

**UNIVERSIDAD DE LEÓN**



**APROVECHAMIENTO DE LODOS DE  
DEPURADORA. UTILIZACIÓN DE LA  
TERMOGRAVIMETRÍA PARA EL  
SEGUIMIENTO DE LOS PROCESOS DE  
COMBUSTIÓN Y ESTABILIZACIÓN.  
FABRICACIÓN DE NUEVOS MATERIALES.**

TESIS DOCTORAL

POR

MARTA OTERO CABERO



**A MIS PADRES**



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar me gustaría expresar mi agradecimiento a los directores de esta tesis, los Doctores D. Antonio Morán Palao y D<sup>a</sup> Ana Isabel García Pérez, por su confianza y consejos así como por la disposición y asesoramiento que me han brindado no sólo a lo largo de la investigación sino también durante la redacción de esta memoria.

Quiero destacar también lo importante que ha sido la ayuda que he recibido para poder llevar a cabo este trabajo y agradecerlo a las personas que de un modo u otro han participado en su realización, entre ellas:

A D. José Alonso de Linaje, Director del Laboratorio Regional de Combustibles de la Junta de Castilla y León, así como al personal de dicho laboratorio, por las facilidades prestadas, especialmente y por su atención a D<sup>a</sup>. Pilar González Alonso.

A los Doctores D. José Juan Pis, D. José Bernardo Parra y D. Angel Menéndez y al Grupo investigador del Departamento de Tecnología del Instituto Nacional del Carbón de Oviedo por su orientación y colaboración en las experiencias de adsorción.

A D. Tomás Vigal, técnico del Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de León.

A D. Antonio Sánchez, técnico del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Universidad de León.

A mis compañeros de laboratorio, D<sup>a</sup> Fernanda Aller, D. Carlos Díez y D<sup>a</sup> Belén Estrada, por su compañía y por sus respectivas contribuciones en las experiencias relacionadas con la agricultura, en los análisis realizados con la termobalanza y en los ensayos de estabilidad. A D. Juan Próspero y a D. Fernando Casanova, por su ayuda informática a uno y por la bibliográfica a otro y a ambos por las molestias que se tomaron en los montajes experimentales. A D. Luis Fernando Calvo Prieto, agradecerle todo el tiempo y cariño que ha dedicado a esta tesis y también el haber hecho posible que realizara mi trabajo con agrado. Al resto de compañeros del Área de Ingeniería Química del Departamento de Física, Química y Expresión Gráfica de la Universidad de León, por su cordialidad.

Asimismo, quiero también dar las gracias a mis hermanos Aránzazu, David y Julio, por su ayuda, apoyo y comprensión.



<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Planteamiento de la situación actual	3
1.2. Objetivos del trabajo	5
1.3. Bibliografía	6
<b>2. Antecedentes</b>	<b>9</b>
2.1. Introducción	11
2.2. Gestión de lodos	22
2.3. Experiencias de utilización agrícola de lodos de depuración	27
2.4. Bibliografía	40
<b>3. Metodología General</b>	<b>45</b>
3.1. Esquema metodológico	47
3.2. Métodos de análisis térmico	50
3.3. Bibliografía	52
<b>4. Estabilidad de lodos de depuradora</b>	<b>53</b>
4.1. Introducción	53
4.2. Material y métodos	55
4.3. Resultados y discusión	62
4.4. Conclusiones	74
4.5. Bibliografía	75
<b>5. Producción de adsorbentes a partir de lodos de depuradora: Pruebas preliminares</b>	<b>79</b>
5.1. Introducción	81
5.2. Material y métodos	85
5.3. Ensayos y pruebas de adsorción	90
5.4. Conclusiones	100
5.5. Bibliografía	101

<b>6. Caracterización de adsorbentes producidos a partir de lodos de depuradora</b>	<b>105</b>
6.1. Introducción	107
6.2. Material y métodos	109
6.3. Resultados y discusión	122
6.4. Conclusiones	146
6.5. Bibliografía	186
<b>7. Combustión de lodos de depuradora</b>	<b>153</b>
7.1. Introducción	155
7.2. Material y métodos	158
7.3. Resultados y discusión	164
7.4. Conclusiones	185
7.5. Bibliografía	186
<b>8. Conclusiones generales</b>	<b>153</b>
<b>9. Anexos</b>	<b>195</b>

En el momento actual y desde un punto de vista medioambiental resulta evidente la necesidad de llevar a cabo la depuración de las aguas residuales con el fin de proteger la calidad del agua y del medio hídrico. Sin embargo no hay que olvidar que el conjunto de tratamientos que estas aguas sufren a su paso por una estación depuradora da lugar a la generación de un residuo como son los fangos de depuradora. Al igual que las aguas residuales, estos fangos, caso de no recibir el tratamiento y/o la gestión apropiados, pueden tener una incidencia negativa sobre la calidad del medio, puesto que en ellos se concentran todas aquellas especies que daban un carácter desagradable a las aguas antes de su depuración.

Afrontar de forma integral el problema de las aguas residuales, incluyendo todos los aspectos inducidos, como son la disposición de los lodos y su impacto ambiental, suele ser una labor difícil, pero se debe escoger, siempre que sea posible, aquella opción que resulte menos agresiva para el entorno. En este sentido, el presente trabajo pretende estudiar distintas opciones que favorezcan la valorización frente de estos fangos o lodos, a los que últimamente también se ha denominado como biosólidos, tratando de evitar las posibles connotaciones negativas de los otros términos cuando de fomentar su valorización se trata.

La utilización de lodos en la agricultura ha venido realizándose durante décadas y tiene su origen en la propia aplicación de abonos y estiércol al terreno. En el caso de los lodos, además de ser una alternativa de gestión simple y de bajo coste puede tener ventajas adicionales debido a su capacidad fertilizante y

enmendante. Sin embargo, su práctica, aparte de ser objeto de restricciones legales cada vez más exigentes, puede suscitar cierto recelo en cuanto a los posibles riesgos que conlleva. Teniendo esto en cuenta y, partiendo de la problemática asociada a la utilización de lodos en la agricultura en este trabajo se plantean, como alternativas, la producción de adsorbentes a partir de fangos por un lado y, por otro, su combustión y aprovechamiento energético.

El estudio que se ha realizado abarca muy diversos campos, lo que implica la utilización de una metodología diversa. En dicha metodología se ha tratado de incluir el análisis térmico como técnica que, aunque de uso poco frecuente en este ámbito, puede aportar relevante información.

En primer lugar, en lo que a la aplicación agrícola de fangos se refiere, desde el punto de vista legal, en nuestro país, sólo se pueden utilizar lodos que cumplan los límites legales en cuanto a la concentración de metales pesados y que hayan sido sometidos a un tratamiento de estabilización. Con relación al contenido de metales pesados en los fangos, los límites están perfectamente establecidos en la normativa (R.D. 1310/1990) si bien su concentración en los fangos ha de reducirse fundamentalmente en las fuentes, mediante la separación y tratamiento específico de aquellos efluentes que puedan tener cargas altas de metales. En cuanto a la estabilización, su finalidad es la de reducir la presencia de patógenos, disminuir su potencial de putrefacción y la producción de olores, de manera que la gestión de los fangos pueda llevarse a cabo sin crear condiciones

intolerables, insalubres o desagradables. Sin embargo, a pesar de su obligatoriedad, no existe especificación alguna acerca del grado de estabilidad de los lodos que es necesario alcanzar previo a su aplicación en la agricultura. En este sentido se ha tratado, además de realizar el seguimiento del proceso de estabilización mediante técnicas termogravimétricas, poder definir un criterio de estabilidad con base a los resultados obtenidos a partir de ellas.

Un mayor grado de innovación que la valorización agrícola de fangos presenta la obtención de materiales adsorbentes a partir lodos de depuradora, posibilidad basada en el alto contenido carbonoso de estos materiales. Con el fin de favorecer el desarrollo de una estructura porosa sobre los lodos, se han llevado a cabo diferentes procedimientos de activación química y pirólisis, etapa que se realizó, según criterios derivados del análisis termogravimétrico de las muestras. La posible aplicación práctica de estos carbones activos en tratamientos de adsorción de aguas residuales, ha llevado a determinar la calidad de los mismos mediante ensayos de adsorción en fase líquida, tanto en continuo como en discontinuo. En estos ensayos se han utilizado también lodos que tan sólo habían sido sometidos a un tratamiento de secado térmico, con el objetivo de estudiar su capacidad de biosorción y dado el considerable ahorro que su aplicación como adsorbentes podría suponer.

Por último, se ha considerado la combustión como alternativa de gestión para grandes volúmenes de lodos. En algunas circunstancias, y siempre que se

tomen las medidas de seguridad necesarias, puede resultar el destino final más adecuado para los fangos, especialmente si se lleva a cabo una recuperación efectiva de energía. Respecto a la combustión de lodos de depuradora, en el presente trabajo se ha tratado de describir, mediante la aplicación combinada de técnicas termogravimétricas y espectrometría de masas, el comportamiento de los lodos así como las emisiones producidas durante el proceso de su combustión tanto solos como en mezclas con carbón. Las características de estas combustiones se han comparado con las correspondientes a la combustión de un carbón procedente de la cuenca minera del Norte de la provincia de León. La co-combustión de estos dos tipos de materiales podría resultar una opción muy interesante que supondría un considerable ahorro de inversión, puesto que se podría llevar a cabo en instalaciones ya existentes que, además, ya cuentan con un control apropiado de emisiones gaseosas y con personal cualificado.

Aunque se han presentado distintas opciones en cuanto a la gestión de fangos, cabría aquí resaltar que no existe una solución única y universal, sino que, en cada situación concreta habrá de elegirse la alternativa más adecuada. No obstante, siempre que sea posible, habrá de favorecerse la valorización frente al vertido de estos materiales, que así podrían ser considerados más como un subproducto de la depuración que como un residuo.

From an environmental point of view the necessity of carrying out a wastewater treatment is obvious. However, a residue is produced from this treatment, this being sewage sludge, which disposal will equally affect the environmental quality, as all species removed from water are to be concentrated in this material. Then, to face the whole problem of wastewater implies sludge management and it must be, as long as possible, the less aggressive option for the Environment. In this sense, feasible alternatives for taking advantage and making some use of sewage sludge have been studied in this work. Sewage sludge agricultural application is a simple and, in most cases, beneficial practice, nevertheless there is a certain controversy about this use associated problems so other options have also been studied.

This research work deals with very different subjects, so a multidisciplinary methodology has been put in practice. Thermal analysis has been a key technique which has provided relevant information, its use being very innovative in this field. Firstly, about using sewage sludge in agriculture, restrictions about heavy metals content and stability must be respected. Although the stabilization treatment is compulsory there is no specification about the stability degree therefore it has been tried to follow sludge digestion by thermogravimetry and to define an stability criterion.

Adsorbent production by using sewage sludge as starting material is a novel valorisation option which has been studied thinking in a possible application in wastewater treatment. Different ways of chemical activation and pyrolysis have been performed, adsorbents produced having been used in liquid adsorption essays. Biosorption capacity of thermally dried sludges has also been studied as a feasible option.

At last, sewage sludge combustion is suggested as an option that allows for power production and for an important volume minimising. Gases emissions and characteristics of the sewage sludge combustion process have been studied by means of mass spectrometry and thermal analysis. Both have been compared to those belonging to the combustion of a coal from the northern coal-mining area of the province of León, thinking about the possibility of performing the co-combustion of these two materials.



# **1 . INTRODUCCIÓN**



## **1.1 PLANTEAMIENTO DE LA SITUACIÓN ACTUAL**

La puesta en marcha del Plan Nacional de Saneamiento y Depuración de Aguas Residuales 1995-2005 supone un paso importante en cuanto a la protección de la calidad del agua y del medio hídrico en nuestro país. Sin embargo, la depuración de las aguas trae consigo la inevitable generación de un subproducto como son los lodos o fangos residuales. Últimamente y tratando de evitar connotaciones negativas de cara a su valorización se está introduciendo el término de biosólidos para referirse a estos materiales (Campbell, 2000).

En los últimos años se ha comenzado a tomar conciencia de la importancia del medioambiente y su protección, de manera que el tratamiento de las aguas ha pasado a ocupar un lugar en la legislación de muchas naciones. De acuerdo con los acuerdos de la Conferencia de Río de Janeiro de 1992, es necesario adoptar una política de prevención en materia medioambiental frente a la ya caduca política de corrección. El ideal que se persigue es el de conseguir un desarrollo sostenible, que, según el Informe Brundtland (1987), es aquel que permite cubrir las necesidades presentes sin poner en peligro las de generaciones futuras. Esto supone seguir avanzando en investigación, tecnología, calidad de vida, crecimiento económico, etc pero de manera compatible con la protección del medioambiente. Desde un punto de vista aplicado a las aguas residuales y su depuración, es evidente el hecho de que la sociedad va a producirlas durante mucho tiempo, por lo que la forma de gestionar los fangos habrá de tener igual perdurabilidad (Matthews, 1998).

Actualmente la problemática asociada a la producción de fangos se plantea en aquellos núcleos que cuentan con su propia estación depuradora urbana (EDAR). A partir del año 2006, de acuerdo con la Directiva 91/271 de la Unión Europea, toda población que supere la cifra de los 2000 habitantes equivalentes habrá de contar con su propia estación de tratamiento de aguas residuales, por lo que sería de esperar en el futuro un incremento en la producción total de fangos.

Puesto que la producción de fangos es intrínseca al proceso de depuración, el poder afrontar de forma integral el problema de las aguas residuales, ha de pasar por la gestión racional de los mismos, de manera que la depuración no suponga simplemente trasladar el problema de un medio a otro (Matthews, 1996).

De acuerdo con la política europea de tratamiento de residuos, la gestión de los mismos ha de fomentar el minimizado, reciclado e incinerado, bajo este mismo orden de

prioridades. Las estrategias que se adopten en materia de fangos han de formularse en cada caso de acuerdo con la situación local (Matthews, 1998). En cualquier caso, si se quiere conseguir, o incluso mejorar los niveles de calidad de los efluentes, la posibilidad de minimización de los volúmenes de fango se encuentra bastante limitada, pues cuanto más eficiente sea la depuración mayor será la producción de fangos (Campbell, 2000). Contando con esta limitación, el reciclado constituye la opción más atractiva en cuanto a la gestión de biosólidos, aunque la incineración, en ocasiones, y dada la importante reducción de volumen que se consigue, puede resultar una alternativa ventajosa (Werther & Ojeda, 1999), especialmente si se considera el aprovechamiento del poder calorífico de los fangos.

En los últimos años se ha venido produciendo una diversificación de las posibilidades en cuanto a la disposición final de los biosólidos. Esta evolución se ha producido y continúa haciéndolo en función de una serie de factores entre los que se encuentran, además de la necesidad de reducir costes, la disminución de alternativas factibles, un ambiente legal cambiante y más estricto, una opinión pública concienciada acerca de la protección ambiental, nuevos avances tecnológicos, mayor atención a la calidad del fango, aumento del interés en la reducción de olores y molestias, etc. Esta situación ha dado lugar a la búsqueda de tratamientos eficaces y de bajo coste que sean compatibles con el reciclado y utilización de fangos (Pincince *et al.*, 1998).

Siguiendo la línea del reciclado de los fangos, son muchas las publicaciones que se han hecho sobre su aplicación de fangos al suelo cultivable para su utilización como abono y/o fertilizante (Christensen, 1977; Costa *et al.*, 1992). Esta alternativa, cuya práctica se ha ido estableciendo a lo largo de muchos años (Pincince *et al.*, 1998) se ve limitada, no obstante, por aspectos como la calidad y composición del fango, la disponibilidad de terrenos aptos y la complejidad de las tareas de gestión, control y seguimiento (Martín, 1999). La aplicación de biosólidos al terreno con fines agrícolas se ve aún más restringida en el caso de que puedan contener elementos o especies tóxicas (Couillard & Mercier, 1992). Además del peligro que supondría introducir estas especies en la cadena alimentaria, una vez que se han aportado elementos tóxicos al suelo es muy difícil retirarlos o eliminarlos de este medio (Tivy, 1990). Con el fin de evitar problemas de toxicidad o transmisión de enfermedades es necesario conocer la calidad de los biosólidos antes de proceder a su aplicación al terreno. Esta calidad, normalmente, se expresa en términos del contenido en metales pesados, así como de la presencia de patógenos (Switzenbaum, *et al.*, 1997). En cuanto a los metales pesados, lodos producidos a partir de la depuración de efluentes con una proporción alta de aguas residuales de origen industrial pueden tener un elevado contenido de ciertos metales pesados, lo que podría prevenirse evitando la entrada de estas especies químicas en la red de alcantarillado,

mediante la separación de efluentes y realización de una depuración específica (Zessner & Nowak, 1999). En cuanto a los patógenos y/o la producción de olores, no tendrían por qué representar un problema si los lodos han recibido un tratamiento de estabilización adecuado (Peavy *et al*, 1991).

Frente a estos inconvenientes han surgido diferentes alternativas a la aplicación agrícola con un mayor o menor nivel de difusión y aplicación práctica. Entre las opciones actualmente en práctica, pero con cierto valor por su grado de innovación se encuentran, por ejemplo, la utilización de fangos en la fabricación de cemento (Biggs & Kahn, 1997), el reciclado de las cenizas de incineración en la fabricación de materiales de construcción (Hidalgo *et al*, 1997), o la producción de fertilizantes pelletizados y comercializables (Pincice, *et al*, 1998). Por otro lado, existe una investigación activa acerca de otras posibilidades en cuanto al reciclado de biosólidos, entre ellas están las que estudian su aplicación en la obtención de nuevos materiales (Satoh *et al.*, 1998), de aceites pesados, de materiales de construcción (Alleman, 1989), para la producción de etanol (Cheung & Anderson, 1996) o su transformación en carbones activos para la adsorción de elementos contaminantes (Jeyaseelan, 1996; Bornhardt, 1997).

## **1.2 OBJETIVOS DEL TRABAJO**

Planteada la contraposición entre la mejora en la calidad ambiental de los recursos hídricos y el incremento en la producción de fangos, nos vamos a centrar en la calidad y gestión de estos fangos como única forma de cerrar el ciclo de la depuración. En este sentido, los objetivos que nos hemos marcado son los que siguen a continuación.

### **1.2.1 OBJETIVO GENERAL**

Estudiar posibles vías racionales de utilización y/o aprovechamiento de los fangos de depuración en función de sus características, considerando opciones con distinto grado de desarrollo e innovación. Se pretende, por otra parte, tratar de poner en práctica la capacidad de la termogravimetría como técnica de análisis en este campo, de manera que a lo largo del trabajo se procurará obtener toda la información de interés que pueda aportar.

### **1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Teniendo en cuenta que para llevar a cabo la aplicación agrícola de biosólidos es requisito legal que hayan sido previamente estabilizados, se pretende evaluar

mediante análisis térmico la estabilidad alcanzada por fangos de diferente procedencia sometidos a un tratamiento de digestión a escala piloto.

- Investigar el procedimiento a seguir para obtener materiales con cierta capacidad de adsorción a partir de lodos de depuradora. Con el fin de desarrollar la porosidad sobre los lodos se van a seguir distintos tratamientos de activación entre los más frecuentemente empleados para la fabricación de carbones activos. Esta investigación contempla la posible utilización de dichos materiales en procesos de adsorción de especies de difícil eliminación en estaciones depuradoras mediante un tratamiento biológico convencional.
- Llevar a cabo la caracterización de materiales adsorbentes en cuya obtención se hayan utilizado lodos de distinto origen como materia prima. Para ello se tratará de contrastar los resultados obtenidos a partir de diversos tests de adsorción empleando diferentes adsorbatos. Por otra parte se estudiará el comportamiento adsorbente de estos materiales en los dos modos de operación que se emplean en fase líquida, es decir, bajo agitación y en lecho fijo.
- Finalmente, se estudiará la combustión de biosólidos como una alternativa de cara al aprovechamiento energético de su poder calorífico. Se pretende, asimismo, comparar la combustión de lodos de distinta procedencia con la del carbón, pensando en la posibilidad de llevar a cabo la combustión conjunta de ambos materiales. En el mismo sentido, también se va a considerar la combustión de lodos pirolizados pensando en la gestión de lodos tratados para su uso en procesos de adsorción.

### 1.3 BIBLIOGRAFÍA

**Alleman, J.E. (1989).** Containment of metal contaminants within sludge-amended construction products. Final Report. *National Science Foundation*.

**Biggs, H.O. & Kahn, R.D. (1997).** Achieving air quality improvements with biosolids. *Proc. Water Residuals Biosolids Manage. Conf. Water Environment Federation*, Alexandria, Va.

**Bruntlan Report (1987).** World Commission on Environment and Development Chairperson, G.H. Brundland. *Our Common Future*. Oxford University Press.

**Caballero, J.A. (1997).** Characterization of sewage sludges by primary and secondary pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 40-41, p 433-450.

**Campbell, H.W. (2000).** Sludge management- future issues and trends. *Water Science and Technology*, vol. 41, n°8, p 1-8.

**Costa, C; Márquez, M & Carmen, M (1992).** Estudio y caracterización de un lodo de depuradora: su aplicación como fertilizante y acondicionador del suelo. *Tecnología del agua*, n°100, Sept.1992.

**Couillard, D. J. & Mercier, G.(1992)** A Metallurgical Residue for Solubilization of Metals from Sewage Sludge. *J.Environmental Engineering* vol. 118, p 808.

**Cheung, S. & Anderson, B. (1996).** Ethanol production from wastewater solids: A study of simultaneous saccharification and fermentation. *Water Environment Technology*, 8: 5, 55.

**Christensen, R.L. (1977).** The feasibility of application of municipal sewage sludge on agricultural land. Res. Bulletin n°650, *Massachusetts Agric. Exper. Station*.

**Hidalgo, R.E.; Giráldez, J.V. & Ayuso, J. (1997).** Uso de las cenizas de incineración de lodos de depuradoras. Comunicación I+D. Consejería de Agricultura y Pesca.

**Jeyaseelan, S. & Lu, G.Q. (1996).** Development of adsorbent/catalyst from municipal wastewater sludge. *Water Science Technology*, vol. 34, n°s 3-4, p 499-505.

**Matthews, P.J. (1996).** European Progress on the Political and Economic Concerns of Sludge Disposal- Is the future Biosolids or Ash? *Proceedings EWPCA-NVA Conference. Future of water Quality Management in Europe*. Aquatech, Amsterdam. September.

**Matthews, P. (1998).** Sustainability in European Biosolids Management. *Korrespondenz Abwasser* vol. 45, no.10, p1881-1885.

**Martín, M. J.; Balaguer, M. D. & Rigola, M. (1999).** Valoración de fangos biológicos excedentes de EDARs por transformación en carbón activo. *Tecnología del Agua*, vol. 184, Enero 1999, p 42-48.

**Peavy, H.S.; Rowe, D.R. & Tchobanoglous, G. (1991).** *Environmental Engineering*. New York: McGraw-Hill, Inc.

**Pincince, A.B.; Moss, L.H.; Donovan, J.F. & Switzenbaum, M.S. (1998).** Biosolids management: evaluation of innovative processes. Project 96-Rem-1. Water Environment Research Foundation. Camp Dresser & McKee Inc.

**Satoh, H.; Iwamoto, Y.; Mino, T. & Matsuo, T. (1998).** Activated sludge as a possible source of biodegradable. *Water and Science Technology*, vol. 38, n°2, p 103-109.

**Switzenbaum, M.S.; Lynne H.M.; Epstein, E.; Pincince, A.B. & Donovan, J.F. (1997).** *Defining Biosolids Stability: A basis for public and regulatory acceptance*. Project 94-Rem-1. Water Environment Research Foundation

**Tivy, J. (1990).** *Agricultural Ecology*. New York, McGrawHill, Inc.

**Werther, J. & Ogada, T. (1999).** Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 25, p 55-116.

**Zessner, M. & Nowak, O. (1999).** Considerations on the “quality” of sewage sludge for agricultural use. Proc: *Disposal and Utilisation of Sewage Sludge: Treatment Methods and Application Modalities*. Athens, 1999.

## **2 . ANTECEDENTES**



## 2.1 INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales urbanas que llegan a las estaciones depuradoras tienen en torno al 0,1% de sólidos totales, los cuales se dividen al 50% entre formas disueltas y en suspensión. A partir de la depuración de estas aguas se obtienen como subproductos los fangos, en cuya composición, aproximadamente el 70% está constituido por compuestos nitrogenados (proteínas y urea), carbohidratos (azúcares, celulosa y almidones) y grasas (aceites de cocina, grasas comestibles, jabones). El otro 30% de los sólidos, cuando en la red no se separan las aguas residuales de las del alcantarillado, corresponde a la fracción inorgánica, principalmente sales metálicas, gravas de carretera, arenas y cloro (Spellman, 1997).

Al igual que la fracción líquida de las aguas residuales, los fangos han de pasar por un tratamiento que permita su disposición o reutilización sin poner en peligro el medioambiente, la salud pública, o provocar molestia alguna. En este sentido dos son los objetivos principales del tratamiento de los fangos: (1) digerir su fracción orgánica altamente putrefascible hacia compuestos orgánicos estables o compuestos inorgánicos más fácilmente deshidratables y (2) reducir el volumen total de fangos, reduciendo la humedad de los mismos.

Los costes que implican el tratamiento y gestión de los fangos constituyen entre el 25 y el 40% de los costes totales de operación de una estación depuradora (Lester, 1992; Sundstrom & Klei, 1979), lo que sin embargo no ha supuesto una atención proporcional (Lester, 1992). Entre las formas de gestión más frecuentes se encuentra la aplicación de los biosólidos al terreno, que no es nada nuevo, pues los abonos se vienen utilizando desde antiguo (Spellman, 1997). Esta es una opción simple que no conlleva un alto coste y, que, además de constituir una solución al problema de la gestión de los biosólidos, puede tener ventajas adicionales debido a su capacidad fertilizante y enmendante.

En cualquier caso, aparte del tratamiento de estabilización, es imprescindible una caracterización de los fangos previa a su gestión, pues opciones como su aplicación agrícola pueden verse limitadas por un alto contenido en elementos nocivos y/o tóxicos.

## **2.2 NATURALEZA DE LOS LODOS**

La naturaleza de los lodos residuales se ve afectada por los diversos factores que intervienen en su obtención. Entre estos factores, los más importantes son:

1. La naturaleza del efluente u origen de las aguas residuales que llegan a la depuradora.
2. Los procedimientos utilizados para la depuración de tales aguas.
3. Los tratamientos a que son sometidos los lodos propiamente dichos, que pueden modificar de manera importante su naturaleza y propiedades. La etapa de tratamiento de los lodos es fundamental y debe realizarse ineludiblemente ya que estos materiales, tal como se obtienen al separarlos de las aguas residuales, no se deben verter directamente sobre el medio natural, sobre todo por consideraciones de orden higiénico y ecológico.

### **2.2.1 NATURALEZA DEL EFLUENTE**

La presencia de diferentes sustancias contaminantes en los lodos depende en gran medida de la procedencia de las aguas residuales. Por ello, para el estudio y gestión de los lodos es muy importante conocer el origen de las aguas de cuya depuración proceden. En caso de que se pretenda realizar una aplicación agrícola de los fangos, la composición de los fangos ha de ser tal que no suponga ningún riesgo para la salud (Chaney, 1973). En este sentido son más adecuados los lodos procedentes de efluentes urbanos, con una preponderancia doméstica, convencionalmente, igual o superior al 70% del volumen de agua tratada así como los obtenidos a partir de efluentes industriales con un origen exclusivamente agroalimentario. Contrariamente, las aguas residuales con un componente industrial mayor que el 30% y las que proceden de operaciones industriales típicamente no agroalimentarias son consideradas como generadoras de lodos más contaminados, fundamentalmente por metales pesados, por lo que habrá que pensar en otros destinos.

### **2.2.2 PROCEDIMIENTOS EMPLEADOS PARA LA DEPURACIÓN DE LOS EFLUENTES**

Pueden agruparse fundamentalmente en procedimientos de depuración biológica y procedimientos físico-químicos.

En aquellas estaciones en las que se realiza una depuración biológica, generalmente, se lleva a cabo antes un tratamiento primario de decantación por el cual, las partículas sólidas en suspensión de las aguas residuales, se separan por efecto de la gravedad, acumulándose en el fondo del decantador dando lugar a los *lodos de decantación primaria*. A continuación, las aguas, que todavía llevan en suspensión una buena cantidad de materia sólida en estado coloidal, se someten a un tratamiento biológico que degrada tal materia coloidal. Las aguas así tratadas sufren un proceso de decantación que origina los *lodos de decantación secundaria*. Estos lodos son ricos en bacterias depuradoras, por lo que una parte de ellos se recircula para activar la depuración biológica de las aguas después de la decantación primaria. El resto suele mezclarse con los lodos primarios formando, así, los *lodos mixtos frescos* que, posteriormente habrán de ser tratados para reducir su actividad biológica en lo posible.

Las estaciones de depuración que utilizan la vía físico-química, básicamente, provocan, mediante la adición de reactivos químicos, la floculación o coagulación de la materia coloidal polucionante que, así, puede ser separada de la fase líquida por decantación o por flotación. Los lodos obtenidos son denominados como *lodos de coagulación* y, naturalmente, además de los materiales sólidos del efluente, contienen los productos de reacción insolubles formados a partir de los reactivos químicos añadidos en el proceso.

### 2.2.3 TRATAMIENTO DE LOS LODOS

Las principales etapas en el tratamiento de los lodos son (Tchobanoglous, G. & Burton, F. L., 1995; Mahamud *et al.*, 1996):

1. Espesamiento.
2. Estabilización.
3. Acondicionamiento.
4. Deshidratación.

- **ESPESAMIENTO**

Mediante el espesamiento se pretende reducir el volumen inicial de lodos, pudiendo conseguirse una reducción entre una y cuatro veces el volumen inicial. Esta etapa puede realizarse antes o después de la estabilización y suelen utilizarse procedimientos como la centrifugación y la flotación. La eficiencia del proceso puede estimarse mediante ensayos

como el del *índice de volumen del lodo* que mide la razón entre volumen de lodo/peso de sólidos en suspensión.

