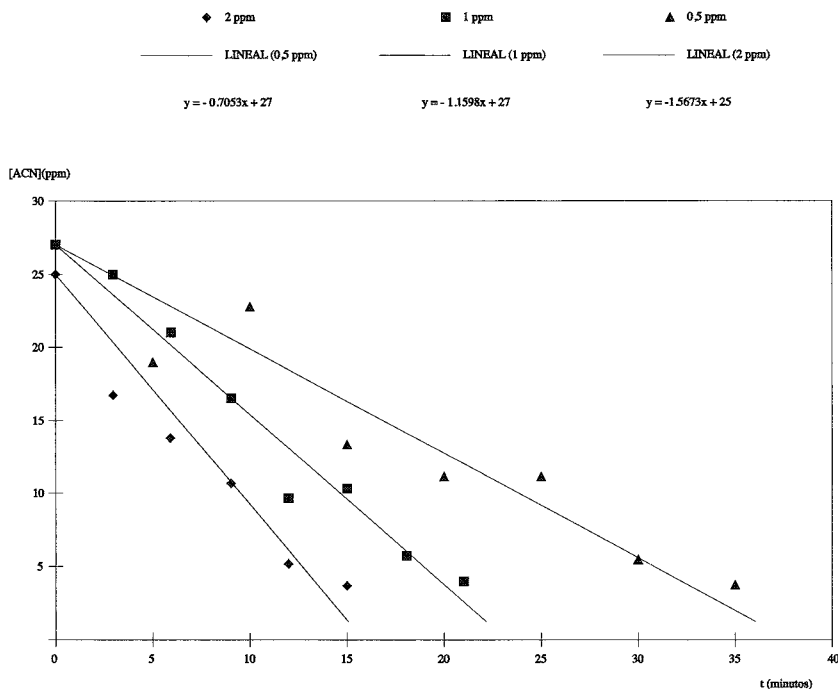


Figura 2

Variación de la concentración de ACRINATRIN (ACN) en función del tiempo, a distintas concentraciones de ozono

gradación está controlada por la etapa física del proceso, como lo prueba el hecho de que la velocidad de degradación disminuya conforme disminuye la presión parcial del ozono en la mezcla gaseosa.

En la Figura 3 se han representado los resultados obtenidos al degradar agua contaminada con distintas concentraciones de ACRINATRIN, utilizando un caudal de mezcla gaseosa de aire y ozono de 2800 l/h, manteniendo la concentración de ozono en 2 ppm., en la mezcla gaseosa.

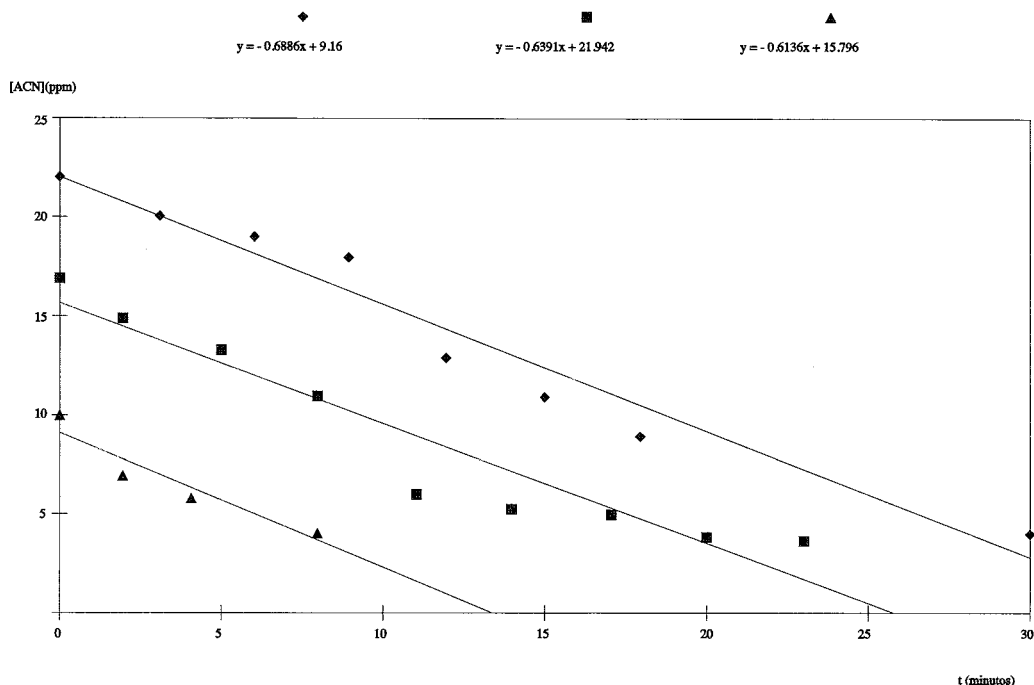


Figura 3  
**Degradación de ACRINATRIN (ACN) en agua contaminada a distintas concentraciones, utilizando un caudal de mezcla gaseosa aire-ozono de 2.800 l/h, con una concentración de ozono de 2 ppm**

Observamos, que al no variar la presión parcial de ozono en la mezcla gaseosa, la velocidad de degradación es la misma. Una vez que las concentraciones de ACRINATRIN han alcanzado valores del orden de 4 ppm., la cinética de degradación se hace más lenta, dependiendo de la concentración del ACRINATRIN, siendo la etapa química la que controlaría el proceso, tardándose alrededor de 4 horas el conseguir concentraciones de ACRINATRIN de 0,08 ppm.

La Figura 4 representa uno de estos ensayos, en los que se puede observar el cambio de tendencia que tiene lugar en la velocidad de degradación cuando se alcanza la concentración de saturación del ozono en el medio.

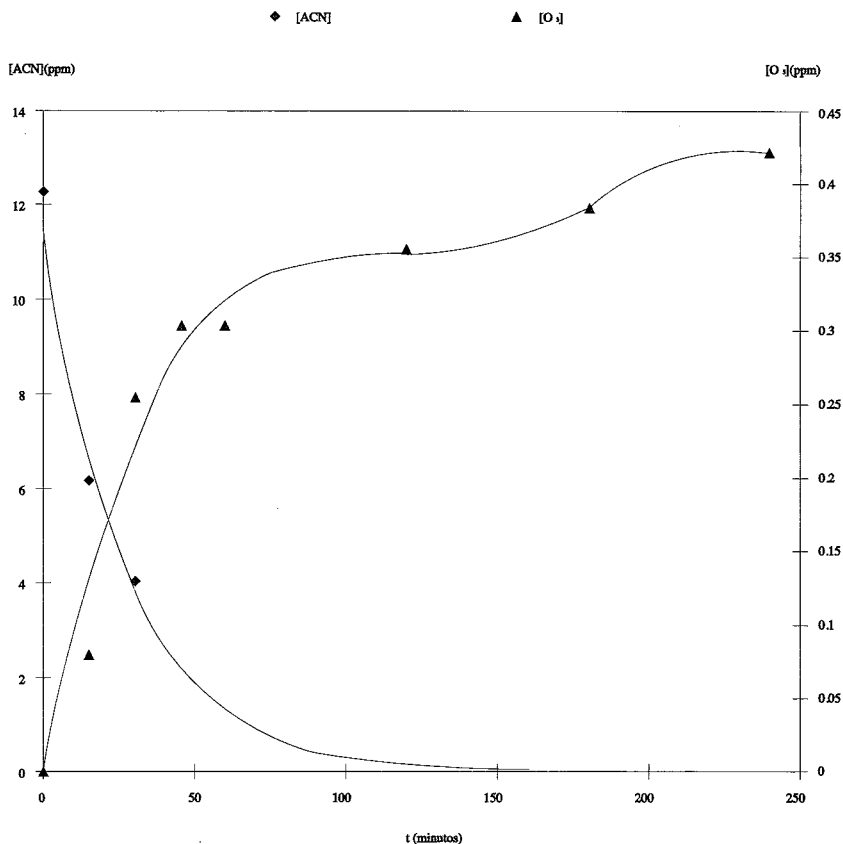


Figura 4  
Variación de las concentraciones de ACRINATRIN y ozono con el tiempo

A conclusiones semejantes llega J. Prado (1993), degradando 2,4-D mediante ozono y luz en una columna de burbujeo.