- **ESTABILIZACIÓN**

Los procesos de estabilización de fangos son la clave para conseguir un buen rendimiento global en la depuración de las aguas residuales. Estos procesos son necesarios en el tratamiento de fangos para convertirlos en un producto estable para su disposición final o su utilización posterior. Por otro lado los procesos de estabilización inhiben o reducen la cantidad de patógenos existentes en los fangos y disminuyen los olores de los mismos.

Los objetivos de la estabilización son principalmente:

1. reducir la presencia de patógenos
2. eliminar olores desagradables
3. inhibir, reducir o eliminar su potencial de putrefacción

El éxito en la consecución de estos objetivos está relacionado con los efectos del proceso u operación sobre la fracción orgánica del fango. La supervivencia de los organismos patógenos, la producción de olores y la putrefacción se producen cuando se permite que los microorganismos se desarrollen sobre la fracción orgánica del fango.

El grado de estabilización que debe presentar el fango depende de cual vaya a ser la disposición final del mismo. Por ello se debe elegir el más apropiado entre los procesos de estabilización, que pueden ser biológicos, químicos o térmicos, siendo los primeros los más utilizados.

Se distinguen fundamentalmente las siguientes vías de estabilización:

1. Estabilización biológica – se basa en la reducción biológica de la materia volátil y normalmente es de efecto permanente.
  - \* Digestión aerobia.
  - \* Digestión anaerobia.
  - \* Compostaje.

2. Estabilización química – se basa en la oxidación química de la materia volátil y normalmente es de efecto temporal.
3. Adición de cal a lodos líquidos - se basa en la adición de un agente químico como es la cal para hacer el fango inadecuado para la supervivencia de los microorganismos. Se puede realizar bien sobre lodos líquidos o bien sobre lodos pastosos.
4. Estabilización térmica - se basa en la aplicación de calor para estabilizar el fango.

La estabilización biológica aerobia supone la aireación prolongada de los lodos frescos para provocar o mantener el desarrollo de microorganismos aerobios, hasta sobrepasar el periodo de síntesis celular provocando su propia autooxidación. Actúa como un sistema en la fase de respiración endógena del crecimiento celular.

El proceso engloba la oxidación directa de la materia biodegradable, cuando la masa microbiana es aireada bajo condiciones de energía límite. Los productos de oxidación son principalmente dióxido de carbono, agua, amoníaco y materia no biodegradable (polisacáridos, hemicelulosa y celulosa). El material que se produce finalmente es más estable, pero ha perdido, generalmente, una tercera parte de la materia orgánica que poseía inicialmente.

Puede hablarse de dos técnicas de digestión aerobia diferentes:

1. A temperatura ambiente (en frío): consiste en airear los lodos durante periodos variables de 15 a 50 días obteniendo así un producto prácticamente estabilizado.
2. Autotérmica (termofílica): utiliza el calor metabólico producido por la degradación aerobia de la materia orgánica del lodo, alcanzándose temperaturas ente 45 y 65°C. El éxito de este proceso autotérmico depende fundamentalmente de que exista una alta proporción de materia orgánica oxidable a la vez que se limiten lo más posible las pérdidas de calor en el tanque de digestión. Como ventajas adicionales se pueden citar la importante destrucción de patógenos que tiene lugar ante las altas temperaturas que se alcanzan.

La estabilización biológica anaerobia, o digestión de lodos frescos en ausencia de aire y a temperaturas variables, puede definirse como un procedimiento biológico que permite una importante degradación de la materia orgánica por medio de la fermentación bacteriana productora de metano. Se realiza en recinto cerrado y en ausencia de aire y es un proceso

lento que requiere ciertas condiciones de temperatura, concentración de materia seca del fango a digerir, tiempo de duración de proceso, pH, alcalinidad, etc. El material digerido que se obtiene tiene casi la mitad de la materia orgánica que tenía el producto original.

La digestión anaerobia puede realizarse por diferentes métodos, tales como digestión en tanque cerrados, sin suministro de calor exterior y calentando moderadamente, digestión mesofílica (25-35°C) y mayor temperatura, digestión termofílica (45-55°C), respectivamente. En cualquier caso, tiene lugar una serie de reacciones químicas y bioquímicas que se dan dentro de complejos ecosistemas que incluyen distintos tipos de bacterias, cada una de las cuales da lugar a una única e indispensable biotransformación.

El proceso lo podemos dividir en tres etapas fundamentalmente:

1. Hidrólisis: en esta etapa, proteínas, celulosa, lípidos y otros complejos orgánicos son solubilizados.
2. Fase ácida: los productos de la primera fase son transformados en ácidos orgánicos de cadena corta.
3. Fase de gasificación o de formación de metano: los ácidos orgánicos formados en la etapa anterior se transforman en metano y dióxido de carbono.

Durante las dos primeras etapas el pH está por debajo de 6.8 y en la tercera aumenta hasta valores de aproximadamente 7.4. Así pues, tenemos que, las dos primeras etapas son productoras de ácido, mientras que la etapa de gasificación es productora de alcalinidad. Para conseguir un buen funcionamiento del digester es necesario que exista un equilibrio dinámico entre la fase ácida y la fase metánica. Dado que las bacterias formadoras de metano son estrictamente anaerobias, de crecimiento muy lento y muy sensibles al pH, cualquier diseño con éxito debe estar basado en las características limitantes de estos microorganismos

La estabilización anaerobia de los fangos está más extendida que la aerobia, sobre todo en estaciones de medio y gran tamaño, siendo aún más atractiva si se considera el aprovechamiento del gas producido en la digestión como fuente de energía.

El compostaje de lodos, bien solos o bien mezclados con materiales que permitan una mejor aireación de la mezcla como paja, cortezas de madera o basuras de ciudad (co-compostaje) es un método de estabilización / conversión cuya utilización varía mucho de unos países a otros. Se trata de una fermentación aerobia de la materia orgánica de los lodos de depuración.

En el proceso de compostaje es importante que se realice un secado previo hasta alcanzar la humedad idónea. Una vez alcanzada, se lleva a cabo un acondicionamiento para la fermentación, mezclando el lodo con paja, hojarasca, serrín,..., incluso algas, en zonas costeras. Esta preparación tiene por objeto, por un lado, aumentar la tasa C/N del lodo, que, para compostar, ha de estar próxima a 30 y, por otro, aumentar la porosidad. El fango, una vez secado y mezclado con materia carbonada, se apila en montones y comienza la actividad de las bacterias mesófilas y termófilas, que llevan a cabo la fermentación de la materia orgánica, para la que es importante que se volteen periódicamente las pilas de fangos, aireando y homogeneizando el producto, así como que se lleve a cabo un control de la humedad y la temperatura para conocer la marcha del proceso. Durante la fermentación aerobia tiene lugar un aumento de temperatura del orden de 65-80°C, que se mantiene mientras dura el compostaje, destruyendo las bacterias patógenas y los huevos de helmintos y otros parásitos, por lo que, desde el punto de vista sanitario, el fango ha sido sometido a una pasteurización. Este compostaje da lugar a un producto con ciertas ventajas respecto a la aplicación directa de lodos en agricultura:

- Aplicación más fácil, pues la humedad es menor y la granulometría constante.
- Alto contenido en humus, por lo que es mejor para el terreno.
- Producto de calidad constante y homologada.
- No existen riesgos sanitarios de su aplicación puesto que se produce pasteurización durante el compostaje.
- No existen problemas de almacenamiento, puesto que ha de realizarse un dimensionamiento previo.
- Puede enriquecerse con abonos minerales, aumentando su calidad.

También se podría hablar de ciertos inconvenientes como una mayor complejidad de infraestructura y un encarecimiento asociado a la manufacturación del fango. Por otro lado, aunque disminuye el porcentaje de tóxicos, también se produce una reducción del porcentaje de elementos fertilizantes respecto a materia seca.

La estabilización química consiste en la adición, a los lodos frescos, de productos químicos que los inactiven en mayor o menor medida. La sustancia predominantemente empleada es la cal (hidratada o como cal viva) que, por el elevado pH que comunica (pH en

torno a 12) dificulta la evolución biológica de los lodos, con lo que inhiben las reacciones que podrían dar lugar a olores así como la acción de virus, bacterias y otros microorganismos presentes.

La estabilización química es una operación simple y de bajo costo pero de efecto más limitado en el tiempo que los procesos de estabilización biológica. Generalmente disminuye la mayor parte de las bacterias patógenas aunque no es tan seguro que haga lo mismo con los huevos de parásitos como las tenias. Desde el punto de vista agrícola, el procedimiento facilita la liberación de amoníaco, con lo que reduce el posible valor fertilizante del lodo.

Son numerosas las investigaciones acerca de la relación entre la estabilidad alcanzada y las características de los fangos.

Los parámetros que se usan como indicadores de la estabilidad varían según el procedimiento empleado, se pueden citar, sin embargo, algunos ensayos de estabilidad como los que tratan de identificar el olor, incluso por cromatografía gaseosa, los que controlan la emisión de ácido sulfhídrico o la composición de la mezcla  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  en los gases producidos anaeróbicamente, los que miden intensidad de absorción de oxígeno de los lodos después de ser digeridos aeróbicamente, el llamado *índice de evolución biológica* basado en la concentración de ATP en el producto estabilizado y, recientemente, el Análisis Térmico Diferencial, el cual se ha visto que podía convertirse en una técnica prometedora para medir la estabilidad de los lodos a través de un control de las pérdidas de materia orgánica por ignición.

- **ACONDICIONAMIENTO**

Se trata de otra operación del tratamiento de los lodos que básicamente consiste en una operación físico-química cuyo objetivo es facilitar la pérdida de agua por parte de los lodos, preparándolos así para la posterior etapa de deshidratación que ha de permitir obtener como resultado un producto relativamente sólido.

Los procedimientos básicos utilizados son:

1. acondicionamiento químico,
2. acondicionamiento térmico,
3. levigación.

El acondicionamiento químico consiste en la adición de acondicionadores químicos que flocculan los coloides produciendo así la coagulación y posterior precipitación de la fase sólida de los lodos. Los acondicionadores pueden ser inorgánicos como sales de hierro y de aluminio, solas o con adición eventual de cal o pueden ser polielectrolitos orgánicos (poliacrilamidas). Los primeros aumentan la masa de sólidos por formación de productos de reacción como hidróxidos y carbonatos mientras que los segundos no modifican apenas la composición de la fase sólida precipita.

Parece ser que los resultados más efectivos en cuanto a la utilización de sales férricas para el acondicionamiento de lodos mixtos frescos se obtienen utilizando cloruro férrico en combinación con cal.

El acondicionamiento térmico consiste en un calentamiento bajo presión sobre los 200°C durante una media hora, obteniéndose así un material con muy buenas características para su posterior deshidratación, además de prácticamente esterilizado.

En cuanto al acondicionamiento por levigación se puede decir que se trata de un lavado que reduce la alcalinidad y separa los sólidos finos, disminuyendo así la demanda química de oxígeno de los lodos, además este procedimiento suele arrastrar nitrógeno del producto.

- ***DESHIDRATACIÓN***

Es la última operación del tratamiento de los fangos y tiene por objeto la concentración de los mismos. Su objetivo es reducir el volumen de los lodos más allá de lo que se hizo en el espesamiento, tratando así de conseguir un material semisólido más fácil de manejar en su utilización posterior.

Mediante la deshidratación, el contenido en sólidos que, a la salida de los decantadores es del 1-2% puede llegar incluso al 95%. Para comprobar el grado de deshidratación se han puesto a punto diversos análisis basados en la medida de parámetros como la llamada *resistencia específica a la filtración* o también medidas de compresibilidad.

Básicamente, al concentrar el lodo podemos llegar a los siguientes tipos de lodos:

1. Lodos líquidos concentrados, cuyo contenido en agua supera el 80%, que pueden extenderse en el campo por medio de cisternas, camiones de aspersión, etc.

2. Lodos paleables, que son pastosos, presentando una humedad inferior al 80% y que pueden ocasionar algunos problemas de almacenaje y manipulación así como a la hora de esparcirlos de manera homogénea.
3. Lodos en estado sólido, que tienen menos de un 55% de contenido en agua.
4. Lodos en forma de granulado, en pellets o pulverizado.

En cuanto a las formas más comunes de deshidratación se pueden distinguir:

1. Secado natural.
2. Secado térmico.
3. Deshidratación mecánica:
  - \* Filtro de bandas.
  - \* Filtración al vacío.
  - \* Filtro prensa.
  - \* Centrifugación.

En el secado natural la deshidratación depende de la evaporación y filtración naturales. Es el caso de las llamadas *eras de secado*, en la que se extiende el fango en una capa de 20-30cm. y se deja secar al aire y al sol, retirando el fango de las eras una vez seco. El fango se deshidrata por drenaje a través de la masa del mismo y de la arena soporte, así como por evaporación de la superficie expuesta al aire. Dado que la mayor parte del agua deja el fango por acción del filtrado, ha de haber un sistema adecuado de drenaje, por lo que las eras están dotadas de un equipamiento de tubos porosos laterales que deben estar colocados correctamente y cubiertos de grava o piedra machacada.

El área de secado se divide en eras individuales de tamaño adecuado de forma que se pueda llenar una o dos eras con una descarga normal del fango de los digestores.

Las eras se utilizan cuando se dispone de espacio suficiente y la climatología de la zona lo permite. Por otro lado, hay que tener en cuenta que se pueden producir olores, por lo que las eras habrán de estar a un mínimo de 100 m de las viviendas más próximas.

El secado térmico permite eliminar el agua mediante aplicación de calor externo, quedando reducida la humedad al 5-10%.

Se utilizan dos principios de secado:

1. Secado por contacto: el calor se transmite al fango a través de una superficie caliente. La transferencia de calor tiene lugar sólo en el punto de contacto de las partículas con la superficie. Esto puede dar lugar a sobrecalentamientos, incluso en partículas con bastante humedad. Este tipo de secado es menos utilizado que el secado por convección.
2. Secado por convección: el calor es transmitido directamente desde el portador de calor (aire de proceso) al producto, consiguiendo una evaporación más uniforme en toda la superficie del granulado y evitando las zonas de sobrecalentamiento que pueden dar lugar a autoignición del producto. En el secado por convección se diferencian la convección directa y la indirecta. En la *convección directa*, los propios gases de combustión del generador entran en contacto con el fango a secar. En la *convección indirecta*, el calor se aporta al fango mediante lo que se conoce como aire de proceso, mezcla de aire/vapor con temperatura de 450°C. El calor necesario para el secado llegará al aire de proceso mediante un intercambiador. Estos sistemas son más complejos pues se requiere un circuito de calor para el aire o el aceite, además de un mecanismo de limpieza que renueve el lodo en la superficie caliente, como ventaja se genera menos aire contaminado. Por otro lado el lodo secado de manera indirecta no se calienta tanto como el secado directamente por lo que se liberan menos volátiles y la emisión de olores es menor.

Cualquier proceso de secado térmico requiere una gran cantidad de energía, que puede proceder de distintas fuentes, como:

- Combustibles fósiles (carbón, petróleo)
- Energías renovables (radiación solar, biomasa)

El tipo de suministro de energía es el aspecto clave del secado térmico, que requiere una fuente de calor con una temperatura mínima de 130°C. Idealmente se persigue aprovechar el calor residual, mediante, por ejemplo, acoplamiento con una central térmica, incineradora o bien mediante el diseño de la instalación como una planta de cogeneración.

En cuanto a la deshidratación mecánica podemos hablar de las siguientes posibilidades:

1. Filtro de bandas- Este sistema utiliza bandas continuas montadas horizontalmente sobre las que se descarga el lodo que se pretende deshidratar. Se trata de uno de los medios de deshidratación más comúnmente utilizados hoy en día.
2. Filtración al vacío- Consiste en reducir el contenido de humedad hasta un 15-25% gracias a la aplicación del vacío a través de un filtro, con lo que el fango pasa a tener la consistencia de una torta húmeda. El funcionamiento y necesidades energéticas son similares al filtro de bandas.
3. Filtro prensa- Se fuerza la evacuación del agua presente en el fango mediante la aplicación de una presión elevada. Existen varios tipos de filtros prensa pero el más común emplea una serie de placas rectangulares ranuradas a ambos lados y enfrentadas entre sí en posición vertical sobre un bastidor. Una tela se ajusta sobre cada placa y las placas se mantienen juntas con fuerza suficiente para que se adhieran herméticamente y puedan así resistir la presión aplicada en el proceso de filtración. Implica altos costes de mantenimiento (acondicionamiento químico para facilitar el filtrado y sustitución de telas filtrantes) así como de mano de obra.
4. Centrifugación- Este proceso, muy utilizado en la industria para separar líquidos de diferente densidad y espesar fangos o separar sólidos es también aplicable a la deshidratación de lodos de depuración. La deshidratación mediante centrifugas se está imponiendo en las nuevas instalaciones y actualmente existen varios modelos en el mercado.

## 2.3 GESTIÓN DE LOS LODOS

La producción de lodos de depuración se estima en 60 g MS/hab/día (Caballero, 1997) para depuradoras urbanas, valor al que habría que añadirle el correspondiente a la producción de depuradoras industriales. Esto da lugar a importantes volúmenes de fangos que hacen necesario el planteamiento de una adecuada gestión de los mismos. Como ya se ha indicado, según la Directiva 91/271 de la Unión Europea, a partir del año 2006 se recomienda que toda población que supere la cifra de los 2000 habitantes equivalentes cuente con una estación de tratamiento de aguas residuales. Esta mejora en la calidad ambiental de los recursos hídricos supondrá, asimismo, un importante incremento en el volumen de fangos al cual hacer frente.

Los mismos principios de gestión de cualquier residuo serían aplicables al caso de los lodos de depuración. En este sentido, la UE, ha establecido unos principios generales como marco para que los estados miembros establezcan su estrategia relativa a los residuos de la manera más sostenible posible (Directiva 442/75/CEE y su enmienda 156/91/CEE), que establece un orden prioritario de gestión:

1. *Eliminación o reducción*, que para los lodos, sólo se puede lograr en determinados procesos de tratamiento. Por otra parte, es previsible que, en un futuro, dada la implantación de sistemas de depuración cada vez más completos, se produzca un fuerte incremento en la producción de fangos.
2. *Reciclado*, entendido como el empleo de un material para el mismo o similar propósito que el que tenía originalmente, por lo que no es aplicable en el caso de los lodos.
3. *Recuperación*, incluyendo la utilización de sus componentes o la producción de energía a través de ellos. Este sería el caso de la aplicación de los lodos al terreno para aprovechar su contenido en nutrientes y materia orgánica; también estaría aquí incluida la incineración, siempre que haya una recuperación efectiva de la energía.
4. *Vertido*, que sería la opción menos deseable para cualquier residuo, por lo que deben reducirse en lo posible los residuos con este destino. Para los lodos, este vertido se realiza en vertederos o en el mar.

En cualquier caso, el destino que actualmente se está dando a los lodos es muy variado (Lue-Hing, 1996; Mujeriego, 1994; Martínez *et al.*, 1994) especialmente por las diferentes circunstancias y limitaciones locales (Mathews, 1996). Esquemáticamente, a continuación, se indican varias opciones en cuanto a la gestión de fangos.

### **2.3.1 APLICACIÓN DIRECTA EN LA AGRICULTURA**

La aplicación del fango al terreno ha venido realizándose durante décadas, pero su interés ha aumentado en los últimos años como consecuencia de la menor disponibilidad y viabilidad de otras opciones de gestión de los lodos como son la evacuación a vertederos controlados, la incineración y la evacuación al mar.

El fango se puede aplicar en terrenos de uso agrícola o forestales. El uso en la agricultura está más extendido, no obstante, la aplicación de lodos a terrenos forestales

presenta también un notable interés. En ambos casos, la aplicación se diseña con el objetivo de conseguir un tratamiento adicional del fango y el aprovechamiento de éste como aporte de nutrientes y enmienda orgánica que mejora la estructura del suelo (Polo *et al.*, 1997). La luz solar, los microorganismos que habitan el terreno y la desecación, se combinan para destruir o degradar los organismos indeseables y muchas de las sustancias tóxicas contenidas en el fango. Los metales traza quedan retenidos en la matriz del suelo y los nutrientes son consumidos por los cultivos y se convierten en biomasa útil. El fango, por tanto, se utiliza como elemento valioso (valorización). Y, por otra parte, actúa como acondicionador del suelo para el cultivo, sirviendo también como sustituto parcial de fertilizantes químicos caros.

### 2.3.2 INCINERACIÓN

Se trata de la alternativa que requiere mayor inversión económica. Se lleva a cabo de manera similar a la incineración de RSU.

En la incineración de los lodos, siempre que sea posible ha de aprovecharse el poder calorífico de la materia orgánica para así generar energía que permita cubrir la mayor parte posible de las necesidades energéticas del proceso, tratando de minimizar la cantidad de combustible de apoyo, que incrementa el coste operacional.

La combustión ha de cubrir la demanda de calor ocasionada por:

1. La evaporación de todo el agua contenida en el lodo.
2. El calentamiento de los gases de combustión.
3. La compensación de pérdidas de calor.

La mayor parte de la energía se gasta en la evaporación del agua por lo que se logra un gran ahorro deshidratando al máximo los lodos antes de entrar en el horno. El grado de sequedad óptimo para la incineración de los lodos se ha determinado entre un 40-45% de materia seca, dependiendo del poder calorífico. Dado que estos valores no se pueden alcanzar con sistemas mecánicos de deshidratación, conviene llevar a cabo un presecado previo a la incineración, que puede suponer un ahorro considerable de combustible auxiliar en el horno; asimismo se reduciría la carga térmica total del horno, lo que permite diseñar este más pequeño.

Normalmente se emplean hornos de lecho fluidizado para la incineración de lodos de depuradora, pues permiten lograr una mezcla intensiva que evita la formación de trozos que se

carbonizan exteriormente, pero que tienen agua en su interior (esto ocurre cuando se emplean hornos de parrilla; en ellos, pequeños trozos de lodos pueden pasar por la rejilla sin estar debidamente incinerados).

Además de la mono-combustión de fangos, existe también la posibilidad de llevar a cabo la co-combustión de fangos junto con carbón en centrales térmicas, o en incineradoras de RSU u otros procesos. Esto, entre otras ventajas, constituye una solución a corto plazo cuando la aprobación y construcción de nuevas instalaciones de combustión llevan consigo un procedimiento largo y tedioso (Werther & Ojeda, 1999)

En cualquier caso, es muy importante la fase de lavado de gases para cumplir los niveles de emisión a la atmósfera, siendo los sistemas de lavado húmedo y semi-seco los más empleados.

La concentración de la población en áreas metropolitanas limita en gran medida las alternativas para la gestión de fangos, de manera que los problemas de espacio así como del transporte de fangos y los costes asociados dan lugar a que la combustión sea una opción a considerar (Albertson *et al.*, 1992). En principio, sólo se deberían incinerar fangos que no tuvieran otra vía de utilización por ejemplo por su toxicidad o porque el alto volumen de fangos presentase problemas de disposición o por la inexistencia de vertederos.

### **2.3.3 REHABILITACIÓN Y RECUPERACIÓN DE TERRENOS**

Los lodos son excelentes para revitalizar la capa superficial de vertederos y otros lugares sin un sustrato adecuado para el desarrollo de una cubierta vegetal. Disminuye la erosión del suelo, aumenta la capacidad productiva de este, disminuye la escorrentía superficial y aumenta la retención hídrica.

### **2.3.4 OTRAS APLICACIONES**

En la actualidad existen diversas opciones con distinto grado de desarrollo en cuanto a la gestión de fangos (Pincince *et al.*, 1998). Entre ellas estaría la manufactura de materiales de construcción (Alleman, 1989), como cementos a partir de lodos digeridos con calizas; la licuefacción de lodos de forma autotérmica, dando lugar a energía en forma de aceite pesado; la obtención de lodos deshidratados granulados susceptibles de ser empleados como combustible o como abonos; la obtención de nuevos materiales (Satoh, 1998), o, entre otras, su transformación en carbones activos para la adsorción de elementos contaminantes (Jeyaseelan, 1996; Bornhardt, 1997).

En cualquier caso, en la gestión de los lodos habrá que tener en consideración ciertos factores como son la situación geográfica, la climatología, las características geológicas del terreno, la situación económica, cultural y ecológica de la población, la industria y, por supuesto, las características de los fangos (Albertson *et al.*, 1992).

### **2.3.5 ENCAPSULACIÓN**

Resulta muy cara y sólo se lleva a cabo cuando los lodos tienen un alto poder tóxico. Se colocan grandes tongadas de fango en el interior de cápsulas de material impermeable y duradero. El material encapsulado va a un vertedero controlado de residuos industriales o residuos tóxicos y peligrosos.

En casos especiales puede ser la única alternativa para lodos industriales. Las formas de encapsulación más habituales son, en recipientes adecuados sometidos a un proceso de fijación química en un lecho de polietileno, o también mezclando el lodo con asfalto a 150°C, de manera que cada partícula de lodo quede recubierta, y luego la mezcla se coloca en cápsulas.

### **2.3.6 VERTIDO CONTROLADO**

Se vierte el lodo sobre el terreno, se cubre con el material apropiado, evitando riesgos de contaminación ambiental. La modalidad elegida de vertido dependerá del grado de humedad. Habitualmente este se realiza:

- \* En zanjas, cuya anchura es función de la humedad de los fangos, más estrechas cuando la humedad es grande.
- \* En superficie, sea en capas, montones o diques.
- \* En conjunto con RSU, se mezclan, de manera que el porcentaje de lodos de la mezcla sea menor o igual al 25% y se llevan al vertedero.

En caso de dar como destino a los lodos un vertedero controlado no se obtiene ningún aprovechamiento de los mismos. Su realización estaría justificada cuando el contenido de los lodos puede producir un impacto medioambiental negativo.

### **2.3.7 VERTIDO AL MAR**

Se transportan los lodos mediante barcos o bien mediante emisarios submarinos a través de los cuales se bombean lodos con bajo contenido en sólidos.

Esta era una *solución* muy común al problema de los lodos en algunos de los países, sin embargo, la Directiva 271/CEE de 1991 prohíbe esta alternativa desde el 1 de Enero de 1997. Ni el vertido al mar de aguas sin depurar ni la deposición de lodos de depuración son ecológicamente justificables.

## **2.4 EXPERIENCIAS DE UTILIZACION AGRÍCOLA DE LODOS DE DEPURACIÓN**

### **2.4.1 INTRODUCCIÓN**

La eliminación del lodo de forma incontrolada sería objeto de contaminación del suelo, del aire y del agua, por lo que ha de buscarse un camino racional que permita su aprovechamiento integral con mínimas o nulas acciones tóxicas para la salud de las plantas, animales y humanos. Cuando las características del fango y las circunstancias locales lo permiten, la aplicación agrícola puede ser este camino (Rothe, 1990; Chui *et al.*, 1992; Dietz, 1992). El reciclado de fangos mediante su utilización en la agricultura hace posible que la materia orgánica presente en ellos pueda integrarse de nuevo en los ciclos biológicos (Werther & Ogada, 1999).

La utilización de los fangos de depuración como fertilizante orgánico-mineral a través del suelo supone, además del aprovechamiento de la materia orgánica y nutrientes presentes en ellos, la eliminación de un residuo causando los mínimos impactos ambientales (Clapp *et al.*, 1986; Pomares *et al.*, 1984; Guidi & Hall, 1984; Costa *et al.*, 1987; Hernando *et al.*, 1989). Ahora bien, para una correcta aplicación de los lodos residuales, deben evaluarse previamente los efectos que estos producirán sobre el suelo, la cadena alimentaria y el medio ambiente (Chaney, 1973; Chaney, 1977; Chumbley, 1971).

El suelo puede ser considerado como un sistema depurador porque, a través de él, ciertos iones aportados por los residuos orgánicos se inmovilizan al formar complejos con los coloides minerales y orgánicos del mismo, la materia orgánica es degradada por la actividad microbiana y, además, actúa como filtro que puede retener, desde bacterias hasta partículas en

suspensión de mayor tamaño. Muchas propiedades del suelo, particularmente las de mayor significado agrícola dependen de la actividad de los microorganismos, poblaciones vivientes del suelo que constituyen una biomasa determinada, cuya existencia queda condicionada a poder alimentarse para su desarrollo, pero los productos de procedencia vegetal que pueden llegar al suelo no son suficientes para el crecimiento y la reproducción de los microorganismos por lo que si no se adiciona materia orgánica al suelo, existe el grave peligro de reducir drásticamente la población microbiana y condicionar así la agricultura a una dependencia energética externa.

En la utilización del suelo como un sistema depurador hay que considerar, además, los vegetales que en él se desarrollan, que, al asimilar una cantidad considerable de nutrientes, impiden su pérdida por lavado. El suelo es un sistema dinámico a través del cual los nutrientes pueden reciclarse, pasando de los residuos a las plantas, al aire o al agua, por ello representa el destino natural y óptimo de los residuos. No obstante existen muchas limitaciones que dependen, unas, de las características de los residuos y, otras, de las propiedades del suelo.

En el suelo los residuos sólidos y líquidos sufren una serie de procesos que contribuyen a su transformación, estos procesos, de variada naturaleza podrían dividirse en tres grupos principales:

- procesos físicos, como pueden ser filtración, absorción, dilución, dispersión, etc.
- procesos químicos y químico-físicos, como reacciones ácido-base, oxidación-reducción, cambio iónico, precipitación, solubilización, etc.
- procesos bioquímicos, así como utilización para biosíntesis, solubilización de polímeros, catálisis de reacciones inorgánicas tipo redox, etc.

La composición de los biosólidos y su contenido en materia orgánica, nitrógeno, fósforo y otros elementos fertilizantes hacen de que la agricultura sea una alternativa interesante respecto a otras (Sabey, 1980; Clapp et al., 1986; Bungaard & Saaybe, 1992). El uso agrícola de los biosólidos puede realizarse en asociación con otros materiales como fertilizantes minerales, materiales carbonosos, etc. y siempre teniendo en cuenta las características propias del terreno y la composición específica del fango y por supuesto, el tipo de cultivo y su sensibilidad (Chumbley, 1971; Logan & Chaney, 1983). Por otro lado, frente a los abonos tradicionales, la aplicación agrícola de fangos de depuración presenta la

ventaja de que estos deben constituir un material caracterizado composicionalmente de acuerdo con la normativa vigente (R.D.1310/1990).