La rápida saturación del medio por ozono y el control necesariamente químico de la mayor parte del proceso, debido a los niveles de depuración necesarios para el cumplimiento de la normativa, nos permitirían formular una serie de ventajas de los reactores tipo torre con recirculación frente a otros equipos:

- Debido a que la legislación sobre vertidos de aguas residuales impone concentraciones de contaminantes del orden de ppb., el proceso estará controlado en su mayor parte por la etapa química, de ahí que no sería determinante el utilizar un equipo que permita un mayor coeficiente de transferencia de materia para llegar antes a las concentraciones de saturación del ozono, si esto supone un mayor coste en energía de agitación, como podría ser el caso de un tanque agitado.

- Las columnas de burbujeo con recirculación nos permitirían un mejor aprovechamiento del ozono, ya que se podría recircular el gas de salida, dicha circunstancia supondría un aumento en el tiempo de residencia del ozono contenido en el gas y una mejora en su transferencia debido a que en la recirculación se produciría un aumento de la presión hidrostática y como consecuencia un aumento de la presión parcial del ozono en la mezcla gaseosa. Esta posibilidad sería un factor importante a la hora de optimizar el proceso debido al elevado coste que supone la generación del ozono

- Estos equipos presentan una buena flexibilidad de trabajo que nos permitiría el tratamiento de distintos caudales de efluente con distintas concentraciones de contaminante o contaminantes, ya que tendríamos de un conjunto de posibilidades de actuación como la utilización de distintas mezclas de aire y ozono, para conseguir la fluidodinámica y la transferencia de materia adecuada, así como la posibilidad de modificar los tiempos de residencia del ozono, bien modificando el caudal del gas o bien modificando la recirculación de los gases de salida.

- La sencillez de construcción y reparación de estos equipos, al no tener en su interior partes móviles, así como la amplia variedad de formas y materiales utilizados en su construcción que los hacen interesantes para industrias de distintas dimensiones.

## NOTACIÓN

A	área de la sección transversal, $m^2$	N	parámetro del perfil de velocidades, adimensional
a	razón superficie intercambio/volumen, $m^{-1}$	$K_f$	coeficiente de fricción, adimensional
D	diámetro, m	n	exponente del perfil de velocidades, adimensional
$D_L$	difusividad, $m^2 \cdot s^{-1}$	P	presión, Pa
$d_b$	diámetro de burbuja, cm.	S	pérdidas por fricción en la interfase gas-líquido, $W \cdot m^{-2}$
dz	distancia en el reactor, mm	V	velocidad lineal, $m \cdot s^{-1}$
dh	diferencia manométrica, mm	$V_o$	velocidad lineal en la parte central zona de ascenso, $m \cdot s^{-1}$
E	energía proporcionada por el gas, $W \cdot m^{-2}$	$V_s$	velocidad relativa gas-líquido
F	pérdidas por fricción entre el líquido y el reactor, $W \cdot m^{-2}$	W	pérdidas por fricción debidas a las recirculaciones internas, $W \cdot m^{-2}$
g	aceleración de la gravedad, $m \cdot s^{-2}$		
H	altura, m		
J	velocidad superficial, $m \cdot s^{-1}$		
$K_L$	coeficiente de transferencia de materia, $m \cdot s^{-1}$		

## SÍMBOLOS GRIEGOS

$\epsilon$	fracción de gas, adimensional
$\mu$	viscosidad, Pa.s
$\rho$	densidad, $m^3 \cdot s$

## SUBÍNDICES

- G gas
- D zona de descenso
- L líquido
- m punto medio
- R zona de ascenso

## REFERENCIAS

- Chisti, M. Y., 1989**, Airlift bioreactors. Elsevier Science Publisher, New York
- García Calvo, E., Leton, P., 1991**, A fluid dynamic model for bubble columns and airlift reactors. Chem. Engng. Sci. **46**, 2947-2951
- García Calvo, E., Leton, P., 1994**, Prediction of fluid dynamics and liquid mixing in bubble columns. Chem. Engng. Sci. **49**, 3643-3649
- J. D. Prado, J. Arantegui, E. Chamorro and S. Esplugas, 1993**, Degradation of 2,4-D by ozone and light. Ozone Science & Engineering. **16**, 235-245
- O'Brien & Gere Engineering, Inc., 1995**, Innovative Engineering Technologies for Hazardous Waste Remediation. ITP