- **POTENCIALES IMPACTOS POSITIVOS DE LA APLICACIÓN AGRÍCOLA DE FANGOS (LARA ET AL., 1999)**

1. Valorización de un residuo: considerando el concepto de desarrollo sostenible, los residuos son recursos potenciales y la mejor alternativa para su gestión es su minimización combinada con su valorización en nuevos procesos.
2. Mejora de las propiedades físico-químicas y biológicas del suelo: la aplicación de biosólidos estabiliza la estructura del suelo aumentando su capacidad de retención de agua y de nutrientes minerales. La materia orgánica presente en los fangos favorece la agregación de las partículas, lo que supone un beneficio en relación con la infiltración y la retención de agua así como la aireación del suelo. Los minerales contenidos en los lodos liberan nutrientes para las plantas y la flora y fauna del suelo cuya actividad afecta directamente a la nutrición vegetal.
3. Incremento de la producción agrícola: el aporte de materia orgánica y nutrientes actúa de manera positiva con relación a la productividad de las cosechas.
4. Beneficio económico: derivado por un lado del incremento en la producción y por otro del ahorro en abonos y fertilizantes.

- **POTENCIALES IMPACTOS NEGATIVOS DE LA APLICACIÓN AGRÍCOLA DE FANGOS (LARA ET AL., 1999).**

1. Contaminación por patógenos: los lodos de depuración contienen una gran variedad de patógenos tales como las siguientes bacterias *Salmonella* spp., *Shigella* spp., *Escherichia coli*, *Vibrio cholerae*, *Leptospira* spp., agentes víricos de hepatitis A, rotavirus, enterovirus, reovirus; protozoos como *Cryptosporidium*, *Entamoeba histolytica*, *Giardia lamblia*, *Balantidium coli* y *Toxoplasma gondii*; helmintos como *Ascaris lumbricoides*, *Ascaris suum*, *Toxocara* spp., *Trichuris trichiura*, *Taenia solium*, *Taenia saginata*, *Necator americanus* y *Hymenolepis nana* (Hay, 1977; Pike & Davis, 1984; US EPA 1992). Los procesos de estabilización han de ser lo suficientemente eficaces como para reducir el número

de patógenos de manera que no supongan un riesgo para la salud humana y/o de los animales.

2. Contaminación por metales pesados: el suelo ya contiene metales pesados por un lado como resultado de su formación geológica y por otro como resultado de contaminación química, atmosférica, hídrica o a partir de pesticidas. La retención de metales pesados en el suelo y el efecto acumulativo que puede tener lugar en el suelo así como la posible absorción de metales pesados por las plantas deben ser considerados antes de aplicar lodos al terreno.
3. Atracción de vectores: se considera un vector cualquier organismo vivo capaz de transmitir patógenos de un organismo a otro bien por vía mecánica o bien biológica. En lo que a los fangos de depuración se refiere los vectores más comunes serían los insectos, roedores y pájaros. En lugares donde se hayan aplicado lodos puede producirse un incremento en las poblaciones de vectores si los lodos no han sido bien estabilizados, lo que puede suponer un riesgo para la salud, especialmente en el caso de dípteros portadores de enfermedades.
4. Emisión de olores: como consecuencia de una mala estabilización de los fangos, la presencia de malos olores puede considerarse un factor negativo a la hora de la aceptabilidad de estos productos por parte de los agricultores.

Puede afirmarse que, de un modo general, aunque siempre con el debido control de los posibles inconvenientes y riesgos para la salud, la aplicación agrícola de biosólidos supone una mejora de las propiedades físico químicas del suelo y puede aumentar el rendimiento de las cosechas gracias al aporte de diversos nutrientes, especialmente nitrógeno y fósforo, además de la materia orgánica (Morel, et al, 1978; De Haan, 1981).

#### **2.4.2 NORMATIVA SOBRE EL USO DE LODOS EN AGRICULTURA**

En relación con la normativa de los diferentes países y referente a los lodos de depuración se centra fundamentalmente en la aplicación agrícola de estos residuos procedentes del tratamiento de las aguas residuales. De manera general, las restricciones en cuanto a esta vía de salida se basan en principalmente en su contenido en metales pesados y patógenos.

- ***NORMATIVA VIGENTE EN LOS ESTADOS UNIDOS***

Desde la creación en 1970 de la EPA (Environmental Protection Agency) en los Estados Unidos, este organismo ha fomentado el reciclado y la reutilización de los materiales y los *residuos*. Se hace alusión a la normativa EPA pues sirvió de referencia para las normativas de los países de la UE. En cuanto a la gestión de los biosólidos, la EPA ha promovido la utilización beneficiosa de estos materiales, preferentemente y siempre que sea posible en actividades que supongan su aplicación al terreno, fundamentalmente la agricultura, destacando el aporte de nutrientes al suelo por parte de los biosólidos y las propiedades enmendantes de los mismos. Tras años de investigación al respecto se ha concluido que salvo casos excepcionales la aplicación de biosólidos resulta positiva desde el punto de vista medioambiental y con esta base científica se ha dado forma a la legislación estadounidense referente a biosólidos.

En 1993 la EPA publicó la normativa que actualmente regula la utilización y el destino de los biosólidos (40 CFR Part 503 Regulation), que sufrió ciertas modificaciones en octubre de 1995. Esta normativa procura la protección de la salud y del medioambiente haciendo referencia a la aplicación de biosólidos al terreno, su conversión en productos fertilizantes a través de procesos como compostaje y/o pelletización, su utilización como material de relleno superficial, su destino en vertederos o la posibilidad de incineración.

Esta normativa, fundamentalmente basada en los factores de riesgo que implica la gestión de biosólidos, consta de siete partes:

1. Requerimientos generales: acerca de las características de los biosólidos, la aplicación al terreno y las condiciones que han de cumplirse en cada etapa desde el origen hasta el destino final.
2. Estándares numéricos: las máximas concentraciones de contaminantes que pueden estar presentes en los biosólidos.
3. Prácticas de gestión: condiciones bajo las cuales los biosólidos se pueden aplicar al terreno.
4. Estándares operacionales: requerimientos referentes a la reducción de patógenos y de atracción de vectores por parte de los biosólidos, definiendo vector como cualquier organismo vivo capaz de transmitir patógenos de un organismo a otro, bien mecánica o biológicamente. La normativa hace una clasificación de los biosólidos de manera que la aplicación al terreno de aquellos definidos de *Clase A*

(libres de patógenos) no requieren más controles, mientras los de *Clase B* (contenido de patógenos reducido) requieren un cierto seguimiento; los biosólidos de *Clase C* cuyo contenido en patógenos no ha sido reducido no pueden ser aplicados al terreno. Los estándares en cuanto a la reducción de la atracción de vectores consisten en ocho opciones que marcan el nivel de estabilidad que deben alcanzar los biosólidos para su aplicación al terreno según el tratamiento que estos hayan seguido.

5. Seguimiento (*monitoring*): el control en el tiempo de la calidad de los biosólidos, revisión de los estándares operacionales y de las prácticas de gestión y el seguimiento espacial en los lugares en lo que se hayan aplicado biosólidos. La frecuencia de los controles dependerá de la cantidad de biosólidos aplicados anualmente.
6. Registro de datos: se llevará tanto por parte de los productores como de los gestores un registro de los controles de calidad llevados a cabo.
7. Informes: remisión de informes a la Autoridad Competente que serán anuales en el caso de ciertas actividades.

La normativa señala que los biosólidos que cumplan los estándares numéricos y los de reducción de patógenos y de atracción de vectores deben ser considerados similares a los fertilizantes comerciales, no precisando prácticas especiales en su manejo. De esta forma se reducen los trámites asociados a la gestión de biosólidos y se promueve la producción de materiales de cierta calidad así como su utilización.

En cuanto a los estándares numéricos, referidos a diez contaminantes, la normativa EPA distingue entre *concentraciones máximas* para poder aplicar lodos al terreno y *límites de concentración*, más restrictivos, que permiten que los controles posteriores puedan ser menos frecuentes y/o estrictos. Existen también tasas de acumulación de contaminantes que no podrán ser superadas en las sucesivas aplicaciones de lodos al terreno.

- ***NORMATIVA VIGENTE EN ESPAÑA***

La legislación vigente que regula la utilización de los lodos de depuración, publicada en el B.O.E. con fecha del 1 de noviembre de 1990 (R.D. 1310/1990), destaca la creciente producción de los mismos y los problemas que esto está planteando. Por otra parte, según la

normativa, la composición de estos lodos, aunque variable, puede constituir una fuente de materia orgánica y de elementos fertilizantes para su utilización en la agricultura.

*Tabla 2.1. Concentraciones de contaminantes límites para la aplicación de biosólidos al terreno según la legislación vigente en los Estados Unidos (EPA).*

Contaminante	Concentración Máxima en Lodos (mg/kg)	Concentración Límite en Lodos (mg/kg)	Tasa Límite de Acumulación en Suelo (kg/ha)	Tasa Límite de Aporte Anual al Suelo (Kg/ha/año)
Arsénico	7	41	41	2,0
Cadmio	85	39	39	1,9
Cromo	3000	1200	3000	150
Cobre	4300	1500	1500	75
Plomo	840	300	300	15
Mercurio	57	17	17	0,85
Molibdeno	75	0*	0*	0*
Níquel	420	420	420	21
Selenio	100	36*	100	5,0
Zinc	7500	2800	2800	140

\*Límite actualmente en revisión por parte de la EPA.

Hasta el momento actual, en España, como en el resto de Europa, aunque sí se están empleando los fangos en la actividad agraria, se está haciendo con un carácter geográfico limitado. Sin embargo, esta utilización ha permitido adquirir una cierta experiencia en relación con su naturaleza, forma y dosis de aplicación, así como de los efectos sobre el suelo, el agua, la cubierta vegetal y la salud humana. Esta experiencia, por otra parte, ha hecho posible observar el carácter perjudicial que pueden tener los lodos si determinadas especies químicas, como serían los metales pesados, alcanzan concentraciones superiores a cierto umbral cuando dichos lodos son aplicados al terreno de manera sistemática o continua, en determinados tipos de suelos, a dosis muy altas o en ciertos momentos del ciclo vegetativo de las plantas.

En el artículo 1º del Real Decreto se llama *lodos de depuración* a los fangos residuales procedentes de cualquier tipo de estación depuradora de aguas domésticas, urbanas o de composición similar a las anteriormente citadas, así como de fosas sépticas y de otras instalaciones de depuración similares utilizadas para el tratamiento de aguas residuales. Se definen asimismo *lodos tratados* como aquellos lodos sometidos a un tratamiento vía biológica, química o térmica, a un almacenamiento de larga duración o a cualquier procedimiento adecuado que reduzca de manera significativa su poder de fermentación así como los inconvenientes sanitarios de su utilización.

El término *utilización* implica cualquier sistema de aplicación de los lodos al suelo, sea en superficie o en su interior, realizada con fines agrarios.

Según el artículo 2º, sólo podrán ser utilizados en la actividad agraria los lodos tratados, amparados, además, por la documentación precisa expedida por el titular de la estación depuradora de aguas residuales, en la que quedarán claramente especificados el proceso de tratamiento y la composición de la mercancía.

Los resultados de los análisis, junto con la especificación del nombre y ubicación de la depuradora, así como, en su caso, las entidades locales u otros titulares, constituyen la documentación que obligatoriamente acompañará a las partidas de lodos para su control en destino.

La posibilidad de, según el término que aparece en la legislación, *utilizar* los lodos en la agricultura viene marcada por el cumplimiento de una serie de límites en cuanto a concentración de metales pesados. Estos límites se refieren no sólo a los fangos sino también al suelo que va a recibir el aporte. Por otro lado, las cantidades máximas de lodos que podrán aportarse al suelo, por hectárea y año, serán las que, en función del contenido en metales pesados de los suelos y los lodos a aplicar no hagan que se rebasen los límites de incorporación de estos metales.

*Tabla 2.2. Concentraciones de contaminantes límites para la aplicación de biosólidos al terreno según la legislación vigente en España (R.D. 1310/1990).*

Compuesto	Límite en Lodos (mg/kg) pHsuelo<7	Límite en Lodos (mg/kg) pHsuelo>7	Límite en Suelo (mg/kg) pHsuelo<7	Límite en Suelo (mg/kg) pHsuelo>7	Tasa Límite de Aporte Anual al Suelo (kg/ha/año)
Arsénico	NC	NC	NC	NC	NC
Cadmio	20	40	1	3	0,15
Cromo	1000	1500	100	150	3
Cobre	1000	1750	50	210	12
Plomo	750	1200	50	300	15
Mercurio	16	25	1	1,5	0,10
Molibdeno	NC	NC	NC	NC	NC
Níquel	300	400	30	112	3
Selenio	NC	NC	NC	NC	NC
Zinc	2500	4000	150	450	30

NC no contemplado por la legislación española

La legislación española tiene como característica el considerar el pH del suelo para establecer los límites, que son más restrictivos en el caso de suelos ácidos, en los que es

mayor la movilidad de los metales pesados. En cuanto al grado de restricción, comparando con la normativa EPA, se puede decir que los límites marcados por el R.D.1310/1990 son más restrictivos, especialmente si el pH del suelo es ácido, si bien no aparecen contemplados el Arsénico, Molibdeno y Selenio.

La normativa española establece en cualquier caso las siguientes prohibiciones:

Aplicar lodos tratados en praderas, pastizales y demás aprovechamientos a utilizar en pastoreo directo por el ganado, con un período de antelación menor de tres semanas respecto a la fecha de comienzo del citado aprovechamiento directo.

Aplicar lodos tratados en cultivos hortícolas y frutícolas durante su ciclo vegetativo, con la excepción de los árboles frutales, o en un plazo inferior a los diez meses previos a la recolección, cuando se trate de cultivos hortícolas o frutícolas cuyos órganos o partes vegetativas a comercializar o a consumir en fresco estén en contacto directo con el suelo.

#### **2.4.3 ENSAYOS REALIZADOS CON RELACIÓN A LA APLICACIÓN AGRÍCOLA DE FANGOS**

La agricultura es quizá el destino de los biosólidos sobre el que más información existe, de manera que gran parte de la investigación acerca de los fangos se centra en sus características composicionales desde el punto de vista agrícola y en los efectos de su aplicación sobre distintos cultivos. Siguiendo esta línea, en el presente trabajo se han llevado a cabo una serie de experiencias en relación con el reciclado de los biosólidos a través de su utilización agrícola.

Estos ensayos se han realizado a dos escalas diferentes, por un lado en invernadero, en bandejas de siembra y macetas y, por otro, en parcelas de terreno. El objetivo final era poder comparar los efectos de la aplicación de biosólidos con el caso de no-aplicación, manteniendo idénticas el resto de condiciones, como riego, temperatura, luz, etc. La comparación se ha basado en el análisis de las siguientes variables (Walter *et al.*, 1994):

1. La concentración de metales y nutrientes en el tejido vegetal.
2. La concentración de metales y nutrientes en el suelo antes de la siembra y después de la recogida del cultivo.
3. La producción.

Se han usado dos tipos de lodos diferentes, procedentes unos de una estación depuradora urbana (LB) y otros de la depuradora de una industria agroalimentaria (LK). Ambos y especialmente LK, por su origen, distan mucho de los límites marcados por la legislación (ANEXO I). Dado que en los lodos se concentran la mayoría de los metales pesados que se encontraban en las aguas residuales, los influentes que llegaron a las respectivas depuradoras no debían tener un componente industrial metálico alto.

*Tabla 2.3. Experiencias realizadas en relación con la aplicación agrícola de biosólidos y variables consideradas en cada caso.*

Cultivo	Lodo	Lugar	Variable	Valores
Raygras	LB	Bandejas de siembra (tierra)	Dosis	Blanco (0 g/m <sup>2</sup> ) Dosis A (990 g/m <sup>2</sup> ) Dosis B (1980 g/m <sup>2</sup> )
Raygras	LB	Bandejas de siembra (vermiculita)	Dosis	Blanco (0 g/m <sup>2</sup> ) Dosis A (990 g/m <sup>2</sup> ) Dosis B (1980 g/m <sup>2</sup> )
Raygras	LB	Macetas	Dosis	Blanco (0 g/m <sup>2</sup> ) Dosis A (800 g/m <sup>2</sup> ) Dosis B (1200 g/m <sup>2</sup> )
ornamentales	LB	Macetas	Dosis	Blanco (0 g/m <sup>2</sup> ) Dosis A (1900 g/m <sup>2</sup> ) Dosis B (3800 g/m <sup>2</sup> )
Trigo	LK	Parcelas	Años de aplicación	Blanco (PB) Año 1º (PL) Año (PAP)

El aporte de fangos al cultivo de raygras en macetas y bandejas de siembra ha tenido como variables por un lado el factor dosis (en materia seca) y por otro el factor sustrato empleado, tierra o vermiculita. Sobre el terreno, las parcelas que han recibido aporte de lodos se han distinguido según fuera el primer año o el segundo año de aplicación.

Los análisis del contenido en metales pesados y nutrientes en suelo y vegetales se han realizado según la metodología oficial al respecto (Métodos oficiales de análisis. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación; 1994). En cuanto a los análisis relativos a los fangos, se han llevado a cabo según la metodología normalizada para aguas residuales (Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. APHA, AWWA, WPCF. 1992).

Previo a las experiencias se ha realizado el análisis del suelo de las parcelas y de la tierra empleada en las macetas y las bandejas de siembra, comprobándose que se cumplían los

límites legales al respecto (ANEXO II). Por otro lado este análisis sirve de base para estudiar la evolución del sustrato antes y después del cultivo.

- ***EVOLUCIÓN DEL SUELO Y EL TEJIDO VEGETAL***

Tras las experiencias, los análisis correspondientes a tejido vegetal y a suelo (ANEXO III) no han mostrado en ningún caso un incremento en la concentración de metales pesados asociado al aporte de biosólidos, lo que era de esperar puesto que estos cumplían con amplio margen los límites legales. En el caso de los nutrientes, cada uno ha mostrado un comportamiento particular según el cultivo, no pudiendo hablarse, a partir de los ensayos realizados, de una tendencia general debida al aporte de fangos.

- ***PRODUCCIÓN***

En lo que a la producción se refiere nos podemos referir a los cultivos que se indicaban en la tabla 2.3:

*Raygras*

El raygras empleado es un cultivo clasificado como sensible en cuanto a su tolerancia a los metales pesados (Logan y Chaney, 1983), esto, unido a su crecimiento rápido y a que, salvo por el riego, muestra pocas exigencias han hecho del raygras un cultivo muy utilizado en experiencias con biosólidos (Molina *et al.*, 1996).

Se llevaron a cabo cortes sucesivos del raygras tanto en las experiencias realizadas en macetas (Tabla 2.4) como en bandejas de siembra (Tabla 2.5). La dosis inferior, A, en macetas fue de 800 g/m<sup>2</sup> y la más alta, la dosis B de 1200 g/m<sup>2</sup>. En las bandejas de siembra la dosis A fue de 990 g/m<sup>2</sup> y la dosis B de 1980 g/m<sup>2</sup>.

En lo que a producción se refiere, el análisis se ha basado en el índice utilizado por los autores Cottenie y Camerlynck (1981) al que llamaron índice de tolerancia (Ti) y que refleja la relación que existe entre la producción en este caso de raygras obtenida con cada dosis de lodos respecto a la obtenida sin aporte alguno.

$$Ti = \frac{\text{Producción en dosis}}{\text{Producción del testigo}}$$

En la experiencia realizada con raygras en macetas (Tabla 2.4), el haber aplicado fangos de depuración ha supuesto en los tres cortes sucesivos llevados a cabo un aumento tanto de la biomasa en peso fresco como en seco. En cuanto a las dosis ensayadas, en el primer corte fue más efectiva la dosis más pequeña, mientras que en los dos siguientes y, de forma más evidente en el tercero, fue la dosis de lodos más alta la que dio mejores resultados, lo que puede deberse a una no inmediata sino gradual liberación de elementos fertilizantes. La lenta mineralización de los nutrientes hace que las pérdidas por lavado sean menores, lo que es especialmente ventajoso para cultivos de ciclo largo.

*Tabla 2.4. Índices de tolerancia correspondientes a la producción de raygras según la dosis de biosólidos aplicada en la experiencia llevada a cabo en macetas.*

	corte 1°		corte 2°		corte 3°	
	dosis A	dosis B	dosis A	dosis B	dosis A	dosis B
peso seco	1,34	1,22	1,53	1,64	1,13	1,92
peso fresco	1,46	1,23	1,40	1,50	1,20	2,00

En las bandejas de siembra (Tabla 2.5), cuando el sustrato era tierra, la biomasa en peso fresco fue mayor cuando no se aplicaron lodos mientras que, en peso seco, para blanco y dosis baja se obtuvieron los mismos resultados, siendo ligeramente inferior para la dosis más alta. Cuando el sustrato era vermiculita, en el primer corte, ambas dosis de lodos dieron como resultado una mayor biomasa tanto en peso fresco como en seco, probablemente debido a que los lodos eran la única fuente de nutrientes; en el segundo corte, los mejores resultados se obtuvieron para la dosis más baja seguida del grupo control. Esta experiencia pone de manifiesto la importancia del factor dosis en el aporte de biosólidos, que ha de ajustarse tanto a las necesidades del cultivo como a las características del sustrato.

*Tabla 2.5. Índices de tolerancia correspondientes a la producción de raygras según la dosis de biosólidos aplicada en la experiencia llevada a cabo en bandejas de siembra*

		corte 1°		corte 2°	
		dosis A	dosis B	dosis A	dosis B
tierra	peso seco	1,00	0,85	1,00	0,86
	peso fresco	0,87	0,75	0,90	0,73
vermiculita	peso seco	1,31	1,23	1,50	0,75
	peso fresco	1,33	1,22	1,63	0,90

### *Ornamentales*

Las experiencias se han llevado a cabo con violetas y amarantos, los cuales recibieron únicamente el aporte de fangos como abono-fertilizante. Para ambos tipos de plantas se observó que la aplicación de los biosólidos, por un lado aceleró su desarrollo y crecimiento y, por otro, supuso una mayor floración. Asimismo, el tamaño alcanzado por las flores fue mayor y su coloración fue más intensa cuando se aplicaron fangos, lo que, dado su gran tamaño, fue más notorio para los amarantos. En las hojas de las plantas que sirvieron de blanco aparecieron manchas amarillentas, lo que normalmente se asocia a algún tipo de carencia nutricional, por el contrario, en los casos de aporte de fangos, las hojas mostraron un color verde intenso y un aspecto más sano. Los resultados obtenidos muestran lo interesante que puede ser el aporte de fangos en el caso de estos vegetales, lo que, además, presenta la ventaja de no suponer ningún peligro de entrada en la cadena alimentaria de metales pesados.

### *Trigo*

El trigo se sembró en invierno (Febrero de 1998) distinguiendo tres parcelas diferentes (Tabla 2.3):

PB que no había recibido aporte alguno de fangos y que sirvió de parcela control.

PL sobre la que se aplicaron fangos (20 L/m<sup>2</sup>)

PAP sobre la que se aplicó la misma dosis de fangos (20 L/m<sup>2</sup>), habiendo recibido un aporte previo con un año de antelación.

En general, la evolución del trigo fue muy lenta en comparación con experiencias realizadas en años anteriores (Castaño, 1997; Díez, 1997). Por otro lado, la nascencia del cultivo fue muy irregular en todas las parcelas, viéndose especialmente retardada en PAP, para la que el aporte de lodos realizado fue el segundo consecutivo. El desarrollo del trigo y el ahijado fueron tardíos pero la longitud alcanzada de espiga, así como el número de granos por espiga y su tamaño fue similar en todas las parcelas. Asimismo cabría destacar la gran cantidad de malas hierbas que nacieron en todas las parcelas.

La producción final se estimó según la metodología propuesta por Flores en 1988 (ANEXO IV), obteniéndose como producciones 2100, 2300 y 1800 kg/Ha en PB, PL y PAP respectivamente. Dado que la cosecha fue bastante mala, estos resultados pierden representatividad, aunque sí se puede decir que el rendimiento ha sido similar en las tres parcelas y ligeramente superior en PL.

## 2.5 BIBLIOGRAFÍA

**Albertson, O.E.; Bruno, J.M.; Copeland, B.; Crumm, J.; Homoki, G.G.; Koch, C.M.; Low, B.; Maberry, J.; Noriega, M. D.; Okey, R.W.; Seiler, G. S.; Semon, J. A.; Wester, B. C. & Zang R.B. (1992).** Sludge Incineration: Thermal destruction of residues. *Water Environment Federation*, Alexandria, USA.

**Alleman, J.E. (1989).** Containment of contaminants within sludge-amendment construction products. Final Report. Prepared for the National Science Foundation.

**Bornhardt, C.; Drewes, J.E. & Jekel, M. (1997).** Removal of organic halogens (AOX) from municipal wastewater by powder activated carbon (PAC)/ activated sludge treatment *Water Science and Technology*, vol. 35, nº10, p 147-153.

**Bungaard, E. & Saabye, A. (1992).** State of the art on sewage sludge: environmental aspects and regulations of common sludge disposal methods. *International -exhibition Congress of Solid Waste, ISWA'92. (6/1992 Madrid). Reports ISWA Sludge Working Group*, p.18.

**Caballero, J.A. (1997).** Characterization of sewage sludges by primary and secondary pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 40-41, p 433-450.

**Castaño Suárez, J.M. (1997).** *Evolución de las características Físico-Químicas de un suelo por aplicación de lodos de depuradora*. Escuela Superior y Técnica de Ingeniería Agraria. Universidad de León.

**Clapp, C.E.; Stark, S.A. & Clay, D.E. (1986).** Sewage sludge organic matter and soil properties . *The role of organic matter in modern agriculture*, Chen, Y. & Avnimelech, Y. (eds) Netherlands: Marthinus Nijhoff, p.209-253.

**Costa, F.; Hernández, M.T. & Moreno, J.I. (1987).** *Utilización agrícola de los lodos de depuradora*. Ed. CEBAS. Murcia.

**Cottenie, A. & Camerlynck, R. (1981).** Specific behaviour of some monocotyledon and dicotyledon species with regard to excess of trace elements. *Trace elements in agriculture and in the environment*. A. Cottenie. Ed. Laboratory of analytical and Agrochemistry. State University. Ghent, Belgium, p 43-50.

**Chaney, R.F. (1977).** Plant accumulation of heavy metals and phytotoxicity resulting from utilization of sewage sludge compost on cropland. *National Conference of Composting of Municipal Residues and Sludges*. U.S.D.A. Rockville.

**Chaney, R.L. (1973).** Crop and food chain effects of toxic elements. *Recycling Municipal Sludges and Effluents on Land*. p129-142. Illinois.

**Chaney, R.L. (1994).** Trace metal movement: Soil-Plant Systems and bioavailability of biosolids- applied metals. *Sewage sludge: Land Utilization & Environment*. (From Clapp *et al.*). Silo Science Society of America. INC. Madison, W, USA.

**Chui, V.W. D.; Lam- Leung, S. Y.; Cheung, M. & Wu, D.K.C. (1992).** The use of sewage sludge as basal dressing for vegetable cultivation. *Environ. Int.*, 18, p.201-209.

**Chumbley, C.G. (1971).** Permissible levels of toxic metals in agricultural land. *Agricultural Development and Advisory Service*, Paper 10.

**De Haan, S. (1981).** Sludge valorisation in Netherlands. *Treatment and use of sewage sludge*. Final Report III. Technical Anexes. CEE, p 219-251.

**Dietz, T. (1992).** Agricultural use of sewage sludge in the mineties, advantages and risks. Ver. Wasser. Abfallwirtsch. Tech. Univ. Munchen, 110, p.53-67.

**Diez, M. (1997);** *Utilización de lodos procedentes de una Industria Agroalimentaria*. Escuela Superior y Técnica de Ingeniería Agraria. Universidad de León.

**Flores, L.A. & Fernández de Soto, A. (1988).** Estimación del rendimiento de cosechas de cereales de invierno: un método objetivo. Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación.

**Guidi, G. & Hall, J.E. (1984).** Effects of sewage sludge on the physical and shemical properties of soils. *Processing and use of seage sludge*. Comision of European Communities. Ed. D. Reidel Publ. Do. Dordrech., 1, p295-305.

**Hays, B.D. (1977).** Review Paper: potential parasitic disease transmission with land application of sewage plant effluents and sludges. *Water Research*, 1, p.583-595.

**Hernando, S.; Díaz- Burgo, M.A. & Polo, A. (1989).** Efecto de diversos residuos urbanos sobre el rendimiento y contenido mineral de plantas de raygrass y lechuga. *An. Edafol. Agobiol.*, 48, p 357-364.

**Jeyaseelan, S. & Lu, G.Q. (1996).** Development of adsorbent/catalyst from municipal wastewater sludge. *Water Science Technology*, 34(3-4), 499-505.

**Lara, A.I.; Bonnet, B.R.P.; Andreoli, C.V.; Ferreira, A.C. & Pegorini, E.S. (1999).** Monitoring of the recycling of sewage sludge for use in agriculture. *IAWQ Specialised Conference on Disposal and Utilisation of Sewage Sludge: Treatment Methods and Application Modalities* (October, 1999 Athens) p. 79-86.

**Lester, F.N. (1992).** Sewage and sewage sludge treatment. *Pollution: Causes, Effects and Control*. R. Harrison, Ed. London: Royal Society of Chemistry, p33-62.

**Logan, T.L. & Chaney, R.L. (1983).** Utilization of municipal wastewater and sludge on land –metals. *Utilization of Municipal Wastewater and Sludge on Land*. Ed. A.L. Page. Univ. California. Riverside.

**Lue-Hing, C.; Matthews, P.; Námer, J.; Okuno, N. and Spinosa, L. (1996).** Sludge management in highly urbanized areas. *A Global Atlas of Wastewater Sludge and Biosolids Use and Disposal*. Edited by Peter Matthews. 1996, Scientific and Technical Report No.4, p 7-12.

**Lue-Hing C. (1996).** Sludge management in highly urbanized areas. *Water Science & Technology*, vol. 34, n° 3-4 1996, 517-524.

**Mahamaud, M.; Gutiérrez, A. & Sastre, H. (1996).** Biosólidos generados en la depuración de aguas(I) Biosólidos generados en la depuración de aguas(II). Planteamiento del problema. *Ingeniería del Agua*.Vol.3. n°2. Jun. 1996.

**Mahamaud, M.; Gutiérrez, A. & Sastre, H. (1996).** Biosólidos generados en la depuración de aguas(II). Métodos de tratamiento. *Ingeniería del Agua*.Vol.3. n°3. Sept 1996.

**Matthews, P.J. (1996).** European Progress on the Political and Economic Concerns of Sludge Disposal- Is the future Biosolids or Ash? *Proceedings EWPCA-NVA Conference. Future of water Quality Management in Europe*. Aquatech, Amsterdam. September.

**Martínez, G. M.; Escamilla, E. & Pérez, R. J. (1994).** Perspectivas para el aprovechamiento de lodos de deshecho industrial. *Ingeniería Química*. Enero 1994, 137-140.

**Métodos oficiales de análisis (1994).** Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Dirección de Política Alimentaria. Tomo III.

**Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (1992).** *Standard Methods*. APHA, AWWA, WPCF. Ed. Díaz de Santos, S.A.

**Morel, J.L.; Guckert, A.; Sibout, V. & Jacquin, F. (1978).** Possibilit  de valorisation agricole des boues residuaires urbaines. *Bull. Ensaia*, 20, p. 21-29.

**Molina, B.; Murillo, J. M.; Cabrera F. & López, R. (1996).** Respuesta de un raygras a la aplicación conjunta de compost urbano y otros abonos. *Invest. Agrar.: Prod. Veg.* Vol. 11 (1), 1996.

**Mujeriego, R (1994).** Reutilizaci  dels fangs en l'agricultura. UPC. CONSORCI DE LA COSTA BRAVA.

**Pike E.B. & Davis, R.D. (1984).** Stabilization and disinfection-Their relevance to agricultural utilization of sludge. *Stabilization and disinfection of sewage sludge*, 3, p.1-29.

**Pincince, A. B.; Moss L. H.; Donovan, J. F. & Switzenbaum, M. S. (1998).** Biosolids management: evaluation of innovative processes. Project 96-Rem-1. Water Environment Research Foundation. Camp Dresser & McKee Inc.

**Polo, M. J.; Ord nez, R. & Giráldez, J. (1997).** Uso agrícola de lodos de depuradoras. Servicio de Publicaciones de la Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura y Pesca.

**Pomares, F.; Roca, J.; Tarazona, F. & Estela, M. (1984).** Aerobically digested sewage sludge as N and P fertilizer. Processing and use of sewage sludge. Commission of European Communities. Ed. D. Reidel Publ. Do. Dordrech., 1, p313-315.

**Rothe, J.C. (1990).** Practical experience with agricultural utilization of sewage sludge. *Gewaeesserschutz. Wasser Abwasser*, vol. 112, p 581-600.

**Sabey, B.R.(1980).** The use of sewage sludge as a fertilizer. *Hand book of organic waste conversion*. Bewick M.W.M. ed. New York: Van Nostrand/ Reinhold, p 104.

**Satoh, H.; Iwamoto, Y.; Mino, T. & Matsuo, T. (1998).** Activated sludge as a possible source of biodegradable plastic. *Water Science and Technology*, vol. 38, p 103-109.

**Spellman, F.R. (1997).** *Wastewater biosolids to compost*. Technomic Publishing Company, Inc.

**Sundstrum, D.W. & Klei, H.E. (1979).** Wastewater treatment. Eglewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall, Inc.

**Tchobanoglous, G. & Burton, F. L. (1995).** Ingeniería Sanitaria. Tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales. METCALF & EDDY, INC. McGraw-Hill/INTERAMERICANA DE ESPAÑA, S. A..

**US EPA (1992);** *Control of pathogen and vector attraction in sewage sludge.* EPA/625/R-92/013, Office of Research and Development, Washington DC.

**Walter, I.; Bigeriego, M. & Calvo, R. (1994).** Efecto fertilizante y contaminante de lodos residuales en la producción de trigo en secano. *Invest. Agr.: Prod. Prot. veg.* Vol. 9 (3). p 501-507.

**Werther, J. & Ogada, T. (1999).** Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, vol 25, p 55-116.

### **3 . METODOLOGÍA GENERAL**



### **3.1 ESQUEMA METODOLÓGICO**

Partiendo de los precedentes expuestos en el capítulo de antecedentes y teniendo en cuenta los objetivos planteados, se van a plantear distintas líneas de investigación en lo que a gestión de lodos se refiere. El esquema metodológico que se ha seguido aparece en la figura 3.1. El trabajo se ha organizado en capítulos correspondientes a cada una de las líneas que aparecen en el esquema. Los capítulos han sido estructurados de manera que cada uno de ellos consta de los siguientes apartados:

- Introducción
- Material y Métodos
- Resultados y Discusión
- Conclusiones
- Bibliografía

Comenzando con la aplicación agrícola, a pesar de que su práctica se viene realizando desde antiguo, los fangos han de cumplir una serie de requisitos legales. Estos requisitos hacen referencia al contenido en metales pesados de los lodos y a un obligatorio tratamiento de estabilidad previo a su aplicación. Va a dedicarse un capítulo a esta última restricción, pues la estabilización es un tratamiento que se lleva a cabo en la propia depuradora y cuya eficacia resulta decisiva en cuanto a la gestión de los fangos. A pesar de su importancia, no se cuenta con criterios que marquen el grado de aceptabilidad de la estabilidad alcanzada. En este sentido se va tratar de utilizar la termogravimetría, que constituye una técnica novedosa en lo que es el seguimiento de la estabilidad. Por otro lado, también se van a llevar a cabo ensayos más habituales basados en el control de microorganismos y/o de los sólidos en suspensión totales y volátiles (SST/SSV) con el objeto de poder contrastar los resultados. En cuanto a los metales pesados, no se va a contemplar su seguimiento pues se ha trabajado con lodos urbanos o procedentes de industrias agroalimentarias, lejos de los límites legales (ANEXO V). El control de metales pesados ha de realizarse en las fuentes, de manera que se lleve a cabo una separación de efluentes y las aguas residuales industriales que puedan tener un alto contenido de estas especies sean sometidos a un tratamiento específico.

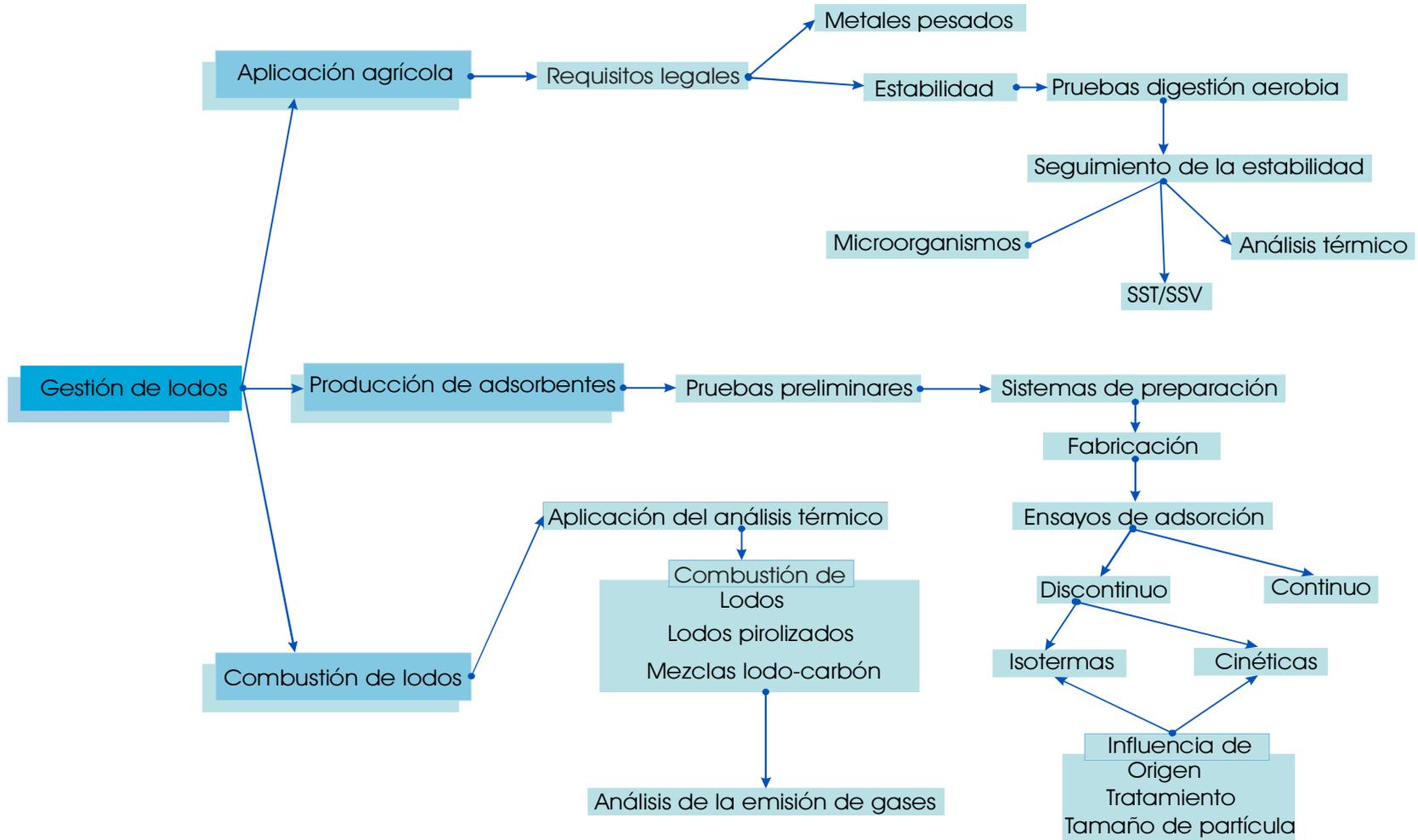


Figura 3.1. Esquema metodológico desarrollado a lo largo del trabajo.

En cuanto a la producción de adsorbentes se trata de una alternativa innovadora en relación con la gestión de lodos. Por su amplitud, se han dedicado dos capítulos a esta línea de investigación. En el primero de ellos se realizan una serie de ensayos acerca de la activación química y pirólisis de los fangos con el fin de establecer, entre distintas rutas, aquella que resulte más adecuada para desarrollar alguna capacidad adsorbente sobre estos materiales. Se contemplan varias posibilidades en cuanto a los agentes activantes y la temperatura final de pirólisis, recurriendo al análisis térmico en esta etapa. Para estudiar el comportamiento como adsorbentes de los materiales obtenidos se realizarán una serie de ensayos de adsorción en fase líquida y en discontinuo, utilizando diferentes adsorbatos. Los resultados de estos ensayos serán la base de la elección de la sistemática a seguir en el siguiente capítulo para la producción de adsorbentes a partir de lodos de depuradora. Este segundo capítulo va a centrarse fundamentalmente en la caracterización de distintos materiales obtenidos a partir de lodos así como en el estudio de su capacidad adsorbente. Se va a estudiar la influencia de variables como el origen de los lodos, el tamaño de partícula o el tratamiento sobre el comportamiento de los materiales en procesos de adsorción. Para ello, primeramente, se llevarán a cabo ensayos de adsorción en discontinuo, tratando de describir tanto las cinéticas como las isotermas de adsorción utilizando las diferentes muestras. Por otro lado se va a tratar de caracterizar la superficie de los materiales producidos a partir de su capacidad de adsorción de distintas especies, tanto en fase líquida como gaseosa. Por último, se tratará de poner en marcha un sistema de adsorción en continuo a escala semi-piloto, con el fin de poder confirmar la utilidad práctica de materiales producidos a partir de lodos de depuradora en este tipo de operaciones.

Finalmente, se contempla la posibilidad de llevar a cabo la combustión de los fangos, considerando siempre el aprovechamiento del contenido energético de los mismos. Esta combustión, aunque polémica desde el punto de vista de la opinión pública, puede resultar, en ocasiones, la alternativa más apropiada. Dentro de esta línea, se ha estudiado también, la combustión de lodos que hayan recibido un tratamiento para ser utilizados en procesos de adsorción, pensando en la gestión de estos materiales. Asimismo, se va a tratar de profundizar en la combustión conjunta de lodos de depuradora con carbón, pues, desde el punto de vista práctico, la posibilidad de emplear infraestructuras ya existentes resulta muy ventajosa. Además de los análisis elemental, inmediato y de la determinación del poder calorífico que se llevan a cabo habitualmente sobre combustibles, se va a utilizar el análisis térmico para conocer las características del proceso de combustión de lodos y mezclas de lodos con carbón, realizando el seguimiento paralelo de las emisiones gaseosas asociadas.

Los capítulos anteriores muestran una serie de alternativas en cuanto a la gestión de lodos procedentes de la depuración de las aguas, tratando de ofrecer una visión más amplia que la de simples residuos para estos materiales.

### 3.2 MÉTODOS DE ANÁLISIS TÉRMICO

El Análisis Térmico va a ser utilizado a lo largo del trabajo con diversos fines tal y como se refleja en los siguientes capítulos. Teniendo esto en cuenta y, a pesar de que, como ya se indicó, cada capítulo consta de su propio apartado de Material y métodos se ha creído adecuado dedicar un apartado específico a la termogravimetría como técnica de análisis.

El Análisis Térmico comprende una serie de técnicas en las que algún parámetro físico del sistema es medido de manera continua mientras es sometido a una variación controlada de temperatura. Los cambios de masa configuran la base de la Termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios de la energía constituye la base del Análisis Térmico Diferencial (DTA). Estas son las dos técnicas más importantes del Análisis Térmico. Así por ejemplo, la Termogravimetría nos informa de la ganancia o pérdida de masa de una muestra, cuantificando esta variación, mientras que el DTA nos dice si una reacción es endotérmica o exotérmica, y a menudo es capaz de medir la variación de calor, que se cuantifica utilizando la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La Termogravimetría (TG) es una técnica en la cual la masa de una muestra se mide continuamente en función de la temperatura, mientras la muestra está sometida a un programa controlado de calentamiento o enfriamiento. El registro continuo de estos datos permite obtener la curva TG. La Termogravimetría Derivada (DTG) es una forma de representar los resultados de TG, por medio de la primera derivada de la curva, en función de la temperatura o del tiempo. La curva DTG representa, por tanto, la velocidad de variación de la masa frente a la temperatura.

El DTA es una técnica en la cual se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia inerte, en función de la temperatura y cuando son sometidos ambos al mismo tratamiento térmico. La muestra se encuentra asimismo sometida a un programa de calentamiento o enfriamiento controlado. Los efectos endotérmicos o exotérmicos significan cambios de energía en la muestra.

Los análisis térmicos se han llevado a cabo en una termobalanza TA Instruments modelo SDT2960, que registra medidas TGA-DTA simultáneamente en la que se recogen

datos de evolución de la masa de la muestra (señal termogravimétrica, TG) y de flujo de calor (señal DTA) en función del tiempo o de la temperatura. Ésta, como puede verse en la figura 3.2 consta de una balanza de precisión, un horno en el que se controla la temperatura y un registro de la señal.

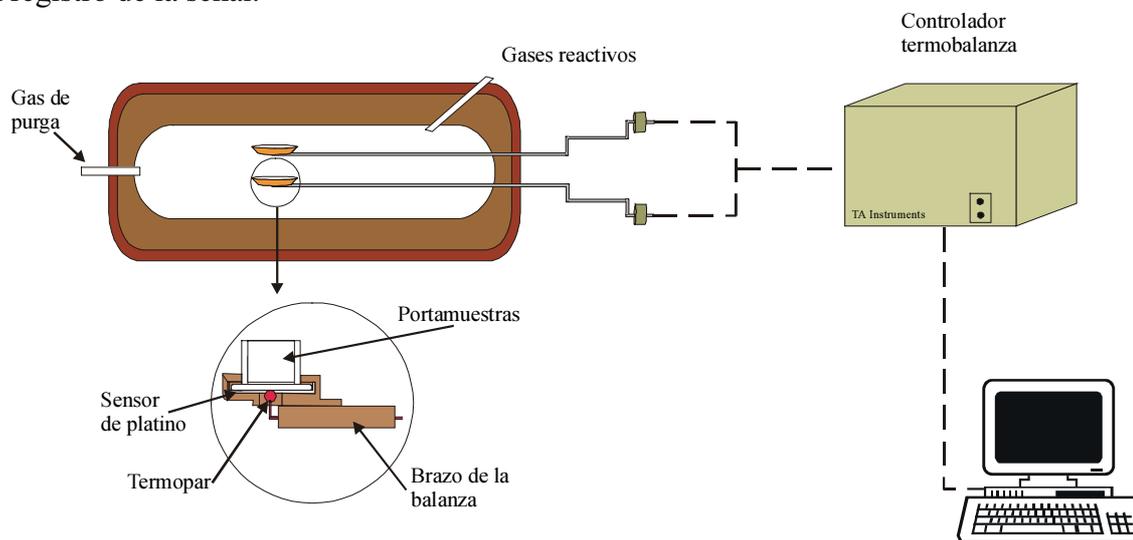


Figura 3.2 Esquema de la termobalanza utilizada en el presente trabajo.

La termogravimetría es una técnica habitual en la caracterización del comportamiento de carbones durante la combustión. En este trabajo se ha tratado de estudiar el comportamiento térmico de las muestras de lodos y/o carbón, para lo cual, utilizando la técnica de combustión a temperatura programada, se han obtenido los llamados perfiles de quemado, así como la reactividad no isotérmica en aire, con el objetivo de poder predecir y/o comparar el comportamiento del lodo y/o carbón en la combustión. A partir de esta técnica se obtienen unos parámetros característicos que se pueden relacionar con resultados a escala industrial. Así, algunos investigadores han obtenido resultados de eficacias de combustión a diferentes escalas: en un horno tubular a escala de laboratorio (Rostam-Abadi *et al.*, 1990), en planta piloto de carbón pulverizado (Morgan *et al.*, 1986; Davini, 1996) y en una caldera de demostración a nivel industrial (Pisupati, 1996).

Menos habitual que la aplicación anterior es la evaluación del grado de estabilidad de lodos durante la digestión aerobia a través de técnicas termogravimétricas. Con este objetivo se ha planteado también la combustión y la desvolatilización, o pirólisis de lodos.

Mientras que la combustión tiene lugar en presencia de aire, la pirólisis consiste en la descomposición térmica que experimenta la materia orgánica de los materiales sólidos

carbonosos al ser sometidos a un calentamiento, en atmósfera inerte. Conforme aumenta la temperatura se producen sucesivamente, la evaporación de agua, seguida de la salida de gases ocluidos y de hidrocarburos. Como consecuencia, del material sólido se desprenden la mayor parte de sus componentes volátiles, en forma de gases y alquitrán, quedando un residuo sólido carbonoso. El residuo carbonoso contiene algo de nitrógeno, azufre y casi toda la materia mineral, pero está empobrecido en oxígeno e hidrógeno. El tiempo de desvolatilización varía desde varios milisegundos hasta unos minutos, dependiendo de la temperatura de operación y del tamaño de partícula.

La temperatura es la variable que más afecta al proceso de desvolatilización. El calentamiento va a provocar la descomposición de la estructura produciéndose, a bajas temperaturas, la ruptura de ciertos enlaces débiles y de enlaces más fuertes a altas temperaturas. Los volátiles pueden reaccionar entre sí y con el carbonizado resultante a medida que son emitidos y diluidos en la fase gaseosa, de ahí que el rendimiento final y la composición dependan de la velocidad de calentamiento.

Por otro lado, el estudio de la pirólisis mediante análisis térmico se ha llevado a cabo también con relación a la obtención de adsorbentes a partir de lodos de depuradora, con el fin de obtener información acerca de la desvolatilización, pues esta va a condicionar el desarrollo de la estructura porosa de los materiales.

### 3.3 BIBLIOGRAFÍA

**Davini, P.; Ghetti, P.; Bonfanti, L. & De Michele, G. (1996).** Investigation of the combustion of Particles of Coal. *Fuel*, 75(9), p 1083-1088.

**Morgan, P. A.; Robertson, S. D. & Unsworth, J. (1986).** Combustion studies by thermogravimetric analysis; Coal oxidation 1, *Fuel*, vol.65, p1546-1551.

**Pisupati, S. V. (1996).** An examination of burning profiles as a tool to predict the combustion behavior of coals. *Preprints American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, vol. 41, p.13-18.

**Rostam-Abadi, M.; DeBarr, J. A. & Chen, W. T. (1990).** Combustion studies of coal derived solid fuels by thermogravimetric analysis. Correlation between burnout temperature and carbon combustion efficiency. *Thermochimica Acta*, vol. 166, p.351-356.

## **4 . ESTABILIDAD DE LODOS DE DEPURADORA**



## 4.1 INTRODUCCIÓN

En los procesos de ingeniería del tratamiento de las aguas residuales, la estabilización de fangos se ha venido diseñando con el objetivo de reducir el carácter ofensivo de estos residuos y permitir así su gestión sin crear condiciones intolerables en el punto de destino (Jeris *et al.*, 1985). La utilización de los fangos de depuración como fertilizante orgánico-mineral a través del suelo supone una valorización del lodo ligada al aprovechamiento de la materia orgánica y nutrientes que contienen, además de la eliminación de un residuo causando los mínimos impactos ambientales (Guidi & Hall, 1983). Según la legislación de los distintos países hay unos criterios de exigencia para la aplicación de los biosólidos a la agricultura (en España el R.D. 1310/1990 publicada en el BOE del 1 de noviembre de 1990; en general para la Unión Europea, Directiva del Consejo 86/ 278/ CEE de 12 de junio de 1986; en los Estados Unidos la EPA 40 CFR-Part 503 Regulations) que hacen obligatorio un tratamiento vía biológica, química o térmica, un almacenamiento de larga duración o cualquier procedimiento adecuado que reduzca de manera significativa el poder de fermentación de los lodos así como los inconvenientes sanitarios de su utilización. Por tanto, la utilización agrícola de biosólidos pasa inevitablemente por la estabilización de los mismos (Donovan, 1992).

En cualquier caso, sea la agricultura u otra la aplicación que se vaya a dar a estos residuos, la creación de un mercado de fangos sería la base de la efectividad de los programas que tratan de promover su reutilización. La calidad es un componente crítico de la estrategia de mercado y el grado de estabilidad es uno de los principales parámetros dentro de los criterios de calidad de los fangos de depuración (Switzenbaum *et al.*, 1997-a-b).

La estabilización constituye una de las etapas del tratamiento de los lodos de depuración, sin embargo, a pesar de lo extendido que está el uso de los procesos de estabilización de fangos no hay ningún método uniforme de definir o establecer el nivel alcanzado de estabilidad (Vesilind, 1979). La evaluación de la estabilidad es complicada puesto que se producen diferentes tipos de fangos en el tratamiento de las aguas residuales y además existen diferentes procesos de estabilización de esos fangos. La situación se complica más aún ante el gran número de definiciones de estabilidad que se han dado y el amplio rango de métodos para medirla. Esto ha llevado a una situación muy confusa para la industria, la opinión pública y las instituciones. A la hora de decidir si un producto es adecuado o no para su disposición final no existe todavía un procedimiento analítico sencillo, fiable y universalmente aceptable para evaluar la estabilidad de los biosólidos.

Los tres objetivos principales de la estabilidad son, reducir la presencia de patógenos, eliminar olores desagradables e inhibir, reducir o eliminar su potencial de putrefacción (Tchobanoglous, & Burton, 1995). Estos objetivos se consiguen en mayor o menor grado según cual sea el proceso de estabilización, que puede llevarse a cabo vía biológica, química o térmica.

El grado de estabilización puede expresarse con base a los tres principales objetivos del proceso, pero estos no necesariamente guardan una relación cuantitativa directa con el grado de estabilización. Los patógenos están sólo indirectamente relacionados con el nivel de estabilización y su reducción está más bien enfocada a una caracterización de los biosólidos de cara a los riesgos que puedan suponer para la salud. Aunque el olor está más directamente relacionado con el grado de estabilización alcanzado, su medición es muy subjetiva como para proporcionar una cuantificación precisa de la estabilidad de un fango pues es muy difícil su descripción y medición. El tercer objetivo general, eliminación del potencial de putrefacción es el más relacionado con la reducción de la energía disponible para la actividad microbiológica y por ello con el grado de estabilidad alcanzado y además está vinculado a los otros dos objetivos (Switzenbaum *et al.*, 1997-a).

Por otro lado, los criterios en base a los cuales se determina el grado de estabilidad varían según la definición de estabilidad que se considere (Krishnamoorthy, 1988). Entre ellas, Vesilind (1979) afirmó que un lodo estable es aquel cuya disposición no produce daños en el medioambiente ni crea condiciones molestas. Sin embargo, una de las definiciones con mayor rigor científico es la dada por Hartenstein (Hartenstein, 1981) según la cual sólo se podría asegurar que los lodos son totalmente estables cuando los sólidos residuales originales hayan sido transformados en sustancias húmicas, no putrefascibles, inodoras y cuya degradación avanza muy poco y de manera muy lenta. Posteriormente, otros autores han seguido esta definición basada en el grado de humificación (DeNobili *et al.*, 1986; Hernández *et al.*, 1988; Imbar *et al.*, 1990; Chen & Imbar, 1993). Definiciones también próximas son las que hacen referencia al grado de descomposición que limita la actividad biológica (Reyes & Cruse, 1962), o a la biodegradabilidad residual (Farrel, 1984) o al grado de mineralización (Pipes, 1960).

De igual modo que existen multitud de definiciones y criterios de estabilidad, existen también diferentes métodos para su evaluación. Se pueden citar, entre otros, los siguientes ensayos de estabilidad (Switzenbaum, *et al.*, 1997-a):

- Los que tratan de identificar el color o el olor, incluso por cromatografía gaseosa, los que controlan la emisión de ácido sulfhídrico o la composición de la mezcla

CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> en los gases producidos anaeróbicamente. Las medidas de color y de olor son muy poco precisas y estos métodos tienen una alta subjetividad.

- Los que tienen en cuenta la degradación de sólidos, de amplia difusión en las normativas, que suelen contemplar la reducción de SSV (sólidos en suspensión volátiles), que al ser un parámetro estimativo del contenido orgánico, está relacionado con el potencial de putrescibilidad.
- Los tests biológicos, fundamentalmente los microbiológicos, como los contajes de microorganismos (normalmente los patógenos u otros indicadores).
- La medición de la tasa de respiración (actividad metabólica), puesto que está directamente relacionada con el estado de actividad microbiológica, de manera que una medida respirométrica, bajo condiciones óptimas de temperatura, pH y nivel de agua indica si el lodo es aún degradable. La tasa de respiración se puede medir bien como la demanda de oxígeno o como CO<sub>2</sub> producido.
- Los tests basados en el seguimiento de distintas especies químicas, tanto orgánicas como inorgánicas. Como por ejemplo, la disminución de la relación C/N de la fracción sólida total (hasta un valor menor de 20) o de la fracción sólida orgánica (hasta valores por debajo de 6). También la capacidad de intercambio iónico del lodo, inversamente relacionada con el cociente C/N, por lo que es de esperar su aumento según evoluciona la estabilización (desde valores menores o iguales a 40 meq/100g para un fango sin digerir hasta 60-80meq/100g). El llamado *índice de evolución biológica* basado en la disminución de la concentración de ATP en el producto estabilizado. La evolución del amonio a nitritos o nitratos. El grado de humificación, puesto que según evoluciona la estabilización aumenta la proporción de complejos húmicos. El seguimiento del contenido en celulosa, hemicelulosa, polisacáridos...
- Recientemente, el poder calorífico y el análisis térmico diferencial (DTA) se han incorporado a la serie anterior de parámetros, con base en el contenido energético de la materia orgánica de los biosólidos.

La determinación del grado de estabilidad de los biosólidos debería basarse no en uno sino en varios tests que aportaran información complementaria (Switzenbaum *et al.*, 1997-a-b). Por otro lado, aunque acerca de las pruebas y métodos anteriores existe documentación, también es cierta la falta de protocolos estandarizados que permitan comparar resultados.

Entre los anteriores, según el tratamiento de estabilización empleado, los métodos más frecuentes serían:

- Compostaje- Tasa de producción de CO<sub>2</sub> y tasa de consumo de O<sub>2</sub>.
- Secado térmico- Contenido de humedad.
- Estabilización alcalina- pH y su evolución durante el almacenamiento; humedad; temperatura y evolución del amonio.
- Digestión aerobia- Porcentaje de reducción de sólidos volátiles y consumo de O<sub>2</sub>.
- Digestión anaerobia- Porcentaje de reducción de sólidos volátiles y producción de gas a 35°C.

Considerando la situación actual y teniendo en cuenta tanto las definiciones de estabilidad de mayor aceptación como el fundamento de la estabilización, un parámetro apropiado para caracterizar el grado de estabilidad de un lodo sería deseable que estuviera relacionado con el principal proceso que tiene lugar en dicha estabilización, esto es, la humificación y la mineralización de la fracción orgánica del fango. Este proceso está su vez relacionado con la disminución de la energía disponible para el metabolismo, que era el primero de los objetivos del proceso de estabilidad y en el cual debería basarse su evaluación (Switzenbaum *et al.*, 1997-b). Desde este punto de vista, se podría justificar la utilización de parámetros de ignición para medir la estabilidad de los lodos, puesto que proporcionan información acerca de la fracción orgánica combustible capaz de aportar energía. El análisis térmico diferencial y la termogravimetría, técnicas ya empleadas en el estudio del valor combustible de los fangos (Otero *et al.*, 1999) podrían así convertirse en técnicas prometedoras a través de un control sofisticado de la evolución del contenido energético de los fangos y de las pérdidas de materia orgánica por oxidación-ignición.

El análisis térmico diferencial está basado en la pérdida de masa y el cambio de temperatura de una pequeña muestra de fangos en comparación con una muestra inerte, lo que nos ofrece una medida relativa de la entalpía. Mediante TG-DTA, los cambios de masa y de entalpía se registran de manera continua mientras se somete a la muestra a una rampa de calentamiento. Cualquier reacción endotérmica o exotérmica que sufra la muestra durante el calentamiento dará lugar a una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. Según esto, se ha podido comprobar que el análisis DTA hace posible el estudio de la transformación de la materia orgánica del lodo. Esta transformación se caracteriza por un

desplazamiento del desprendimiento de energía hacia temperaturas cada vez más altas (Balmer & Kaffehr,1981).

Por otro lado, mediante el seguimiento del proceso de combustión mediante análisis TGA-DTG sería de esperar un aumento en el residuo de combustión de la muestra, asociado este aumento a la disminución de la fracción orgánica del fango conforme aumenta el grado de estabilización (Higgins *et al.*, 1982).

El trabajo que se plantea tiene como objetivo hacer un estudio de la evolución del tratamiento de estabilización de los fangos. Para ello se va a tratar de seguir el proceso mediante análisis termogravimétrico, a través de la combustión y pirólisis a temperatura programada de muestras de lodo según va avanzando el tratamiento de estabilización. Asimismo, mediante un espectrómetro de masas acoplado a la termobalanza, se va a realizar un seguimiento paralelo de los gases emitidos durante la combustión y pirólisis de los fangos. Se pretende así comprobar, por un lado, si estos gases corresponden a una combustión completa y, por otro, si una mayor estabilidad del fango supone un mayor o menor desprendimiento de materias volátiles. Por último, se van a contrastar los resultados obtenidos con otros parámetros de estabilidad, para lo cual se va a realizar el seguimiento del contenido en sólidos totales y volátiles y a llevar a cabo un control microbiológico a lo largo de todo el proceso.

## 4.2 MATERIAL Y MÉTODOS

El material objeto de este estudio han sido lodos de depuradora no tratados, es decir, sin haber pasado por la etapa de estabilización. Se ha trabajado con tres tipos de lodos, dos de ellos procedentes de la depuración de las aguas residuales de sendas industrias agroalimentarias (KR y RO) y un tercero procedente de una depuradora de aguas residuales urbanas (AS). Las tres depuradoras se encuentran en la provincia de León y en ellas se realiza un tratamiento biológico mediante fangos activos. Estos fangos cumplían todos ellos los límites legales en cuanto a concentración de metales pesados para poder llevar a cabo una aplicación agrícola (ANEXO V). En cuanto a la estabilización de los fangos residuales, a pesar de que los lodos utilizados no habían pasado por este tratamiento, en las depuradoras de origen se habría llevado a cabo mediante un proceso de digestión aerobia.

Previo al inicio del tratamiento de estabilización en laboratorio se midió la concentración inicial de SSV de los lodos, que para AS y KR fue de 5620 y 2380 mg/L

respectivamente y para RO de 7642 mg/L. Es de destacar que en el momento de recogida de los lodos RO, la depuradora de origen soportaba una carga mayor que aquella para la que fue dimensionada, lo que da lugar a problemas de oxidación de la materia orgánica soluble.

La estabilización de estos fangos en laboratorio se llevó a cabo en reactores aerobios de 5 litros con forma de columna y equipados con difusores para su aireación. El aporte de aire se realizó mediante un compresor de aire, siendo controlada la aireación mediante temporizadores y regulando el caudal de aire suministrado mediante rotámetros. Para cada lodo se han mantenido simultáneamente reactores con distintos niveles de concentración de oxígeno, entre 1 y 4 mg/L, si bien los datos que se van a comparar para los distintos lodos, corresponden a una concentración intermedia de 2 mg/L. La concentración de oxígeno disuelto en cada reactor se midió periódicamente mediante un oxímetro WTW-OXI92, comprobando que el nivel de oxígeno disuelto estuviera dentro del rango correspondiente y ajustando la aireación en caso de que fuera necesario. En cuanto a la temperatura de trabajo, esta se ha mantenido en los ensayos entre 18-20°C, por lo que se trataría de una digestión aerobia mesófila.

El proceso de estabilización se ha seguido mediante el control tanto de los SSV (Jeris, *et al.*, 1985) como de los microorganismos aerobios totales, coliformes totales y enterobacterias (Kuchenrither, R.D. *et al.*, 1983). La cuantificación de la materia volátil se ha llevado a cabo mediante filtración de la muestra correspondiente de lodos y por diferencia de pesada del filtro tras su calcinación en mufla y a 550°C. En cuanto al seguimiento microbiológico se ha realizado también mediante dilución y filtración de un volumen conocido de muestra a través de filtros especiales para el recuento de microorganismos. Posteriormente estos filtros se han colocado en Placas Petri preparadas con el medio de cultivo correspondiente y se han incubado en estufa. Los medios empleados para el recuento han sido *Casoy (TSA) Agar* para aerobios totales, *VRB-violet red bile* para coliformes totales y *VRBG-violet red bile glucose* para enterobacterias, todos ellos de la casa Bactokit -Merck. Tras la incubación se ha realizado el recuento mediante un contador de colonias IUL-Instruments. En el momento de la filtración se realizaron distintas diluciones de los lodos, realizando el recuento, en cada caso, sobre placas correspondientes a un factor de dilución tal que el número de colonias estuviera entre 30 y 300. De esta manera se trataba de evitar errores en el conteo y, como era de esperar, a lo largo del proceso de estabilización, el factor de dilución preciso para mantenerse dentro de este rango ha ido disminuyendo.

El análisis térmico ha sido realizado mediante un equipo de TA Instruments modelo SDT2960, que registra medidas TGA-DTA simultáneamente. El espectrómetro de masas que

se ha empleado es un Balzers GSD 300, utilizándose los datos acerca de la emisión de gases para confirmar los resultados obtenidos en termogravimetría.

Para el seguimiento del proceso de la estabilidad mediante análisis térmico, aparte de la muestra original, tal y como se recibió en el laboratorio, de cada reactor se recogieron periódicamente 25 mL de muestra homogénea. Las muestras se identificaron con las iniciales correspondientes seguidas de los días durante los que había recibido tratamiento de estabilización en laboratorio. Tras una centrifugación de cada muestra a 10.000 r.p.m. durante 5 minutos, y despreciando el sobrenadante, se tomaba la fracción sedimentada para llevar a cabo el análisis térmico. El análisis de datos se ha realizado en base seca para evitar el efecto enmascarante de la pérdida de masa asociada a la humedad. La muestra (de aproximadamente 30 mg) se sometía en primer lugar a una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 200°C, temperatura que se mantenía constante mientras tuviera lugar pérdida de masa, registrándose la masa seca de muestra. A continuación esta muestra seca se calentaba a 25°C/min hasta 850°C. En ambas etapas se mantenía un flujo de aire de 50 cm<sup>3</sup>/min (0.8 cm<sup>3</sup>/seg) a presión manométrica de 1 atm. Un procedimiento similar se ha seguido en las pirólisis de estas muestras. Empleando nitrógeno, se ha mantenido el mismo flujo de gas y se ha sometido a las muestras a una rampa de calentamiento de 15°C/min hasta 850°C, registrando también los datos correspondientes al enfriamiento posterior.

Se ha tratado de buscar un nivel de referencia que pudiera dar por suficiente el tratamiento de estabilización, pero, a pesar de la obligatoriedad de la etapa de estabilización en el tratamiento de los fangos, apenas existen directrices en cuanto al grado de estabilidad que se puede considerar aceptable. Probablemente sea la normativa EPA (US EPA, 1992) la más completa en este sentido, pues, para poder aplicar lodos al terreno estos han de cumplir, entre otros, una serie de requisitos que son función del proceso de estabilización. Esta normativa considera tanto la reducción de los niveles de patógenos como las condiciones para reducir la atracción de vectores por parte de los fangos. La reducción de los niveles de patógenos se da como referencia aunque, si bien es uno de los objetivos del proceso de digestión, no se trata de un indicador directo de estabilidad sino que más bien indica evolución del proceso (Switzenbaum, 1997-a). En cuanto a la reducción de vectores, con arreglo a la normativa EPA se contemplan ocho condiciones a cumplir por los fangos según el tratamiento de estabilización empleado. En el caso de los lodos que hayan pasado por un proceso de digestión, sea este aerobio o anaerobio, han de alcanzar una reducción en el contenido de SSV de al menos un 38%. A diferencia de la disminución de los niveles de patógenos, que puede ser temporal (Switzenbaum, 1997-a), los SSV constituyen un parámetro

bastante estable y frecuentemente utilizado en el seguimiento de la estabilidad (Surampalli *et al.*, 1993), por lo que nos basaremos en este porcentaje como criterio de estabilidad.

### 4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez iniciado el tratamiento de estabilización de los fangos, con el transcurso del tiempo, el seguimiento tanto de VSS como de microorganismos han reflejado que el proceso ha seguido un curso normal. Así, en la tabla 4.1 puede verse la reducción que ha tenido lugar en los VSS, que se encuentra entre el casi 80% de reducción alcanzada para AS y un porcentaje del 42% para RO.

*Tabla 4.1. Evolución de la estabilización en términos del porcentaje de reducción de SSV.*

días de aireación	AS (% reducción)	KR (% reducción)	RO (% reducción)
0	0,0	0,0	0,0
2	37,7	13,9	21,6
5 (AS y KR)/ 7 (RO)	43,8	33,2	28,8
11	69,4	66,0	39,6
15 (AS y KR)/ 16 (RO)	78,4	70,2	42,2

En cuanto a la cantidad de microorganismos, en los tres tipos de lodos, durante los primeros días de tratamiento la cantidad de aerobios totales apenas ha variado, si bien tanto en coliformes totales como en enterobacterias se comienza a observar una ligera disminución. Los aerobios totales incluyen muchos grupos de microorganismos y durante los primeros días de aireación la intensificación del metabolismo da lugar a que se produzca un reajuste entre ellos según relaciones de dominancia. Continuando la aireación, la falta de materia orgánica capaz de mantener un elevado metabolismo da lugar a que la disminución de microorganismos se haga más evidente, incluso para los aerobios totales. La disminución más acusada tiene lugar en la etapa intermedia de la digestión para pasar a estabilizarse en los días finales en los que continuar la aireación parece no afectar a los niveles de microorganismos. La figura 4.1 muestra la evolución de la cantidad de microorganismos durante la digestión de los lodos AS, que ha seguido la misma tendencia en el caso de KR y RO.

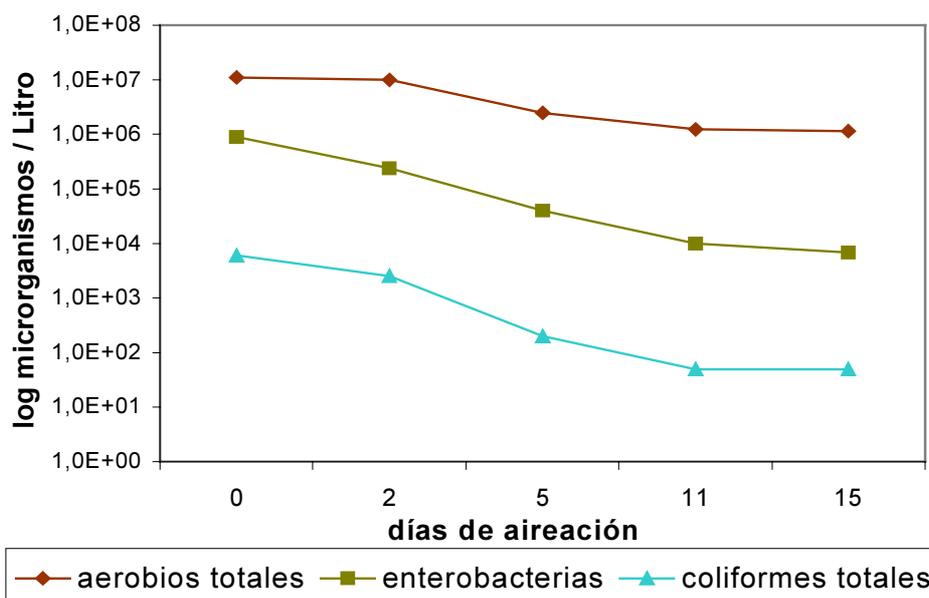


Figura 4.1. Cantidad de microorganismos a lo largo de la estabilización de los lodos AS.

### 4.3.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO EN ATMÓSFERA OXIDANTE

#### *CURVAS DTG-TGA EN ATMÓSFERA OXIDANTE*

En cada muestreo de lodos se ha separado el volumen correspondiente para realizar el análisis térmico. Una vez realizada la centrifugación la muestra ha sido sometida en termobalanza a una rampa de calentamiento bajo atmósfera oxidante. Además de la disminución de masa correspondiente al secado, que no se ha representado, a lo largo de la combustión se produce una pérdida de masa asociada a la oxidación de la muestra de lodo. El residuo final de esta combustión corresponde a la fracción mineral no combustible de esa muestra. A partir de los datos termogravimétricos, por tanto, se puede conocer el contenido en cenizas de los lodos en cada momento, observándose, con el transcurso del tiempo de estabilización, un incremento en el porcentaje residual de la combustión. Tal y como puede observarse en la tabla 4.2 el porcentaje de cenizas de los tres tipos de lodos estudiados ha aumentado a lo largo del proceso de estabilización conforme a la mineralización que está teniendo lugar.

*Tabla 4.2. Evolución de las cenizas a lo largo del tiempo de estabilización.*

días de aireación	AS	KR	RO
	(% cenizas)	(% cenizas)	(% cenizas)
0	18,8	10,2	9,7
2	20,0	15,4	17,9
5 (AS y KR)/ 7 (RO)	21,0	20,4	20,8
11	23,7	26,5	25,0
15 (AS y KR)/ 16 (RO)	25,0	27,2	29,6

En los ensayos realizados con diferentes concentraciones de oxígeno la evolución de las cenizas es diferente. Una mayor aireación supone una aceleración del proceso de estabilización pues intensifica la actividad metabólica de los microorganismos. Por tanto, como sería de esperar, esta aceleración supone una mayor la velocidad de mineralización y aumento de la fracción de cenizas cuando la aireación es más intensa (Tabla 4.3).

*Tabla 4.3. Evolución de las cenizas a lo largo del tiempo de estabilización de los lodos KR según el nivel de concentración de oxígeno disuelto.*

días de aireación	1mg/L	2mg/L	4mg/L
	(% cenizas)	(% cenizas)	(% cenizas)
0	10,2	10,2	10,2
2	12,8	15,4	16,2
5	15,5	20,4	20,7
11	19,5	26,5	29,1
15	21,5	27,2	30,3

A continuación se representan los termogramas obtenidos para los lodos que se mantuvieron a una concentración de 2mg/L de oxígeno disuelto durante su digestión. En estos termogramas se va a observar la pérdida de masa que ese produce entre 200 y 850°C para las distintas muestras. Por debajo de esta temperatura se produce el secado de la muestra, que no tiene interés en el estudio que se va a realizar y que podría enmascarar los resultados por la gran pérdida de masa que supone la humedad.

En el DTG de AS que aparece en la figura 4.2 se observa que, para la muestra inicial AS0 tiene lugar una pérdida de masa muy importante a unos 320°C. El pico asociado a esta pérdida de masa se va haciendo más pequeño al aumentar la estabilización de los lodos, para terminar desapareciendo. Por otro lado, a menor temperatura, en torno a unos 275°C, se produce un pico secundario en la velocidad de pérdida de masa, el cual también disminuye en intensidad conforme avanza la estabilización. La velocidad de pérdida de masa entre 400 y 500°C es similar para todas las muestras.

Al ir estabilizándose los fangos se debe producir un cambio en la estructura de la materia orgánica que hace que aparezca una combustión retardada, lo que implica que entre 500 y 570°C aparezca un nuevo pico de pérdida de masa. Ese pico en la velocidad de combustión es máximo en etapas intermedias de la estabilización para luego disminuir en intensidad y desplazarse a temperaturas más altas. Así, en la muestra del lodo más estabilizado, el pico es a 570°C extinguiéndose posteriormente la combustión de forma muy rápida.

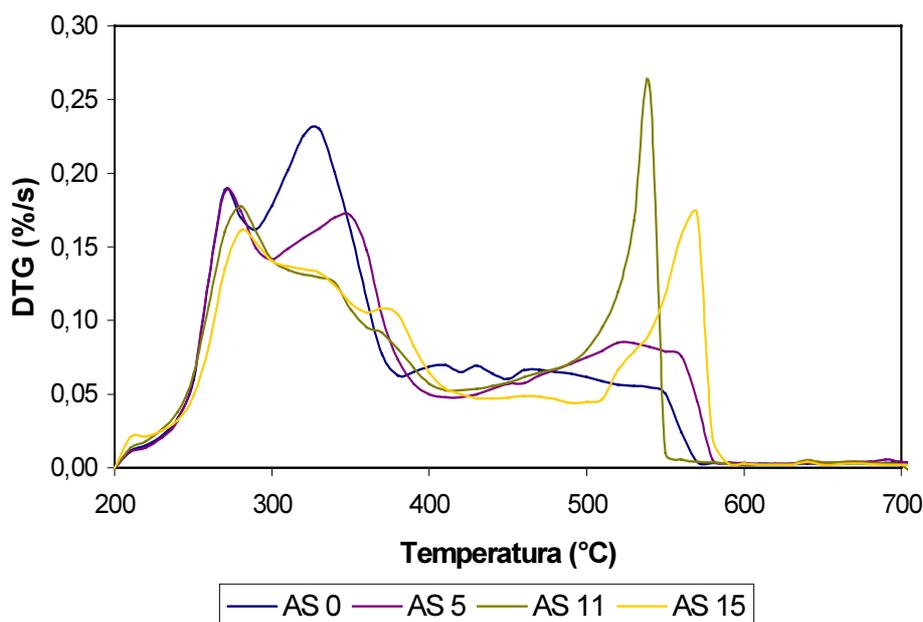


Figura 4.2. Evolución del perfil de velocidad de pérdida de masa (DTG) en atmósfera oxidante según los días de tratamiento de estabilización para los lodos AS.

Los lodos muestran perfiles propios de pérdida de masa durante la combustión. En el DTG de KR (figura 4.3), que son lodos de una industria agroalimentaria, son dos los procesos que se pueden diferenciar. Tiene lugar una primera pérdida de masa importante a unos 280°C. Este pico, conforme va avanzando la estabilidad de los fangos, va disminuyendo de intensidad y haciéndose más plano, indicando que la velocidad de pérdida de masa se hace más regular. Los lodos sin estabilizar KR0 muestran, entre 500 y 600°C, un segundo pico de pérdida de masa, característico de los lodos KR que no aparecía para los lodos AS y que se va acentuando una vez ha comenzado el tratamiento de estabilización. En cualquier caso, a medida que evoluciona la digestión, el comportamiento de los lodos KR a altas temperaturas es similar al de los lodos AS y tiene lugar una segunda etapa de pérdida de masa. Según avanza el tratamiento, la velocidad alcanzada en esta segunda etapa va aumentando de intensidad a la vez que la pérdida de masa tiene lugar en un menor rango de temperaturas que cada vez son más altas. Cuando se alcanza una mayor estabilidad, la velocidad de pérdida de

masa disminuye de intensidad. Por otro lado, entre 390 y 480°C los lodos estabilizados muestran una velocidad de combustión pequeña, similar en todos los casos y menor que para los lodos de partida.

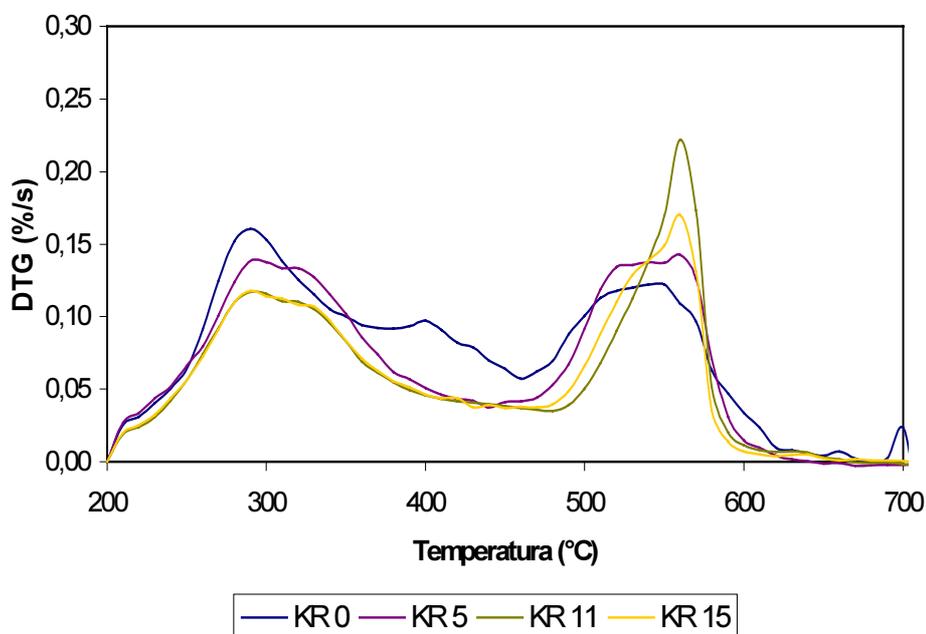


Figura 4.3. Evolución del perfil de velocidad de pérdida de masa (DTG) en atmósfera oxidante según los días de tratamiento de estabilización para los lodos KR.

En el caso de los lodos de RO, ya se indicó la problemática de la depuradora de origen, pudiendo apreciarse en la figura 4.4 un pico de velocidad de pérdida de masa a 300°C. Este pico de velocidad disminuye en intensidad con el proceso de estabilización. Al igual que ocurría en los lodos anteriores, tiene lugar una segunda etapa de pérdida de masa por encima de 500°C. La velocidad de este segundo pico también va aumentando su intensidad conforme avanza el tratamiento, aunque lo hace más ligeramente que en el caso de los lodos AS o KR. Paralelamente al aumento de intensidad este pico va trasladándose a temperaturas relativamente más altas. Cuando se alcanza una mayor estabilidad, nuevamente se observa una disminución en la velocidad de pérdida de masa, en este caso más leve. Se puede observar que la evolución del perfil DTG durante el proceso de estabilización de los lodos RO aunque característica, muestra una tendencia que, a grandes rasgos, es similar a la de AS y KR. En todo caso, ha de tenerse en cuenta que los perfiles de los que se parte, correspondientes a las muestras iniciales de cada tipo de lodo, son diferentes en origen como consecuencia de que estos lodos tienen una diferente composición.

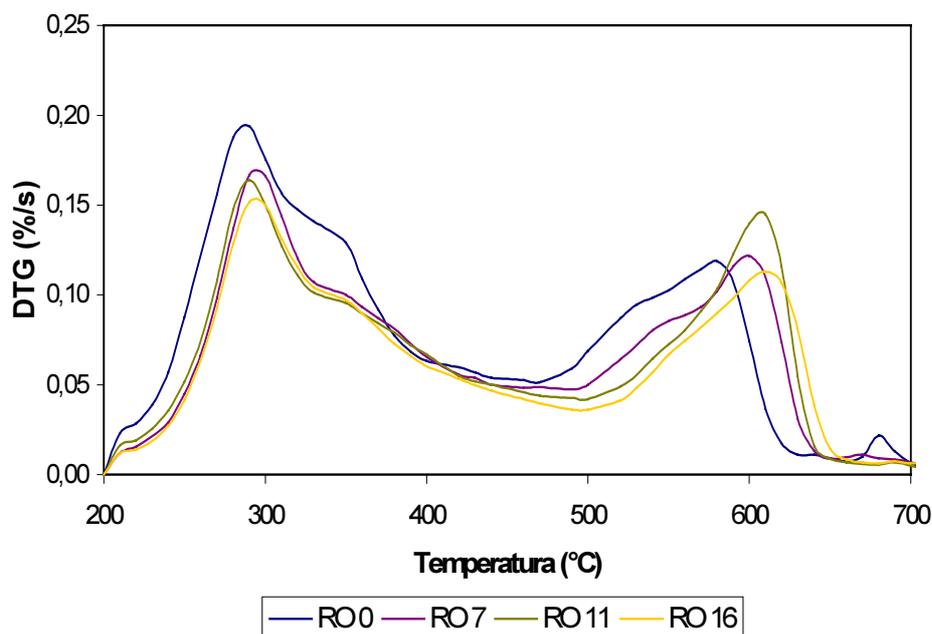


Figura 4.4. Evolución del perfil de velocidad de pérdida de masa (DTG) en atmósfera oxidante según los días de tratamiento de estabilización para los lodos RO.

#### • CURVAS DTA EN ATMÓSFERA OXIDANTE

De manera simultánea a la pérdida de masa se ha registrado la señal DTA correspondiente a la combustión a temperatura programada de las muestras de lodos. La señal DTA ha mostrado en todos los casos un pico exotérmico correspondiente al desprendimiento de energía asociado a dicha combustión.

En el DTA de los lodos AS que aparece en la figura 4.5 se observa que la combustión comienza a unos 200°C siendo la reacción exotérmica hasta el final, a casi 600°C. Para los lodos sin estabilizar la energía desprendida es mayor que para el resto hasta una temperatura en torno a los 500°C. No se aprecia ningún máximo para el lodo sin estabilizar pudiéndose afirmar que la máxima velocidad de liberación de energía, que se mantiene a lo largo de toda la combustión, se alcanza a unos 320°C. A esta temperatura se produce un desprendimiento de volátiles y una oxidación de los mismos, lo que da lugar a que el proceso sea exotérmico.

Los lodos AS, según se van estabilizando, muestran un desprendimiento energético más pequeño durante la combustión a baja temperatura (200-450°C) que los lodos sin estabilizar puesto que las materias volátiles son normalmente las más fáciles y las primeras que se degradan en el proceso de estabilización. A partir de 450°C el perfil energético de la combustión del lodo muestra una mayor exotermicidad al aumentar la estabilización del

mismo. El desprendimiento de energía comienza a temperaturas mayores cuanto más oxidada está la materia orgánica, mostrando el lodo AS15 el pico más exotérmico y a una temperatura de 570°C, que corresponde con el pico del DTG. Esto se ha confirmado mediante el análisis de los gases emitidos durante el proceso, pudiendo observarse que a temperaturas inferiores a 400°C hay desprendimiento no energético de materias volátiles que quizá no son combustibles a esas bajas temperaturas. Mientras, por el contrario, la emisión de CO<sub>2</sub> sigue siempre un perfil parecido a la señal DTA.

Se ha integrado en cada caso el área del pico de energía correspondiente a la combustión de las muestras de lodos. Con el fin de ilustrar de una forma más gráfica los resultados del DTA se ha representado el porcentaje del área total de cada DTA frente a la temperatura. Conforme sube la temperatura y va avanzando la combustión, el porcentaje acumulado de energía desprendida es mayor, hasta llegar al 100% una vez finalizada dicha combustión. El desprendimiento de energía sigue un perfil característico para cada muestra en función de la materia combustible y la temperatura e intensidad con que se produzca su combustión.

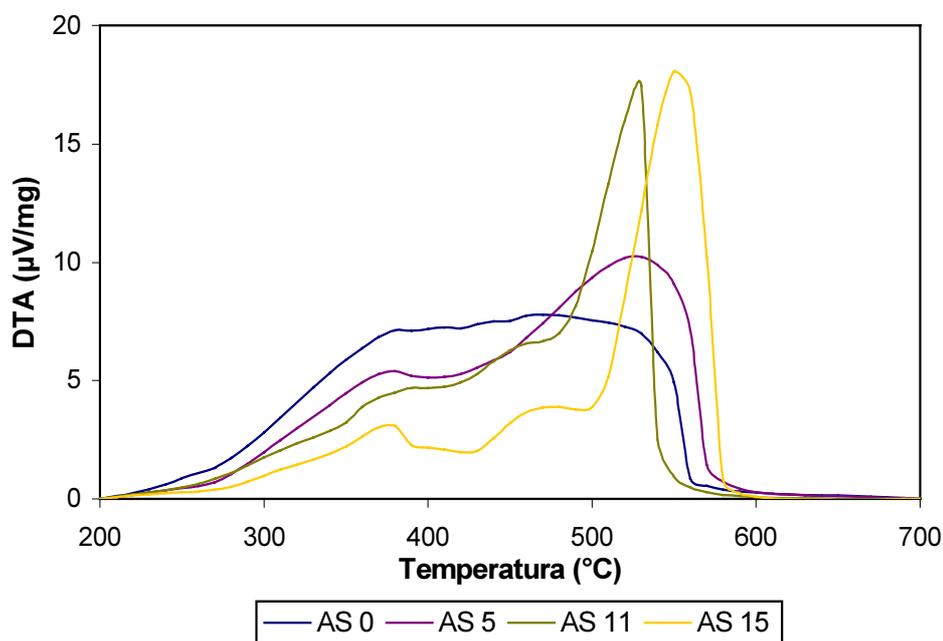


Figura 4.5. Evolución de la señal DTA en atmósfera oxidante según los días de tratamiento de estabilización para los lodos AS.

En la figura 4.6, correspondiente a los lodos AS, se puede observar como para una misma temperatura el tanto por ciento del área es mayor cuanto menor es la estabilización; así por ejemplo a 500°C la muestra inicial ha desprendido un 70% de toda la energía involucrada en el proceso de combustión mientras la muestra más estabilizada apenas llega a un 40%. Este

desprendimiento energético a temperaturas superiores podría relacionarse con la producción metabólica de sustancias húmicas cada vez más complejas por parte de los microorganismos, evolución típica del proceso de estabilización (García, *et al.*, 1991; Inbar & García, 1990; Jiménez & García, 1993; Riffaldi, 1982; Roletto *et al.*, 1985).

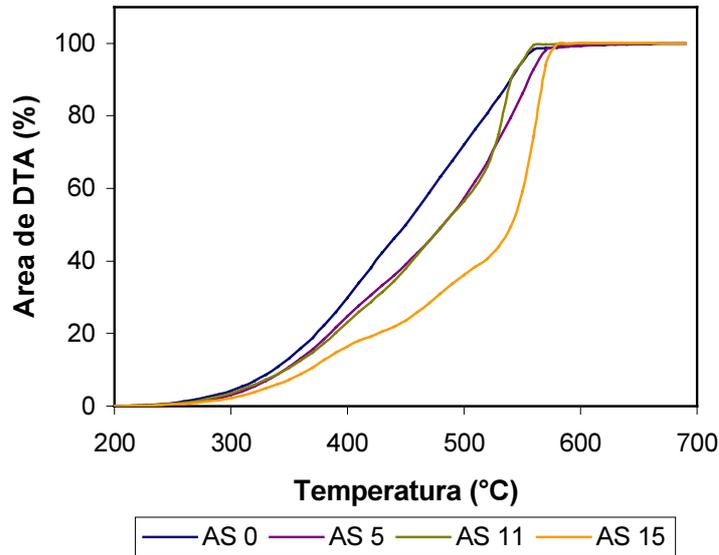


Figura 4.6. Evolución del porcentaje del área del DTA frente a la temperatura según los días de tratamiento de estabilización para los lodos AS.

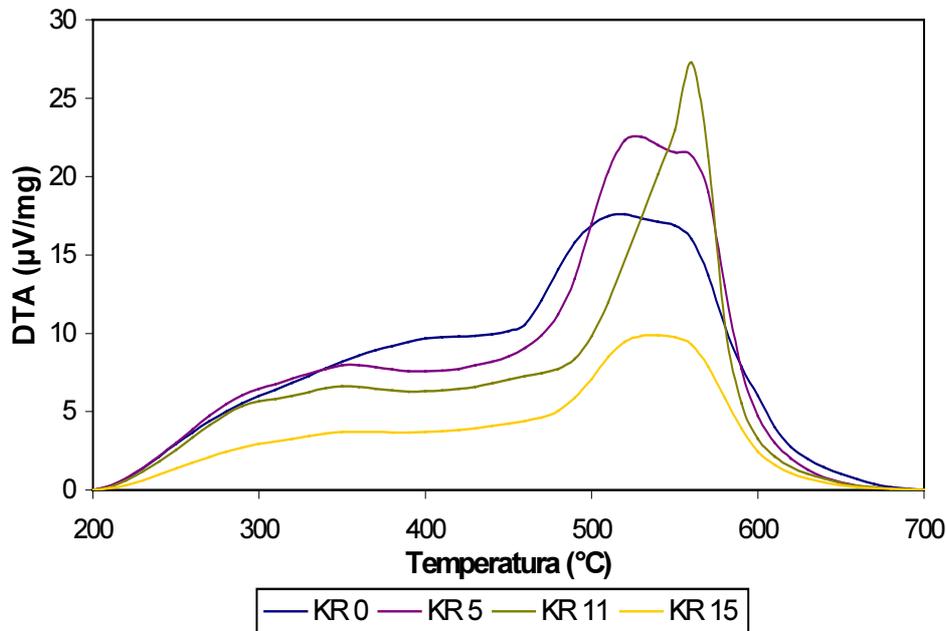


Figura 4.7. Evolución de la señal DTA en atmósfera oxidante según los días de tratamiento de estabilización para los lodos KR.

En la figura 4.7, el DTA de KR muestra una tendencia similar a la de los lodos AS, de manera que para la muestra sin estabilizar el desprendimiento de energía es mayor que para el resto hasta unos 475-500°C. El pico más exotérmico corresponde a la muestra KR11 y se encuentra a 570°C, mientras que las muestras menos estabilizadas muestran un pico menos acusado y más plano. Según evoluciona la estabilización, el desprendimiento de energía, primero se va concentrando hacia temperaturas más altas, entre 500 y 570°C, para después comenzar a disminuir la intensidad del pico, como se ve para KR15. La figura 4.8 muestra la representación del % del área del DTA frente a la temperatura, que sigue una tendencia similar a la de los lodos AS pero menos marcada.

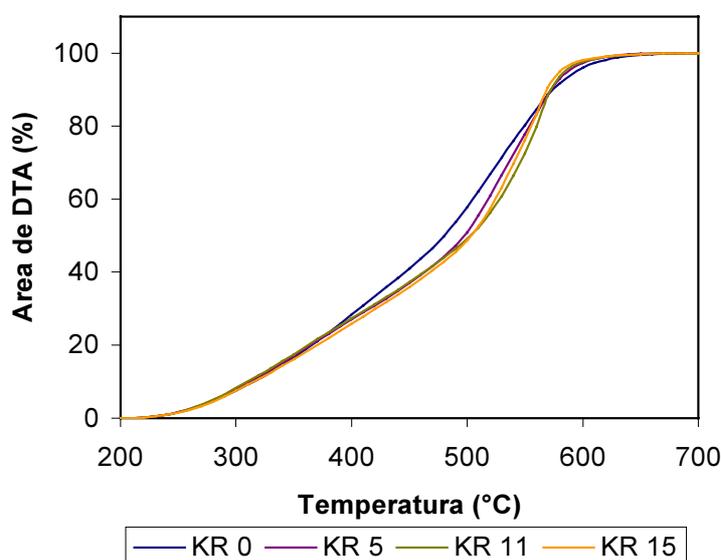


Figura 4.8. Evolución del porcentaje del área del DTA frente a la temperatura según los días de tratamiento de estabilización para los lodos KR.

En el caso del DTA de los lodos RO, que aparece en la figura 4.9, los lodos sin estabilizar presentan un desprendimiento de energía relativamente importante a 350°C y otro posterior a 570°C. La señal DTA correspondiente a los lodos sin estabilizar, como ocurría para los lodos AS y KR, se mantiene por encima del resto hasta cierta temperatura. Para la combustión de los lodos RO esta temperatura es de 550°C, más elevada que en los casos anteriores. El proceso de estabilización en el caso de RO se puede haber visto retrasado ligeramente comparando con el caso de los lodos AS y KR debido a los problemas de sobrecarga de esta depuradora, que dan lugar a que los lodos tengan una DBO especialmente alta y a que, durante su aireación tenga lugar una menor disminución de SSV. En cualquier caso, el comportamiento del % del área del pico de energía DTA frente a la temperatura correspondiente a RO es similar a los otros dos tipos de lodos, como se puede observar en la figura 4.10.

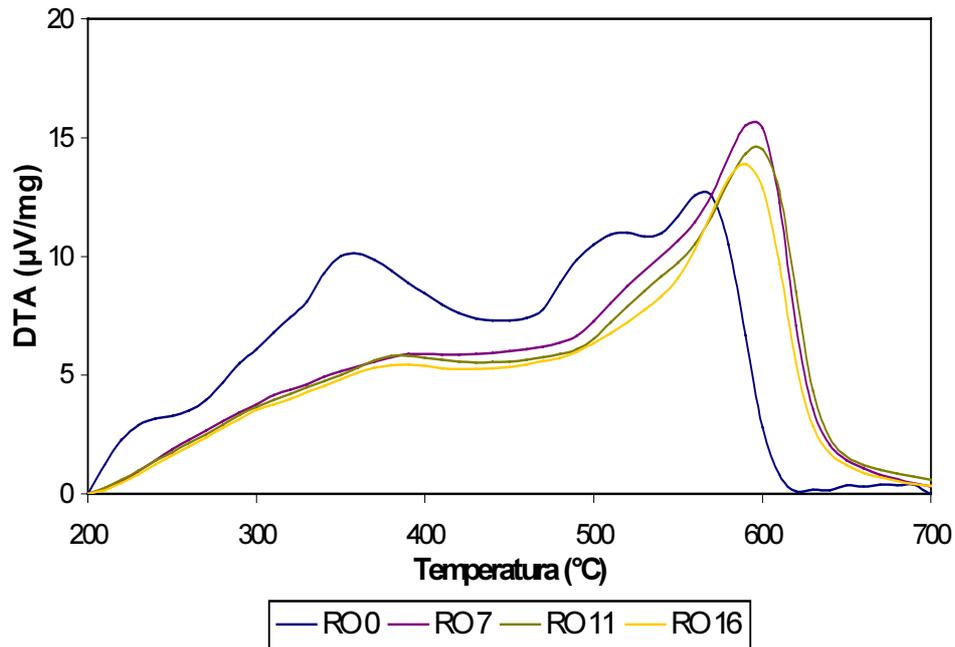


Figura 4.9. Evolución de la señal DTA en atmósfera oxidante según los días de tratamiento de estabilización para los lodos RO.

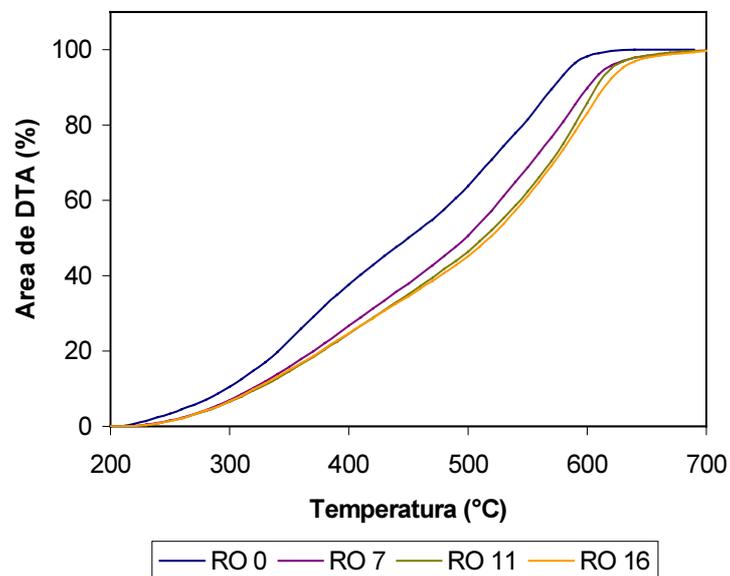


Figura 4.10. Evolución del porcentaje del área del DTA frente a la temperatura según los días de tratamiento de estabilización para los lodos RO.

Teniendo en cuenta la evolución del porcentaje de energía liberada frente a la temperatura durante la combustión de lodos conforme avanza el tratamiento recibido por ellos, se ha estudiado la posibilidad de establecer un valor porcentual por encima del cual el grado de estabilidad pudiera considerarse adecuado. Como criterio de estabilidad se ha

tomado la reducción de SSV que marca la normativa EPA en cuanto a la atracción de vectores (US EPA, 1993). Según esta normativa, cuando el porcentaje de SSV ha disminuido al menos en un 38%, se da por suficiente el nivel de estabilidad alcanzado. Para los tres lodos estudiados se puede ver en la representación del porcentaje del área del pico DTA que, según avanza la estabilización, va disminuyendo el porcentaje de energía desprendido a bajas temperaturas. De manera que, siguiendo esta tendencia, cuando las muestras estabilizadas cumplen la reducción de SSV el porcentaje del área del DTA a una temperatura de 500°C es menor del 50% en los tres casos estudiados.

La evolución de los perfiles DTG y DTA a lo largo del proceso de estabilización para las muestras correspondientes a los ensayos con diferentes concentraciones de oxígeno disuelto tienen una evolución similar a los anteriores, si bien varía la duración del tratamiento necesaria para conseguir los mismos resultados. Como cabría esperar, a mayores concentraciones de oxígeno, mayor es la actividad de los microorganismos, los cambios son más rápidos y los fangos entran antes en la fase de digestión.

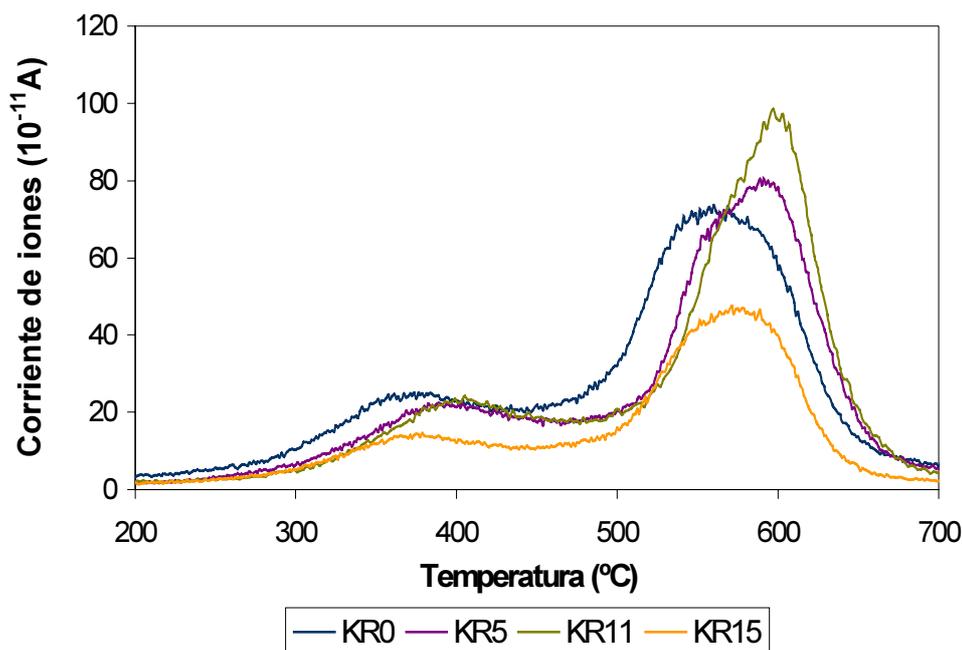


Figura 4.11. Evolución del espectro de emisión de  $CO_2$  correspondiente a los perfiles termogravimétricos realizados para los lodos KR en atmósfera oxidante.

Los espectros de masas, obtenidos de manera simultánea a los perfiles termogravimétricos en atmósfera oxidante, han confirmado un proceso de combustión completa a partir de temperaturas en torno a 500°C. La emisión de gases por parte de los tres tipos de lodos ha seguido el mismo patrón, acorde con sus respectivos perfiles DTA y DTG. En la figura 4.11 se muestra la evolución del  $CO_2$  emitido durante la combustión de las

muestras correspondientes a la estabilización de los lodos KR. Tiene lugar un gran paralelismo entre estos espectros y los perfiles DTA correspondientes. La velocidad de pérdida de masa (DTG) sigue una tendencia ligeramente diferente puesto que a temperaturas bajas, inferiores a los 500°C, se observa una velocidad de pérdida de masa alta que no se corresponde con un desprendimiento de energía equiparable ni con la cantidad de CO<sub>2</sub> emitido. Esto confirma que no tiene lugar una combustión completa a esas temperaturas, a las que se produce un desprendimiento no energético de materias volátiles.

#### 4.3.2 RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO EN ATMÓSFERA INERTE

En el caso de las pirólisis es de destacar la evolución de la señal DTA conforme avanza el tratamiento de estabilización. De manera que, al igual que ocurría durante la combustión de las muestras, la progresiva digestión del lodo se podría relacionar con una disminución del desprendimiento de energía a baja temperatura (entre 200 y 400°C). Por otro lado, donde se observa una diferencia más clara es en el proceso de enfriamiento pues, para los tres lodos estudiados, a unos 700°C aparece un desprendimiento de energía que aumenta según va progresando el grado de estabilidad.

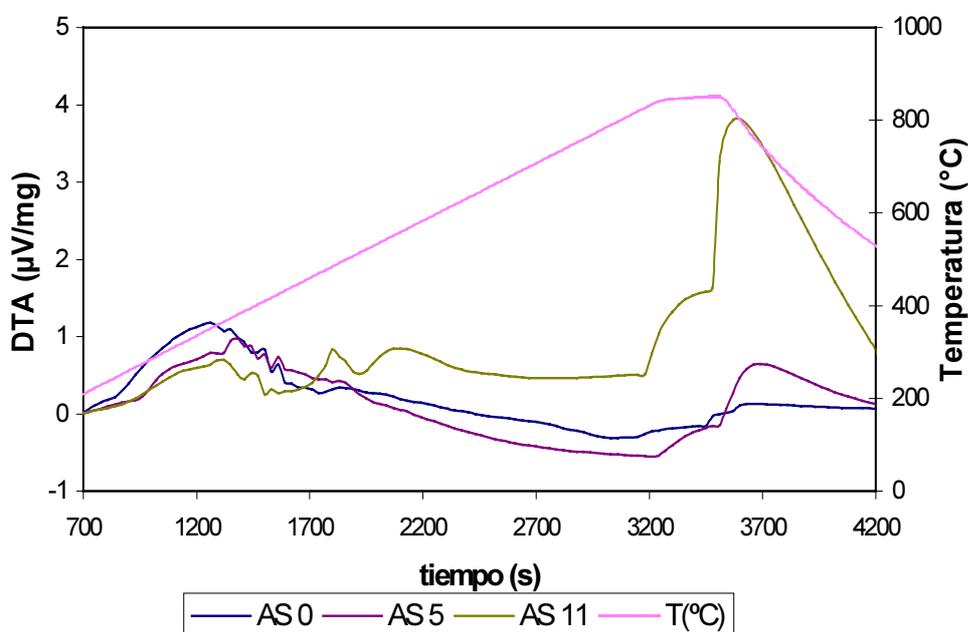


Figura 4.12. Evolución de la señal DTA correspondiente a la pirólisis de lodos AS según los días de tratamiento de estabilización

En la figura 4.12 se puede observar la evolución de este pico exotérmico para el caso de la estabilización de los lodos AS. El desprendimiento de energía, según se ha podido comprobar mediante la señal DTA, no se corresponde con ninguna modificación de masa, según se ha mostrado en las curvas, lo que hace suponer que se está produciendo un reordenamiento de la materia sólida. Esta materia sólida, al estar el lodo más estabilizado, estará más mineralizada y de ahí el aumento de su exotermicidad. En los DTG de estas muestras se confirman las suposiciones anteriormente aludidas

#### 4.4 CONCLUSIONES

Debido al proceso de mineralización que tiene lugar durante el tratamiento de estabilización se produce un aumento en el residuo de la combustión del lodo en la medida en que este es más estable.

El perfil DTG realizado en atmósfera oxidante correspondiente a los lodos sin estabilizar puede mostrar uno o dos picos de pérdidas de masa. Ahora bien, conforme avanza la estabilización hay una clara tendencia hacia una menor pérdida de masa relativa a bajas temperaturas para aumentar la importancia de la misma a temperaturas crecientes. La aireación supone una intensificación de la actividad metabólica de los microorganismos que para satisfacer sus necesidades energéticas consumirán en principio la materia más fácilmente degradable. Cuando la estabilización está ya avanzada, incluso la materia combustible más resistente ha sido ya consumida, por lo que la pérdida de masa comienza también a disminuir a altas temperaturas (500-600°C).

En cuanto al DTA puede también servir de guía para conocer el grado de estabilización de los biosólidos, siendo fácil observar que, en atmósfera oxidante, para los lodos estabilizados el calor desprendido es cada vez menor a baja temperatura y a temperaturas superiores a los 450°C muestran un pico cada vez más exotérmico según aumenta la estabilidad. Cabe resaltar que no se da un paralelismo entre los perfiles DTG y DTA ya que las pérdidas de masa que se producen a temperaturas entre 200 y 400°C van asociadas a una desvolatilización y combustión en los que no se desprende apenas energía. Los datos de espectrometría de masas muestran una emisión de CO<sub>2</sub> que sigue un perfil similar al DTA, lo que ratifica que cuanto mayor es la estabilidad menor es la combustión a bajas temperaturas. Se confirma así que cuanto mayor es la estabilidad menor es el desprendimiento de volátiles. Por otro lado parece que el desprendimiento de energía

conforme avanza la estabilidad se desplaza hacia temperaturas crecientes, asociado esto a la combustión de una fracción orgánica cada vez más difícil de oxidar.

En el caso de la señal DTA, representando el % de energía desprendida frente a la temperatura, se obtiene un gráfico que permite seguir el desarrollo de la estabilización. A partir de este gráfico y para cada tipo de lodo se puede fijar un valor en el % para el cual se pueda considerar como suficiente el grado de estabilidad alcanzado. Según esto y comprobando la disminución de SSV establecida por la EPA (US EPA, 1992; Part. 503) se ha encontrado, para los lodos estudiados, que, cuando estos alcanzan una estabilidad aceptable según esta normativa, el porcentaje del área del DTA a 500°C es inferior al 50%, pudiendo tomarse este valor como parámetro de estabilidad. En cualquier caso habría que comprobar para cada lodo específico la validez de este parámetro.

En cuanto a las pirólisis a temperatura programada llevadas a cabo sobre las muestras de lodos, el perfil DTA correspondiente muestra, durante el enfriamiento en atmósfera inerte, una mayor energía asociada a la reorganización de la materia mineral cuanto mayor es la estabilidad del lodo.

#### 4.5 BIBLIOGRAFÍA

**Balmer, P. & Kaffehr, B. (1981).** Differential Thermal Analysis for the Characterization of the Stability of Sludge. *Characterization, treatment and Use of Sewage Sludge*. P. L'Hermitte and H.Ott Editors, 44-54. D.Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland.

**Chen, Y. & Imbar, Y. (1993).** Chemical and spectroscopical analyses of organic matter transformations during composting in relation to compost maturity. *Science and Engineering of Composting*. H.A.J. Hoitink and H.M. Keener Editors, 551-600. Renaissance Publications, Worthington, Ohio.

**DeNobili, M.; Cereignani, G.; Leita, L. & Sequi, P. (1986).** Evaluation of organic matter stabilization in sewage sludge. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 17, p 1109-1119.

**Donovan, J.F. (1992).** Developments in wastewater sludge management practices in the United States. *Paper presented at the New Developments in Wastewater Policy, Management and Technology Conference*, Sydney, Australia, May 18, 1992.

**Farrell, J.B. (1994).** Recent developments in sludge digestion in the United States and a view of the future. *Sewage Sludge Stabilization and Disinfection*. Bruce, A. (Ed.) , 317-329. Ellis Horwood Series in Water and Wastewater Technology.

**García, C.; Hernández, T.; Costa, F. & Polo, A. (1991).** Humic substances in composted sewage sludge. *Waste Management and Research*, 9, (3) 189-194.

**Guidi, G. & Hall, J.E. (1983).** Effects of sewage sludge on the physical and chemical properties of soils. *Processing and Use of Sewage Sludge. Proceedings. Third International Symposium*, Brighton.

**Hartenstein, R. (1981).** Sludge decomposition and stabilization. *Science* 212, p 743.

**Hernández, T.; Moreno, J. & Costa, F. (1988).** Characterization of sewage sludge humic substances. *Biological wastes* vol. 26, p 167-174.

**Higgins, A. J.; Kapplovsky, A. J.; & Hunter, J.V.(1982).** Organic composition of aerobic, anaerobic and compost stabilized sludges. *Water Pollution Control Federation*, vol. 54, p 466-473.

**Inbar, Y. & García, V., (1990).** Composting of domestic refuse and sewage sludge, II. Evolution of carbon and some humification indexes. *Resources Conservation & Recycling*, vol. 6, p 243.

**Jeris, J.S.; Ciarcia, D.; Chen, E. & Mena, K. (1985).** Determining the stability of treated municipal sludges. *EPA 600/2-85-001*.

**Jiménez , E.I. & García, V.P. (1993).** Composting of domestic refuse and sewage sludge I. Evolution of temperature, pH, C/N Ratio and CEC. *Resources Conservation and Recycling*, vol. 6, p 46-68.

**Krishnamoorthy, R. & Loehr, R. C. (1988).** Sludge stabilization parameters. *Proceedings 1988 Joint Canadian Society Civil Engineering, American Society Civil Engineering National Conference on Environmental Engineering*, Liptak Editors, p 560-566.

**Kuchenrither, R.D. & Benefield, L.D.(1983).** Mortality patterns of indicator organisms during digestion. *Water Pollution Control Federation*, vol. 55, p 76-80.

**Otero, M.; Aller, F; Cara, J.; García A. & Morán, A (1999).** The use of burning profiles as indicators of the behaviour of sewage sludge during combustion. Paper presented

at the *Specialised Conference on Disposal and Utilisation of Sewage Sludge: Treatment Methods and Application Modalities*. October, 1999. Athens.

**Pipes, W. O. (1960).** Sludge digestion by sulfate reducing bacteria. *Proceedings of the 15<sup>th</sup> Industrial Waste Conference*, Purdue University, 308-319.

**Reyes, W. L. & Kruse, C. W. (1962).** Aerobic digestion of night soil. *J. Sanitary Engineering Division American Society of Civil Engineering* 88, No. SA6 15-29.

**Riffaldi, R. (1982).** Humic substances in sewage sludge. *Environmental Pollution (Series b)* vol. 3, p 139-146.

**Roletto, E.; Barberis, R.; Consiglio, M. & Jodice, R. (1985).** Chemical parameters for evaluating compost maturity. *BioCycle*, vol. 26, n°2, p 46-47.

**Surampalli, R. Y.; Banerji, S. K. & Chen, J. C. (1993).** Microbiological stabilization of sludge by aerobic digestion and storage. *Journal of Environmental Engineering*, vol. 119, n°3, p 493-505.

**Switzenbaum, M. S.; Lynne H. M.; Epstein, E.; Pincince, A. B. & Donovan, J.F. (1997-a).** Defining Biosolids Stability: A basis for public and regulatory acceptance. Project 94-Rem-1. *Water Environment Research Foundation*.

**Switzenbaum, M. S.; Lynne H. M.; Epstein, E.; Pincince, A. B. & Donovan, J. F. (1997-b).** Defining Biosolids Stability. *Journal of Total Environmental Engineering*. December, 1997, p 1178-1184.

**Tchobanoglous, G. & Burton, F. L. (1995).** *Ingeniería Sanitaria Tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales*. METCALF & EDDY, INC. McGraw-Hill/INTERAMERICANA DE ESPAÑA, S. A.

**US EPA (1992).** *Control of pathogen and vector attraction in sewage sludge*. EPA/625/R-92/013, Office of Research and Development, Washington DC.

**US EPA (1993).** *Standards for the use or disposal of sewage sludge*. 40 CFR Part 503, 58 FR 9248 to 9494, February 19, 1993.

**Vesilind, P. A. (1979).** *Treatment and disposal of Wastewater Sludges*. Ann Arbor Science.



**5 . PRODUCCIÓN DE ADSORBENTES A  
PARTIR DE LODOS DE DEPURADORA:  
PRUEBAS PRELIMINARES**



## 5.1 INTRODUCCIÓN

El término de carbón activo incluye un amplio rango de materiales amorfos de matriz carbonosa preparados para mostrar una elevada porosidad y una gran área superficial. Se obtienen a partir de la descomposición térmica de sustancias con alto contenido en carbono y finalmente pueden presentarse en forma granular o en polvo. En cualquier caso los carbones activos son adsorbentes únicos y versátiles y su uso está muy extendido en la depuración, decoloración, desodorización, declorinización y desintoxicación de las aguas potables; la recuperación de disolventes y la purificación del aire en espacios cerrados y habitados; en una gran variedad de aplicaciones en fase gaseosa; etc.

La adsorción se define como el enriquecimiento de uno o más componentes en una capa interfacial (Sing, *et al*, 1985). En fase líquida supone la concentración de un soluto en la superficie del carbón activo cuando este se encuentra en contacto con la solución. Una capa de moléculas de soluto se acumula en la superficie del adsorbente debido al desequilibrio de las fuerzas superficiales. Aunque también pueden ocurrir uniones de tipo químico, la retención de las moléculas adsorbidas en la superficie del carbón es, en la mayoría de los casos, por fuerzas de dispersión (Rodríguez & Molina, 1998). En el interior del carbón activo las moléculas están sometidas a fuerzas equilibradas pues están rodeadas de moléculas similares, sin embargo en la superficie están sometidas a fuerzas no equilibradas. Estas fuerzas residuales han de ser lo suficientemente fuertes para atrapar moléculas de un soluto que se halle en contacto con el sólido. Este fenómeno se denomina adsorción física o de Van der Waals. La capacidad de adsorción es función de la superficie total del adsorbente, cuanto mayor sea esta, mayor será la cantidad de fuerzas residuales no equilibradas para la adsorción (Ramalho, 1991).

Las propiedades adsorbentes de los carbones activados se pueden atribuir a su amplia superficie interna, una alta reactividad superficial, una desarrollada porosidad y un tamaño de poro favorable que permita en cada caso la accesibilidad a la superficie interna, aumentando la tasa de adsorción y su fuerza mecánica. La mayor parte de la superficie está asociada a los microporos, que según la definición IUPAC (Everett, 1972) tienen diámetros efectivos menores de 2 nm y a los mesoporos, con diámetros entre 2 y 50 nm. Los macroporos tienen diámetros mayores de 50 nm y aunque su contribución al área superficial no es muy alta es importante su función de pasadizo para el adsorbato hacia el interior de los meso y microporos.

La alta superficie interna de los carbones activos es resultado del proceso de activación previo a la carbonización, que dará lugar a la oxidación de ciertas regiones preferenciales del carbonizado ocurriendo la formación de oquedades que dan lugar al desarrollo de la porosidad.

La fabricación de carbones activos implica dos pasos principales: la carbonización del material en ausencia de oxígeno y la activación del producto. Las propiedades del producto final serán diferentes en función de la materia prima, el agente activante, el modo de activación y de las condiciones de carbonización, como son la velocidad de calentamiento o la temperatura final. Los factores anteriores pueden afectar tanto al volumen final de poros, como al área superficial total y al diámetro medio de poro. Mediante la descomposición pirolítica, la mayor parte de los elementos no carbonosos del material de partida, tales como el oxígeno y el hidrógeno, son eliminados como productos volátiles gaseosos. Los átomos de carbono residuales se agrupan a sí mismos en forma de láminas o anillos aromáticos condensados resultando una cierta estructura planar. La disposición de estas láminas aromáticas es irregular de manera que quedan intersticios libres entre ellas. Estos intersticios son los que van a dar lugar a los poros que hacen de los carbones activos excelentes adsorbentes.

La clasificación de los carbones activos es difícil de realizar en base a su comportamiento, características superficiales y propiedades. Es frecuente clasificarlos en función de su tamaño de partícula y a veces también de la forma. Los carbones activos en polvo son aquellos que tienen una granulometría muy fina, con diámetros de partícula menores de 100  $\mu\text{m}$ , por lo que tienen una gran superficie externa y muy poca distancia difusional. Los carbones activos granulados tienen diámetros de partícula por encima de 100  $\mu\text{m}$  por lo que su superficie externa es menor y la difusión pasa a ser un factor importante en los procesos de adsorción, de ahí que se empleen con más frecuencia para la adsorción de gases, que tienen menos problemas difusionales. La velocidad de adsorción para carbones activados de características similares es mayor para los carbones activos en polvo que para los granulados, debido a que los problemas de transferencia de masa son menores.

La fabricación de un carbón activo, cualquiera que sea el material de partida, pasa por una primera etapa de molienda y tamizado, que permite dar al material original un tamaño apropiado para su manejo en las operaciones posteriores. Sigue la carbonización, durante la cual el material se calienta durante un tiempo determinado y hasta una cierta temperatura que permita el desprendimiento de volátiles y la formación de una matriz carbonosa con una estructura porosa desordenada y rudimentaria. Esta estructura se desarrolla posteriormente en la etapa de activación. La activación favorece la formación de una gran cantidad de poros

distribuidos de manera aleatoria, lo que supone un gran área superficial. El simple carbonizado daría lugar a productos con menor capacidad de adsorción puesto que la estructura porosa no alcanzaría tan alto grado de desarrollo (Bansal *et al.*, 1988). El objetivo de la activación es pues aumentar el volumen y el tamaño de los poros que se forman durante la pirólisis así como dar lugar a la aparición extra de nuevos poros. La activación física implica la gasificación del carbonizado mediante la oxidación con vapor de agua o CO<sub>2</sub> a temperaturas entre 850-1100°C, por lo que, pirólisis y activación se llevan a cabo en dos etapas diferentes. En el caso de la activación química, previamente al carbonizado, el material de partida se impregna con una disolución concentrada del agente activante generalmente mediante mezcla y amasado; a continuación se procede a la pirólisis del material a temperatura entre 400 y 700°C en ausencia de aire. Posteriormente, el producto pirolizado, una vez frío, se lava para eliminar los restos del agente activante que, en principio, se pueden reciclar. Los agentes activantes más utilizados son el ácido sulfúrico, el cloruro de cinc o el ácido ortofosfórico, pero en general se trata de agentes deshidratantes que afectan a la descomposición pirolítica produciendo reacciones de hidrólisis ácida. De esta forma se promueve la despolimerización y se favorece la formación de un producto más rico en carbono, ya que, debido a su carácter deshidratante, el agente activante facilita la pérdida de hidrógeno y oxígeno (Rodríguez & Molina, 1997). Las temperaturas de carbonizado que se precisan son menores que en el caso de la activación física, por lo que el desarrollo de la estructura porosa es mejor. La distribución del tamaño de poro se ve afectada por el grado de impregnación y, generalizando, cuanto mayor sea, mayor será el diámetro medio de poro.

Los carbones activados químicamente tienen alta capacidad de adsorción y suelen emplearse en la adsorción de moléculas de tamaño grande, como sería el caso de la decoloración de aguas. Los poros son diferentes según la activación haya sido física o química. En lo que a la activación química se refiere, el problema más frecuente se debe a los poros con cuello de botella, mientras que en la física son los poros con forma cónica. La causa de los cuellos de botella se encuentra en el proceso de carbonizado de los materiales impregnados, pues a temperaturas en torno a los 500°C se encuentran en estado plástico y los gases que se desprenden escapan de esa materia plástica a través de pequeños pasadizos que pueden dar lugar a los cuellos de botella.

La posibilidad de obtener un carbón activo de cierta calidad depende en gran medida de la materia que se utilice en el proceso de fabricación de adsorbentes. En principio cualquier material con un alto contenido en carbono y bajo contenido mineral puede ser utilizado en la producción de carbones activados. En los primeros procesos de fabricación de carbones activos se utilizaron materiales como madera, serrín, o incluso huesos de fruta y cortezas, pero

actualmente se ha impuesto el uso de carbón natural. Los siguientes criterios han de ser considerados a la hora de elegir la materia prima:

1. Alto contenido en carbono y bajo contenido mineral.
2. Volumen y coste del material.
3. Vida de almacenamiento del material.
4. Facilidad de manejo del material.

A continuación, en la tabla 5.1 figuran algunos de los materiales que con más frecuencia se utilizan como materia prima en el proceso de fabricación de adsorbentes. Se muestran también las características composicionales de estos materiales, en cuanto a su contenido en carbono, cenizas y volátiles, que se encuentran entre los criterios de elección de materias primas para la fabricación de carbones activos.

*Tabla 5.1. Características composicionales de materiales comúnmente empleados en la producción de carbones activos referidas a masa seca (Bansal et al., 1988).*

Material	C (%)	volátiles (%)	cenizas (%)
Madera	40-45	55-60	0,3-1,1
Lignina	35-40	58-60	-
Cáscaras y cortezas	40-45	55-60	-
Lignito	55-70	25-40	5-6
Carbón	65-95	20-30	2-12
coque de petróleo	70-85	15-20	0,5-0,7

Los carbones activos son ampliamente utilizados para separación de mezclas y purificación tanto de gases como de líquidos debido a su capacidad de adsorción (Kruk, 1999). Sus características los han llevado a su aplicación al tratamiento de aguas e incluso en sistemas de control de olores en plantas depuradoras, donde constituyen una técnica muy segura y de fácil control, que, sin embargo presenta el inconveniente de su alto coste (Jeyaseelan & Lu, 1996). Para reducir la importancia de este inconveniente se ha intentado rebajar costes tanto en el proceso de fabricación como en la elección de la materia prima. En este sentido hay numerosos ejemplos en la literatura acerca de la obtención de carbones activos o adsorbentes a partir de residuos agrícolas o forestales (Daifullah, 1998; Morais *et al.*, 1999; Martín *et al.*, 1987) así como a partir de otros materiales residuales de naturaleza carbonosa.

Los lodos de depuración se encuentran entre estos materiales residuales con alto contenido en carbono. En el caso de los lodos, además de dar salida a un residuo, su transformación en carbón activo y su aplicación como adsorbente podría ser de utilidad en el tratamiento de aguas, incluso en la propia depuradora en la que se han generado. Por otra parte, los fangos y su tratamiento suponen un porcentaje muy importante de los costes de explotación de las estaciones depuradoras de aguas residuales (Isaacs *et al.*, 1995), lo que aumenta el interés de cualquier alternativa de gestión ya que, actualmente, una gran parte de los lodos que se producen no se está valorizando.

En la línea de los carbones activos, se han llevado a cabo estudios acerca de la preparación de adsorbentes a partir de lodos y sus posibles aplicaciones en la adsorción de gases (Jeyaseelan & Lu, 1996; Lu, 1996; Walhof & Khalili, 1998) y también de metales y colorantes (Martín *et al.*, 1997; Martín *et al.*, 1999). Existen asimismo trabajos acerca de la obtención de adsorbentes a partir de combinaciones o mezclas de diversos materiales incluyendo entre ellos los lodos de depuración (Davis *et al.*, 1981; Jeyaseelan, 1997). En general, la preparación de los lodos para la fabricación de adsorbentes supone una activación química por impregnación con el agente activante y la posterior carbonización en atmósfera inerte, aunque también se ha estudiado la posibilidad de llevar a cabo únicamente un carbonizado (Davis *et al.*, 1981; Lu *et al.*, 1995; Raveedran *et al.*, 1998). Esta pirólisis, además de proporcionar un residuo que puede ser utilizado como adsorbente es una forma de reducir los volúmenes de fangos, cuya aplicación al terreno, la opción de gestión más ecológica, no siempre es factible (Lu *et al.*, 1995).

## 5.2 MATERIAL Y MÉTODOS

Se han realizado una serie de ensayos preliminares con el fin de obtener materiales con capacidad adsorbente utilizando lodos procedentes de una estación depuradora de aguas residuales urbanas. Estos lodos tienen un tratamiento de estabilización mediante una digestión aerobia de los fangos, seguido de la etapa de deshidratación, que se realiza en eras de secado.

Las características anteriormente mostradas para el caso de los materiales más comúnmente empleados en la fabricación de adsorbentes se muestran ahora para los lodos empleados en esta experiencia en la tabla 5.2.

Para el análisis de materias volátiles y cenizas se ha utilizado un horno de mufla, modelo TERMOLYNE-48000, con control automático de temperatura. Se han seguido las

correspondientes normas (UNE 32-001-81, UNE 32-019-84, UNE 32-004-84). El análisis elemental del contenido en carbono se ha realizado mediante un equipo CHN-600, de la marca LECO.

*Tabla 5.2. Características composicionales de los lodos empleados en las pruebas de fabricación de adsorbentes referidas a masa seca.*

Material	C (%)	Volátiles (%)	Cenizas (%)
lodos	30,14	50,78	43,26

Utilizando estos lodos como materia prima y, tratando de producir materiales con propiedades adsorbentes se han seguido los pasos que aparecen en la figura 5.1. A pesar de que los lodos de depuradora constituyen un material diferente al habitual en procesos de fabricación de adsorbentes, no es diferente el esquema metodológico que se ha utilizado. Se dispone una gran cantidad de información acerca de la fabricación de carbones activos, sin embargo la investigación acerca de la posibilidad de utilizar lodos como materia prima es muy reciente y es difícil encontrar en la literatura descripciones completas del proceso. Ante el vacío existente al respecto, parte del protocolo seguido corresponde a pautas comúnmente empleadas en la fabricación de carbones activos, pues, llevar a ensayo todas las variables que pueden afectar al producto final excedería las posibilidades de este trabajo.

El diagrama de flujo que se presenta en la figura 5.1 se ha diseñado de manera que los productos que se obtengan según los diferentes tratamientos, sirvan de prueba para poder luego optimizar el proceso de obtención de adsorbentes. Este es el esquema que se va a desarrollar para tratar de obtener materiales adsorbentes a partir de lodos de depuradora. A continuación se va a describir el proceso seguido en cada una de las etapas indicadas dicho esquema.

### 5.2.1 SECADO

A pesar de que los lodos pasan por un tratamiento de deshidratación en las depuradoras de las que proceden su contenido en humedad es aún alto, por lo que es preciso llevar a cabo un pretratamiento de secado.

Los lodos empleados en el proceso tenían, tras recogerlos de la depuradora, un 52,7% de humedad, presentado un aspecto pastoso. El secado se ha llevado a cabo en estufa de aire forzado a unos 105°C hasta pesada constante. Esta etapa es importante puesto que el exceso

de humedad puede afectar negativamente a la formación de microporos durante la pirólisis (Jeyaseelan, 1997).

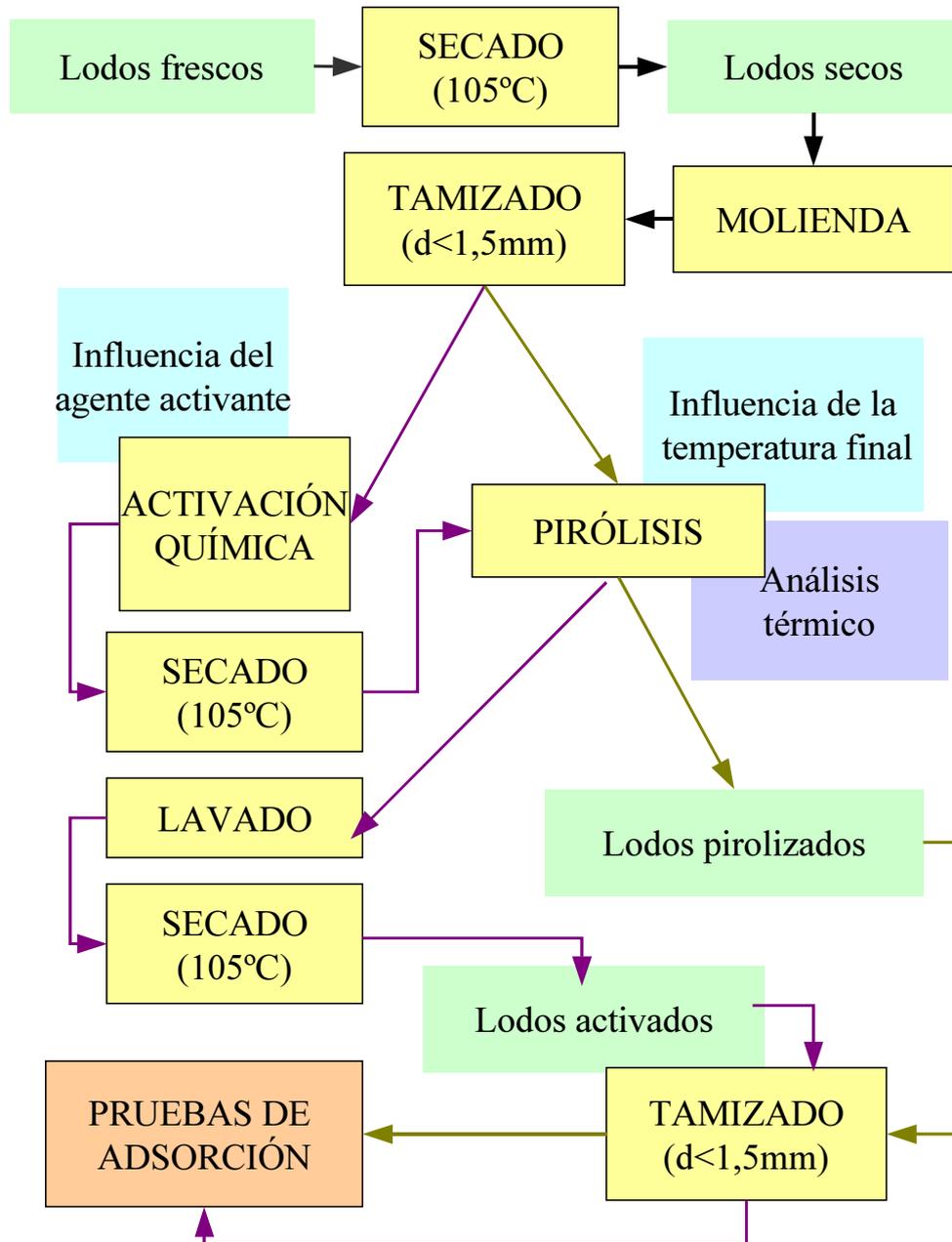


Figura 5.1. Diagrama de flujo seguido para la producción de materiales adsorbentes a partir de lodos de depuración.

### 5.2.2 MOLIENDA

Tras el secado, los lodos se presentan como aglomerados o volúmenes de forma y tamaño irregular, por lo que se ha procedido a su molienda. Para ello los lodos se han pasado a través de un molino de mandíbula.

### 5.2.3 TAMIZADO

Con el objetivo de sistematizar los ensayos, se ha tratado de trabajar con un tamaño uniforme de partícula. Los lodos molidos han sido tamizados recogiendo la fracción de diámetro menor de 1,5 mm, por resultar esta fracción comparativa con estudios de adsorción descritos por otros autores (Lu *et al.*, 1995; Tsai, *et al.*, 1998).

### 5.2.4 ACTIVACIÓN

La activación de los lodos tamizados se ha llevado a cabo por impregnación con el agente activante durante 48 horas. Se han realizado pruebas de activación con tres agentes químicos: cloruro de cinc, pues se trata de un agente muy utilizado, especialmente en ensayos de laboratorio (Bevia *et al.*, 1984; Culturla *et al.*, 1991; Jeyaseelan *et al.*, 1996), ácido sulfúrico, dado lo extendido de su utilización en procesos de activación industriales (Jankowska *et al.*, 1991) y ácido fosfórico, que, aunque menos que los anteriores, también es frecuente su uso (Bansal *et al.*, 1988; Toles *et al.*, 1998). La cantidad de agente activante utilizada se ha marcado en una relación de 1:1 en peso, por ser esta una proporción repetida en experiencias de fabricación de carbones activados tanto para el cloruro de cinc (Walhof, 1998; Ahmadpour *et al.*, 1998), como para el ácido sulfúrico (Martín *et al.*, 1999) y al ácido fosfórico (Toles *et al.*, 1998).

Para evitar el posible efecto negativo de un exceso de humedad, tras la activación y antes de la pirólisis se ha llevado a cabo una nueva etapa de secado. Las muestras impregnadas han permanecido en estufa de aire forzado a 80°C hasta pesada constante.

### 5.2.5 PIRÓLISIS

Se ha realizado, por un lado, la pirólisis de los lodos secos y tamizados y, por otro lado, la pirólisis de los lodos tras su activación química. Tras la etapa de pirólisis se cuenta, por tanto, con dos tipos de materiales, aquellos que han sido simplemente pirolizados y

aquellos que han sido activados y pirolizados, dentro de los cuales cabría considerar los tres tipos de agentes activantes antes indicados.

La pirólisis se ha llevado a cabo en mufla, en el interior de una cápsula de porcelana cerrada y con aporte de nitrógeno. El volumen de nitrógeno suministrado ha sido de  $120 \text{ cm}^3/\text{minuto}$  y se ha regulado mediante un rotámetro.

En cuanto a la velocidad de calentamiento, parece ser que, velocidades entre  $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$  y  $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$  no afectan significativamente al desarrollo de la porosidad (Siemminewska, *et al.*, 1998). Dentro de ese rango, la velocidad de calentamiento se fijó en  $15^\circ\text{C}/\text{minuto}$ , por analogía con trabajos realizados sobre la fabricación de carbones activos (Lu, & Do, 1991), aunque ligeramente inferior a la de  $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$  empleada para los lodos por Jeyaseelan *et al.* (1996).

La temperatura final de pirólisis se ha decidido sobre la base de los termogramas correspondientes al calentamiento de las muestras en atmósfera de nitrógeno y a una velocidad igual a la fijada anteriormente para la pirólisis de los lodos ( $15^\circ\text{C}/\text{minuto}$ ). Estos perfiles termogravimétricos reflejan la pérdida de peso que tiene lugar según aumenta la temperatura. La pérdida de peso se debe básicamente al secado y a la desvolatilización bajo calentamiento en atmósfera inerte (Lu *et al.*, 1995).

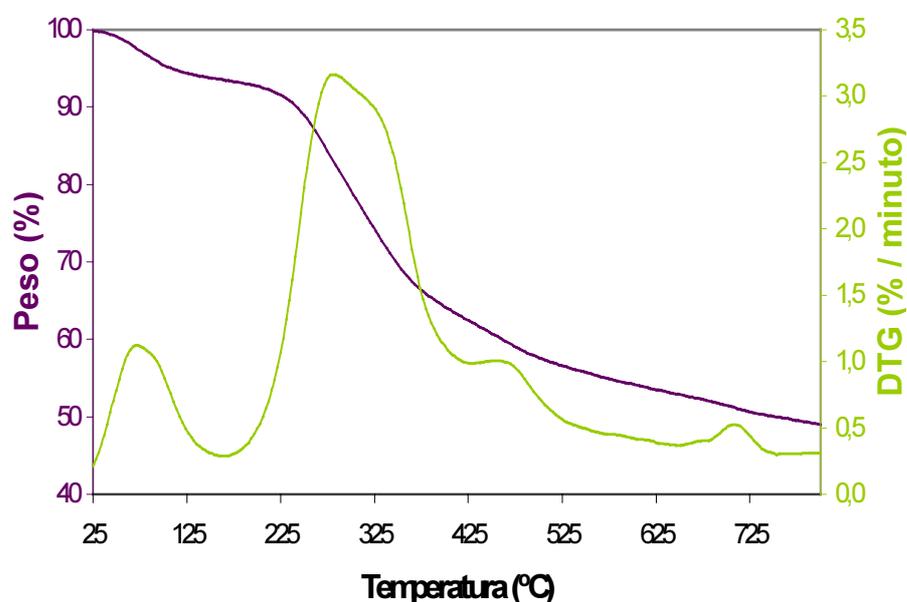


Figura 5.2. Velocidad de pérdida de peso de los lodos en atmósfera inerte y sometidos a una rampa de calentamiento de  $15^\circ\text{C}/\text{minuto}$ .

En cada caso se han realizado dos formas de pirólisis, una cubriendo únicamente la primera y más intensa pérdida de volátiles (hasta 450°C) y otra que permitiera la completa desvolatilización (hasta 780°C). Cubrir ambas etapas de desvolatilización supone, aparte de un mayor gasto energético, un menor rendimiento del proceso puesto que las pérdidas de material son mayores. En este caso, las pérdidas extra son del orden de un 10% mayores cuando se sube la temperatura final de 450 a 780°C. Por otro lado, las temperaturas habituales en procesos de carbonizado están por debajo de los 800°C cuando la activación es física siendo frecuentemente más bajas en el caso de activación química (Bansal *et al.*, 1988). En el caso de los lodos previamente activados, las temperaturas finales de pirólisis no hubieron de ser modificadas respecto a las correspondientes a los lodos secos, pues se comprobó que la pérdida de peso seguía el mismo perfil que para los lodos secos (Figura 5.2) en las pirólisis a temperatura programada realizadas en termobalanza.

El tiempo de residencia durante el cual se mantuvieron las muestras en mufla una vez alcanzada la correspondiente temperatura final fue de media hora. Se tomó este tiempo de residencia pues tiempos entre 0,5 y 3,0 horas en experiencias realizadas con lodos no han proporcionado diferencias significativas en cuanto a pérdida de peso (Lu *et al.*, 1995). Si bien, en general, se acepta un mayor desarrollo del área BET conforme aumenta el tiempo de residencia, este aumento tiene el inconveniente, aparte del mayor consumo energético, la posibilidad de que se produzca el sellado de los mesoporos (Lu *et al.*, 1995).

### 5.2.6 LAVADO Y POSTRATAMIENTO

En el caso de los lodos activados, una vez pirolizados, se realizó sobre ellos un lavado con agua destilada y HCl (10% en peso), para eliminar el agente activante residual (Walhof & Khalili 1998; Martín *et al.*, 1999). A continuación se secaron estos lodos en estufa de aire forzado a 105°C hasta pesada constante. Dado que los materiales resultantes no conservan la granulometría original, se ha llevado a cabo una nueva molienda y tamizado, recogiendo la fracción menor de 1,5 mm de diámetro de partícula para la realización posterior de los ensayos de adsorción.

## 5.3 ENSAYOS Y PRUEBAS DE ADSORCIÓN

Una vez desarrolladas las etapas anteriores y tal y como aparece en la figura 5.1 se han llevado a cabo una serie de ensayos y pruebas de adsorción. Estos ensayos se han realizado en fase líquida, puesto que la aplicación de los adsorbentes producidos a partir de lodos se ha

enfocado en este sentido por tratarse de una aplicación de uso muy extendido (Weber & Matijevic, 1968). El objetivo de esta etapa sería, por un lado, evaluar las propiedades adsorbentes de los materiales producidos a través de ensayos de adsorción en fase líquida, y, por otro, poder establecer comparaciones entre los resultados obtenidos en las distintas pruebas.

Aunque se han propuesto diversos modelos para la valoración de la capacidad de adsorción de un carbón activo, entre ellos es frecuente la evaluación de la adsorción de diferentes adsorbatos en solución acuosa (Puri *et al*, 1975). Entre los tests más utilizados se encuentran las pruebas de adsorción de azul de metileno, de fenol, de yodo, la decoloración de melazas y la adsorción de butano (Rodríguez-Reinoso, 1997). La evaluación de la capacidad de adsorción de los materiales producidos se ha realizado utilizando los tres primeros adsorbatos, dado que, en principio, el objetivo final sería utilizar estos materiales en el tratamiento de aguas. Se ha prescindido de las melazas y el butano por constituir ensayos más específicos, diseñados para la industria azucarera y para la adsorción de gases respectivamente. También se han utilizado como adsorbatos hierro y varios compuestos orgánicos, tratando de comprobar la representatividad de estas pruebas.

Los ensayos, salvo en el caso del yodo, para el cual se ha seguido el procedimiento normalizado, se han llevado a cabo de modo discontinuo bajo agitación magnética. Los adsorbentes producidos a partir de los lodos y las correspondientes disoluciones se han puesto en contacto en erlenmeyers de 250 mL cerrados para evitar evaporaciones. A continuación, los erlenmeyers se han llevado a un baño termostático ( $25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ ) sometiéndolos a agitación magnética, durante períodos de adsorción entre 0 y 4 horas. La velocidad de agitación ha sido de 700 r.p.m. en todos los ensayos, siendo lo suficiente intensa para no afectar al proceso de adsorción y al tiempo para alcanzar el equilibrio (Yenkie & Natarajan, 1993). Tras el período de agitación correspondiente se ha centrifugado la disolución a 10000 r.p.m. durante 10 min para separar el sobrenadante y medir la concentración residual del adsorbato.

Si se produce adsorción se observará una disminución de la concentración de adsorbato en disolución. Esta disminución se prolongará en el tiempo hasta que se establezca el equilibrio de adsorción, cuando la concentración de soluto remanente en la solución se haya en equilibrio dinámico con la que hay presente en la superficie del sólido (Ramalho, 1991).

A continuación se describe brevemente el procedimiento empleado para cada uno de los adsorbatos utilizados así como los resultados obtenidos. Estos resultados van a servir para comparar los distintos materiales, considerando finalmente los siguientes tipos:

- lodos pirolizados hasta una temperatura final de 450°C (p450)
- lodos pirolizados hasta una temperatura final de 780°C (p780)
- lodos activados con cloruro de cinc y pirolizados a 450°C ((ZnCl<sub>2</sub>)p450)
- lodos activados con cloruro de cinc y pirolizados a 780°C ((ZnCl<sub>2</sub>)p780)
- lodos activados con ácido sulfúrico y pirolizados a 450°C ((H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)p450)
- lodos activados con ácido sulfúrico y pirolizados a 780°C ((H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)p780)
- lodos activados con ácido ortofosfórico y pirolizados a 450°C ((H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)p450)
- lodos activados con ácido ortofosfórico y pirolizados a 780°C ((H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)p780)

Excepto para el yodo, se representa la capacidad de adsorción frente al tiempo de agitación como miligramos de adsorbato retenidos por cada gramo de lodo. En el caso del yodo se muestra el valor del índice, en miligramos de yodo retenidos por cada gramo de lodo, así como el coeficiente de regresión correspondiente a la recta que sirve para hallar dicho índice.

### 5.3.1 AZUL DE METILENO

Se trata de un colorante orgánico de gran tamaño molecular cuya adsorción será indicativa de la capacidad de retención de moléculas de tamaño similar. El azul de metileno ha sido muy utilizado en tests de adsorción, por lo que se ha seguido el procedimiento habitual en estas pruebas (Barton, 1987). Dentro de la adsorción de compuestos catiónicos el azul de metileno es uno de los compuestos más usados con el fin de llevar a cabo la caracterización de adsorbentes (Puri *et al*, 1975), habiéndose propuesto ya su uso para tal fin en 1924 (Paneth & Radu, 1924).

La medida de la concentración se ha llevado a cabo mediante un espectrofotómetro modelo Beckman DU640. Se ha medido la absorción de la luz a 666 nm, longitud de onda del pico de absorción del azul de metileno, previa realización de la correspondiente curva de calibrado.

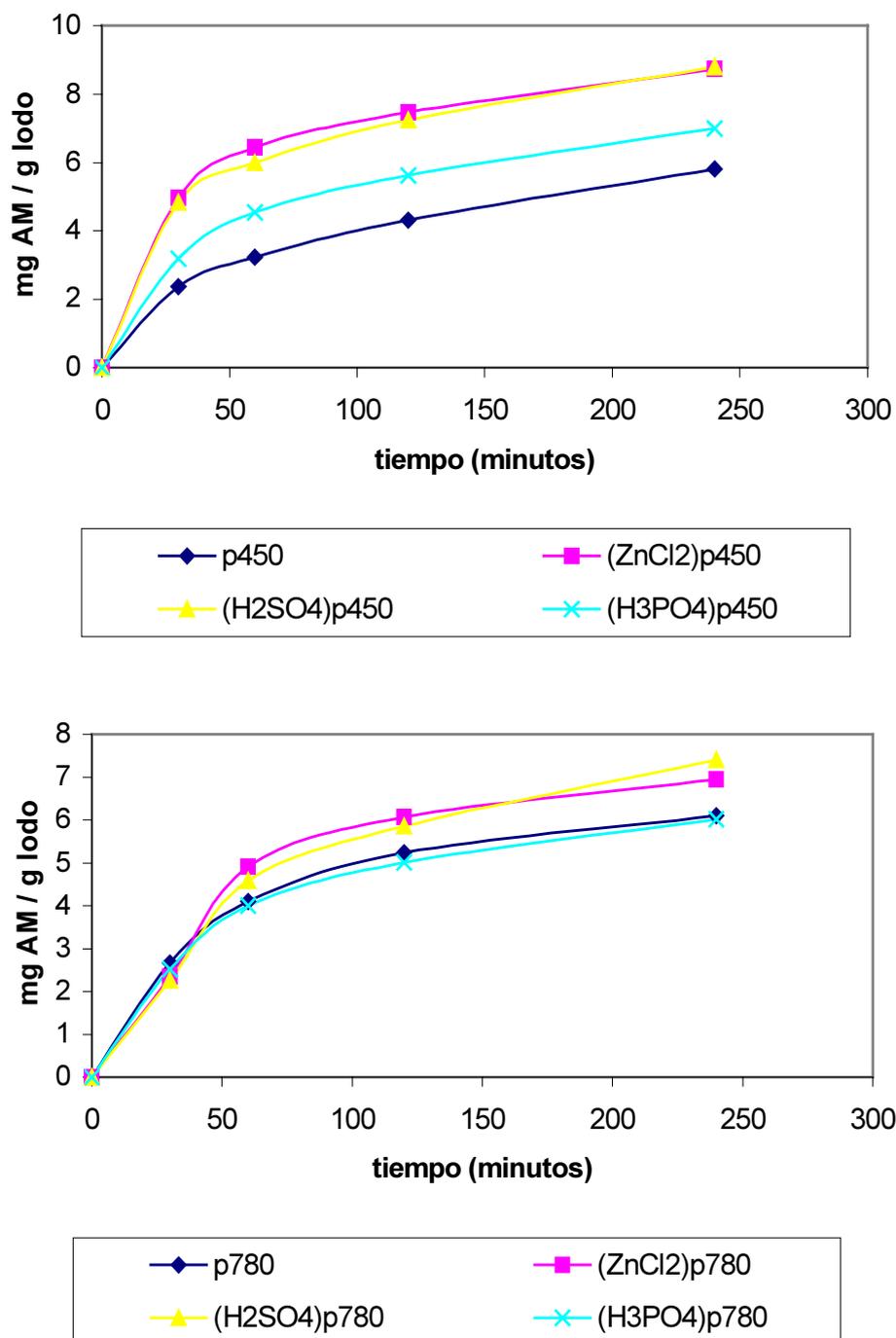


Figura 5.3. Capacidad de adsorción de azul de metileno (AM) utilizando como adsorbentes los materiales producidos y diferenciando p450 y p780 según fuera la temperatura final de la pirólisis.

En la figura 5.3 se representan los resultados obtenidos en cuanto a la capacidad de adsorción de azul de metileno. Según se puede observar, partiendo de una concentración inicial de 100 mg/L de azul de metileno se ha observado en todos los casos una disminución

de la concentración residual a lo largo del tiempo. Esta disminución es especialmente notable en los primeros 60 min de contacto con los adsorbentes. A partir de ese momento comienza a estabilizarse el nivel de adsorción, lo que indica que se está alcanzando la capacidad máxima, llegando a una adsorción de casi 9 mg de AM/g de adsorbente tanto por parte de los lodos activados con ácido sulfúrico como con aquellos activados con cloruro de cinc y pirolizados ambos hasta 450°C.

Como se ve en la figura 5.3, los lodos activados con cloruro de cinc y con ácido sulfúrico muestran cinéticas prácticamente idénticas para ambas temperaturas de pirólisis, alcanzando los mismos niveles de adsorción en cada caso. La capacidad de adsorción de los lodos activados con ácido ortofosfórico es inferior pero, en cualquier caso, mayor que la de los lodos simplemente pirolizados. Se observa que los lodos activados, especialmente los activados con cloruro de cinc y los activados con ácido sulfúrico, ven reducida su capacidad de adsorción cuando se lleva la pirólisis hasta 780°C de temperatura. En el caso de los lodos no activados, la adsorción de azul de metileno por los pirolizados a mayor temperatura (p780) es ligeramente superior. Se puede pensar que, al subir la temperatura de pirólisis, en los lodos activados se puede provocar un sellado de poros antes abiertos, a temperaturas más bajas.

### 5.3.2 FENOL Y OTROS COMPUESTOS ORGÁNICOS

El fenol y su adsorción en solución también ha sido frecuentemente empleada en relación con el estudio de la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos por parte de los carbones activos (Banerjee *et al.*, 1995; Polyak *et al.*, 1995). Estas pruebas son muy útiles ya que tanto el fenol como sus derivados se encuentran entre los compuestos orgánicos más frecuentes en las aguas residuales industriales y, por otra parte, resulta muy difícil o casi imposible su eliminación a través de tratamientos biológicos convencionales y su tratamiento suele realizarse mediante adsorción (Daifullah, 1997).

La determinación de la concentración de fenol se ha realizado según el procedimiento fotométrico descrito en los Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (Clesceri *et al.*, 1992), analizando la absorción de luz a 500 nm de longitud de onda.

En la figura 5.4 se muestra la adsorción de fenol por parte de los materiales estudiados a lo largo del tiempo de agitación.

A lo largo del tiempo de contacto con los adsorbentes, la concentración inicial de fenol, que era de 100 mg/L ha ido disminuyendo progresivamente aunque en diferente grado

de intensidad (Figura 5.4). La cinética de adsorción del fenol es similar a la de azul de metileno. Destaca la afinidad del fenol por los lodos activados con ácido sulfúrico, que muestran una cinética más rápida y alcanzan niveles de adsorción muy superiores al resto (10 mg fenol/mg adsorbente).

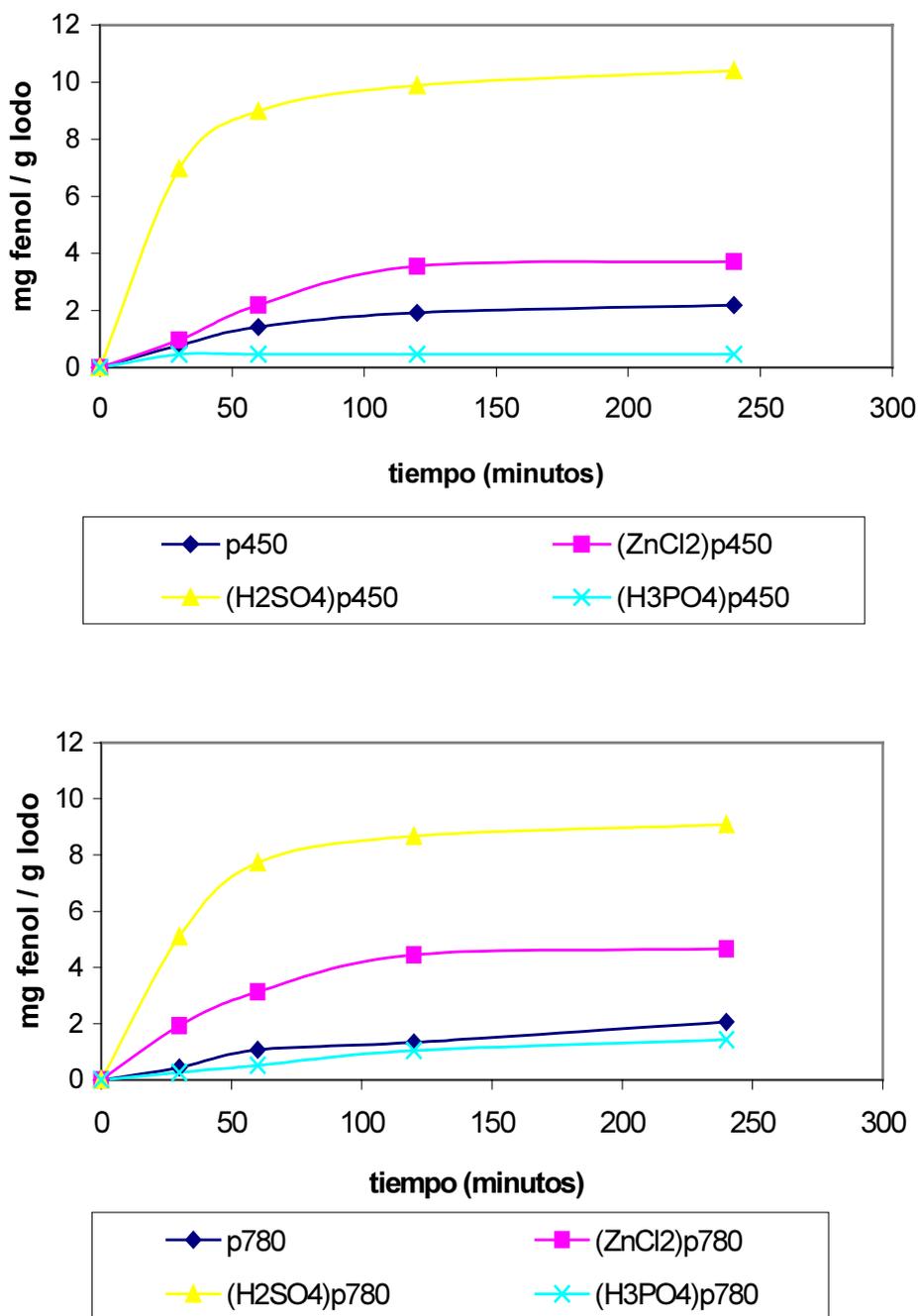


Figura 5.4. Capacidad de adsorción de fenol utilizando como adsorbentes los materiales producidos y diferenciando p450 y p780 según fuera la temperatura final de la pirólisis.

Los efectos negativos de incrementar la temperatura final de pirólisis son especialmente evidentes para los lodos activados con ácido sulfúrico. El resto de los lodos mantienen niveles similares de adsorción para ambas temperaturas finales de pirólisis, si bien los lodos activados con cloruro de cinc muestran una capacidad ligeramente superior cuando se pirolizan hasta 780°C. Los lodos activados con ácido ortofosfórico son los que muestran un menor nivel de adsorción de fenol, en torno a 1,4 mg de fenol/g si fueron pirolizados hasta 780°C y a 0,4 mg/g si la pirólisis se realizó hasta 450°C.

Con la intención de conocer la capacidad adsorbente de las muestras para otros compuestos orgánicos se realizaron ensayos con tetrahidrofurano, iso-octano, n-heptano, 4-metil-2-pentanona, tetracloroetileno, p-xileno, ciclohexanona y n-decano. Inicialmente se prepararon disoluciones metanólicas de 8 g/L de concentración de estos compuestos. A partir de estos patrones metanólicos se prepararon las correspondientes disoluciones acuosas con una concentración de 100 mg/L. El análisis de la concentración de estos compuestos se realizó mediante GLC modelo Hewlett Packard 1050 equipado con detector de índice de refracción. No se representan los resultados obtenidos puesto que mostraron muy poca repetitividad y, por otro lado, tan sólo se ha podido comprobar que se produce cierta adsorción para tres de los compuestos, 4-metil 2-pentanona y p-xileno, por parte, de modo preferencial, de los lodos pirolizados hasta 780°C. El que no se haya observado adsorción de estos compuestos puede deberse a su mayor tamaño respecto al fenol, aunque también puede haber ocurrido competencia entre los adsorbatos y su disolvente, que haya impedido la adsorción de estos compuestos.

### 5.3.3 YODO

En este caso, los ensayos no han sido realizados de igual modo que para los anteriores adsorbatos, llevándose a cabo el procedimiento normalizado para el índice de yodo (ASTM D4607-94, 1995). Se trata de un test sencillo que es indicativo de la superficie interna del adsorbente y que en muchos casos puede ser una aproximación al valor de área BET (Rodríguez-Reinoso, 1997).

Esquemáticamente, tras hervir cada muestra de lodo tratado con HCl, se añade una solución de yodo y se agita durante 30 s. Después de filtrar, se realiza una valoración de la concentración residual de yodo mediante tiosulfato sódico, utilizando almidón como indicador. El procedimiento se realiza para tres masas del carbón obteniéndose una recta de ajuste cuyo coeficiente de regresión debe ser al menos de 0,995 para considerar aceptable el resultado. El valor que se toma como índice de yodo son los mg de yodo adsorbidos por

gramo de adsorbente para una concentración de yodo en el filtrado de 0,02 N según la recta obtenida. El valor del índice de yodo para el que se garantiza un 95% de confianza en cuanto a repetibilidad y reproducibilidad es el comprendido entre 600 y 1450.

*Tabla 5.3. Índice de yodo correspondiente a los materiales adsorbentes producidos a partir de los lodos de depuración.*

Tratamiento	índice de yodo	R <sup>2</sup>
p450	533,96	0,9981
(ZnCl <sub>2</sub> )p450	714,94	0,9994
(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )p450	742,79	0,9972
(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )p450	692,58	0,9986
p780	594,72	0,9992
(ZnCl <sub>2</sub> )p780	698,67	0,9956
(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )p780	701,87	0,9978
(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )p780	663,31	0,9997

Los lodos activados con ácido sulfúrico muestran índices de valor superior al resto, tanto si se realiza la pirólisis de los lodos hasta 450°C como si se hace hasta 780°C. En cuanto a la pirólisis parece que llevarla hasta 780°C supone una disminución de la capacidad de adsorción de yodo por parte de los lodos activados con los tres agentes activantes considerados. Por el contrario, en el caso de los lodos pirolizados el índice es mayor cuando la temperatura a la que se ha realizado la pirólisis es de 780° que cuando es de 450°, sin embargo, el valor correspondiente a estos lodos no sería representativo, pues se encuentra por debajo del rango que marca la norma para garantizar un 95% de confianza (600<índice<1450).

#### 5.3.4 HIERRO

En este caso las pruebas se han realizado con un adsorbato inorgánico del grupo de los metales. A pesar de que el hierro no es un compuesto típicamente utilizado para caracterizar carbones activos, se ha tratado de comprobar si su adsorción sigue una tendencia similar a la de adsorbatos más comunes.

Aunque en los últimos años los metales comienzan a verse incluidos en la caracterización de carbones activos (Allen, 1996), normalmente la capacidad de adsorción de iones metálicos por parte de los mismos es favorable únicamente para aniones, pero, en cualquier caso, es pobre comparada con la capacidad de retención de resinas de intercambio iónico (Habashi, 1993). En la superficie de los carbones activos, la retención de moléculas se produce en la mayoría de los casos mediante fuerzas físicas de tipo Van der Waals. Se trata

de uniones débiles no específicas y al ser el carbón activado de naturaleza apolar (por estar constituido mayoritariamente por átomos de carbono) adsorberá preferentemente sustancias apolares (Rodríguez Reinoso, 1997). En las resinas de intercambio iónico, los iones presentes en disolución desplazan a los iones insolubles de la resina (Tchobanoglous & Burton, 1995) de manera que en el proceso tienen lugar interacciones más intensas, de tipo químico.

Para este ensayo, la concentración inicial del adsorbato se obtuvo por disolución de sulfato de hierro heptahidratado. El análisis del contenido en hierro se llevó a cabo por el método colorimétrico modificado del  $\alpha,\alpha'$ -dipiridilo (Moss *et al.*, 1942). Tras la centrifugación se añade al sobrenadante ácido clorhídrico y clorhidrato de hidroxilamina para reducir todo el hierro que pudiera haber a  $\text{Fe}^{+2}$  y determinar el hierro total, así como acetato amónico y  $\alpha\text{-}\alpha'$  dipirimidina para desarrollar color. La lectura de hierro se realiza mediante un espectrofotómetro, midiendo la absorción de la luz a 520 nm de longitud de onda y leyendo en la recta de calibrado.

En la figura 5.5 se muestra la adsorción de hierro por parte de los distintos materiales producidos a partir de lodos de depuradora.

La adsorción del hierro es diferente respecto a la de los adsorbatos precedentes en dos sentidos. Por un lado, la cinética de adsorción es más lenta y a las cuatro horas de contacto, especialmente en el caso de los lodos pirolizados hasta 450°C, aún no se ha estabilizado el nivel de adsorción (Figura 5.5). Por otro lado, la afinidad por el adsorbato parece invertirse respecto al orden mostrado en los casos anteriores, mostrando los lodos pirolizados una capacidad de adsorción por encima del resto, llegando a adsorber 10 mg de Fe/g adsorbente.

En el orden de afinidades del hierro, después de los lodos pirolizados se encuentran los activados con ortofosfórico, cuyos niveles de adsorción en los casos anteriores han sido bastante bajos. Cabe destacar también que, al contrario de lo que ocurría para los adsorbatos anteriores, una mayor temperatura final de pirólisis ha supuesto un ligero aumento de la adsorción expresada en mg de hierro por gramo de muestra. Sin embargo, dejando aparte consideraciones de gasto energético, esta mayor adsorción no es suficiente para compensar las mayores pérdidas de material que se producen, del orden de un 10% mayores.

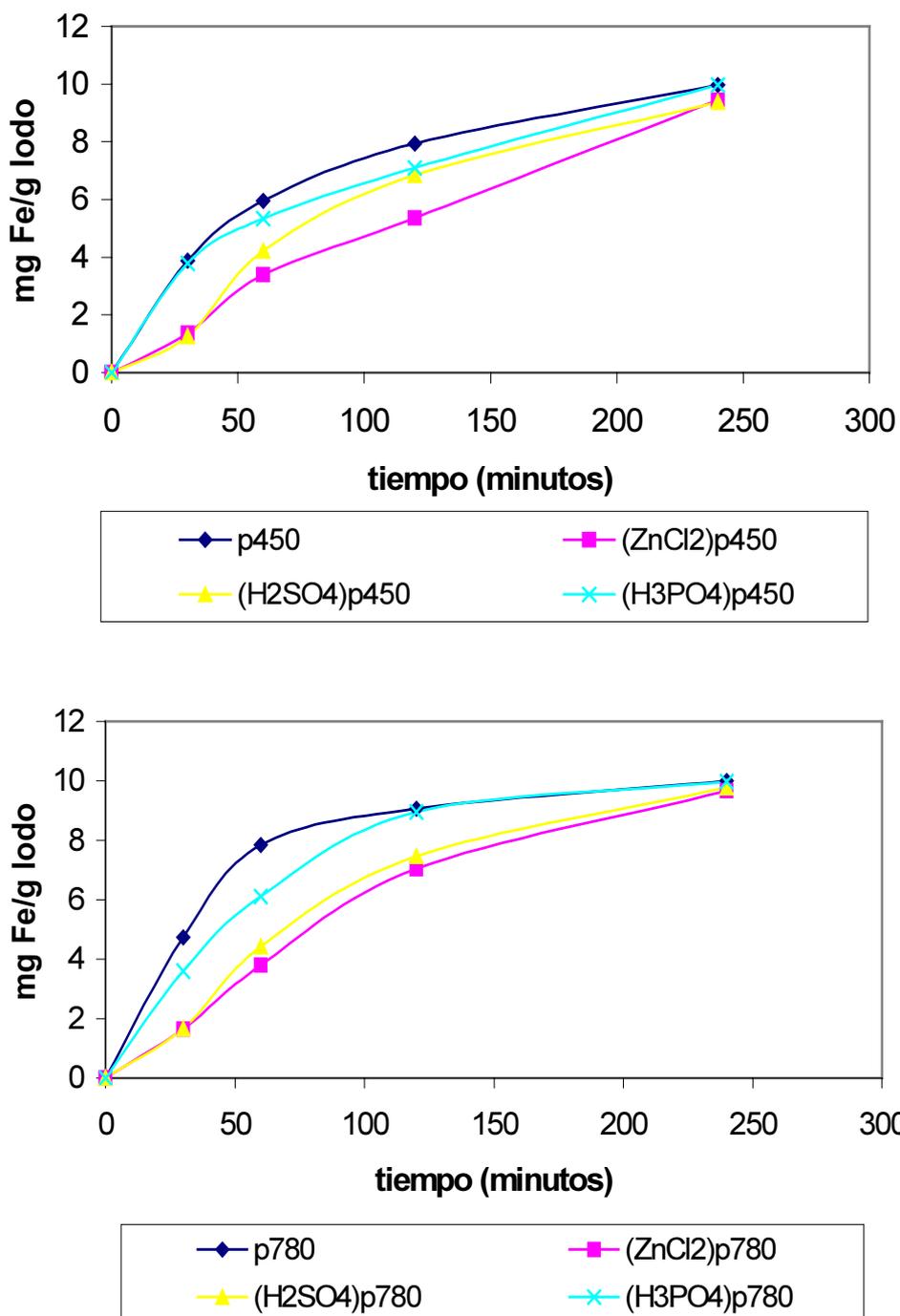


Figura 5.5. Capacidad de adsorción de hierro utilizando como adsorbentes los materiales producidos y diferenciando p450 y p780 según fuera la temperatura final de la pirólisis.

## 5.4 CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta factores tales como el alto contenido carbonoso del fango o la presencia de compuestos volátiles, se considera al mismo como material potencialmente adecuado para la obtención de carbones activos de relativa calidad.

Según confirman los resultados de las pruebas finales, se han podido obtener materiales con cierta capacidad adsorbente en fase líquida a partir de lodos procedentes de una EDAR, por lo que se puede pensar en la posibilidad de su utilización en la eliminación de contaminantes presentes en agua por procesos de adsorción.

La capacidad de adsorción de los materiales obtenidos a partir de los lodos varía según el tratamiento que estos hayan recibido. Por otro lado, muestras sometidas al mismo tratamiento tienen distinta capacidad de adsorción en función del adsorbato que se trate.

Los lodos activados con ácido sulfúrico son los que mejores niveles de adsorción han mostrado en las pruebas realizadas con azul de metileno, yodo y, especialmente con fenol. En el caso del hierro, los resultados no concuerdan con las pruebas anteriores, siendo los lodos pirolizados los que mejores resultados han proporcionado. En cuanto a las pruebas realizadas con los compuestos orgánicos elegidos, no han mostrado apenas adsorción por parte de las muestras de lodos. Los ensayos realizados con adsorbatos de uso más estándar han resultado concordantes, no en la capacidad de adsorción, pero sí en el orden de afinidad de los adsorbatos por los distintos materiales producidos. Sin embargo, adsorbatos menos comunes en este tipo de ensayos no han proporcionado resultados significativos, mostrando el hierro una adsorción preferencial sobre los lodos simplemente pirolizados.

Una mayor temperatura final en la etapa de pirólisis correspondiente al procesado de las muestras, ha supuesto, salvo en las pruebas realizadas con hierro, una disminución de los niveles de adsorción alcanzados. Se puede decir que, aún considerando el hierro como adsorbato, teniendo en cuenta la mayor pérdida de material que supone llevar la pirólisis, en el caso de estos lodos, hasta 780°C no compensaría el ligero aumento que se produce en la capacidad de adsorción. Por otro lado, habría que considerar el gasto energético extra que implica una mayor temperatura final de pirólisis. Se decide por tanto hacer las pirólisis hasta cubrir completamente la primera y más intensa pérdida de volátiles en los procesos de preparación adsorbentes posteriores.

## 5.5 BIBLIOGRAFÍA

**Ahmadpour, A.; King, B.A. & Do, D.D. (1998).** Comparison of equilibria and kinetics of high Surface area activated carbons produced from different precursors and by different chemical treatments. *Ind. Eng. Chem. Res.* vol.37, p 1329-1334.

**Allen, S.J. (1996).** *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*, cap.5. Ed. Gordon Mckay. Boca Raton: CRC Press.

**ASTM D4607-94 (1995).** Standard method for determination of iodine number of activated carbon. *Annual Book of ASTM Standards*. ASTM Committee D-28, approved Nov.15,1994. Publicada Enero de 1995.

**Banerjee D. K.; Dutta, A. C.; Chakraborty, M. & Haque, R. (1991).** Evaluation and updegradation of subabul charcoal for use as activated carbon. *Indian Chemical Engineering*, vol.33, p 40-46.

**Bansal, R.C.; Donnet, J.B. & Stoeckli, F. (1988).** *Active Carbon*. Marcel and Dekker, Inc. New York, 1988.

**Barton, S. S.(1987).** The adsorption of methylene blue by active carbon. *Carbon* vol. 25, n°3, p 351-359.

**Bevia, F. R.; Rico, D. P. & Gomis, A. F. M. (1984).** Activated carbon from almond shells. Chemical activation. Reagent selection and variables influence. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 23, p 266-269.

**Clesceri L. S.; Greenberg, A. E. & Rhodes, T. R. (1992).** *Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*, Ediciones Díaz de Santos, S.A, p 5-56-5-63, España.

**Culturla, F; Molina-Sabio, M. & Rodríguez- Reinoso, F. (1991).** Preparation of activated carbon by chemical activation with zinc chloride. *Carbon* vol.29, n°7, p 999-1007.

**Daifullah, A. M. & Girgis, B. S. (1998).** Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste. *Water Research.* vol 32, n° 4, p 1169-1177. Elsevier Science Ltd. Gran Bretaña.

**Davis, D. A. & Vigil, S. A. (1981).** Evaluation of residual char from the gasification of solid wastes as a substitute for powder activated carbon. *Biotechnology and Bioengineering Symp.* n°.11, p 211-224.

**Everett, D. H. (1972).** *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units.* Appendix II. Part I. 1972, p 585.

**Habashi, F. (1993).** *A Text Book of Hydrometallurgy.* Métallurgie Extractive Québec.

**Isaacs, M.; Heywood, N.; Blake, N. & Alderman, N. (1995).** Getting a grip on sludge. *Chemical Engineering*, Oct., 80-90.

**Jankowska, H.; Swiatkowsky, A. & Choma, J. (1991).** Active Carbon, Ellis Horwood.

**Jeyaseelan, S. & Lu, G. Q. (1996).** Development of adsorbent/catalyst from municipal wastewater sludge. *Water Science Technology*, vol.34, n<sup>os</sup> 3-4, p 499-505.

**Jeyaseelan, S. (1997).** Adsorbent sludge and other waste materials. *Proceedings 17<sup>th</sup> Federal Convention Aust. Water and Wastewater Association (1997).*

**Kruk, M. & Jaroniec, M. (1999).** Determination of the specific surface area and the pore size of microporous carbons from adsorption potential distributions. *Langmuir*, vol. 15, p 1442-1448.

**Lang, R. J. & Neavel, R. C.(1982).** Behaviour of calcium as a steam gasification catalyst. *Fuel*, vol. 61, n°7, p 620-626.

**López, E.; Soto, B; Arias, M; Núñez, A; Rubiños, D. & Barral, M. T (1998).** Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Research*, vol. 32, n°. 4, p 1314-1322.

**Lu, G, Q & Do, D. D. (1991).** Preparation of economical sorbents for SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> removal using coal washery reject. *Carbon* vol. 29, n°. 2, p 207-213.

**Lu, G.C., Low, J.C., Liu, C.Y. and Lua, A.C. (1995).** Surface area development of sewage sludge during pyrolysis. *Fuel*, vol.74, n°.3, p 344-348.

**Lu, G. Q. (1996).** Preparation and evaluation of adsorbents from waste carbonaceous materials for SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> removal. *Environmental Progress.* Vol.15, no.1, p12-18.

**Martín, J.L.; Estévez, A.; Bueno, J.; Ramos, P. y Rodríguez, E. (1987).** Aprovechamiento de la paja de cereales para la obtención de carbón activo. *Ingeniería Química*, Enero 1997, p 189-192.

**Martín, M. J.; Balaguer, M. D.; Rigola, M. (1997).** Evaluation of adsorptive Capacities of activated carbons obtained from biological sludge: preliminary studies for pilot plant application. Paper presented at *Beneficial Reuse of Water and Biosolids*, Water Environment Federation, Marbella, Malaga, Spain, p 9-41.

**Martín, M. J.; Balaguer, M. D.; Rigola, M. (1999).** Valoración de fangos biológicos excedentes de EDARs por transformación en carbón activo. *Tecnología del Agua*, vol. 184, Enero 1999, p 42-48.

**Morais, L. C.; Freitas, O. M.; Goncalves, E. P.; Vasconcelos, L. T. & González, C. G. (1999).** Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process. *Water Research*, vol. 33, n°. 4, p 979-988.

**Moss, M. L. & Mellon, M. G. (1942).** *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, vol. 44, 862.

**Philips, R.; Vastola, F. J. & Walker, P. L. J. (1970).** The thermal decomposition of surface oxides formed on graphon. *Carbon*, vol. 8,197.

**Paneth, F. & Radu, A. (1924).** *Dtsch. Chem. Ges.*, b57, p 1221.

**Polyak, K.; Maizner, J. & Hlavay J. (1995).** Investigation of GAC prepared from waste material. *Magy. Kem. Lapja* 50, p 102-107.

**Puri, B. R.; Gupta, M. & Sing, D. D. J (1975).** *Indian Chem.* 52, p 26.

**Raveedran, K. & Ganesh, A. (1998).** Adsorption characteristics and pore development of biomass pyrolysis char. *Fuel*, vol.77, n° 7, p 769-781.

**Ramalho, R. S. (1991).** *Introduction to Wastewater Treatment Processes*, 2<sup>nd</sup> edition., Academic Press, Inc. (LONDON) LTD.

**Rodríguez-Reinoso, F. (1997).** Activated Carbon: Structure, caracterizaton, preparation and applications. *Introduction to Carbon Technologies*. Editors Marsh, H; Heintz, E.A. and Rodríguez-Reinoso, F. Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones, 1997.

**Rodríguez-Reinoso, F. y Molina Sabio, M., (1998).** Carbones activados a partir de materiales lignocelulósicos. *Química e Industria. Tratamiento Medioambiental. Quibal* Octubre de 1998 p563-71.

**Sayilkan, H. & Cetinkaya, B. (1991).** Investigation on the adsorption characteristics of activated carbon from different fruit seed hulls. *Chemical Acta Turcica*, vol. 19, p 257-260.

**Sieminiewska, T.; Albiniaak, A.; Broniek; E.; Kaczmarzyck, J.; Jankowska, A.; McEnaney, B.; Chen, S.; Alain, E.; Furdin, G. & Bégin, D. (1998).** Porosity development in steam activated chars from mixtures of coal tar pitch with graphite-FeCl<sub>3</sub> intercalation compounds. *Fuel*, vol. 77, n°6, p 509-517.

**Sing, K. S.W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J. & Sieminiewska C. (1985).** Presentation of fisisorption data from gas/solid systems. *Pure Applied Chemistry*, 57, p 603-619.

**Tchobanoglous, G. & Burton, F. L. (1995).** *Ingeniería Sanitaria Tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales.* METCALF & EDDY, INC. McGraw-Hill/INTERAMERICANA DE ESPAÑA, S. A.

**Toles, C. A.; Marshall, W. E. & Johns, M. M. (1998).** Phosphoric acid activation of nutshells for metals and organic remediation: Process Optimization. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, p 255-263.

**Tsai, W. T.; Chang, C. Y. & Lee, S. L. (1998).** A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation. *Bioresource Technology* vol. 64, p 211-217.

**Walhof, L. & Khalili, N. R. (1998).** Methodologies for biosolid reuse and management. *Journal of the Air and Waste Management Society inpublication.*

**Weber, T.W. & Matijevic, E. (1968).** Adsorption from aqueous solution. *Advances in Chemistry Series.* Robert F.Gould Editor. American Chemical Society Publications.

**Yenkie, M. K. N. & Natarajan, G. S. (1993).** Determination of specific surface area of granular activated carbon by aqueous phase adsorption of Phenol and from pore size distribution measurements. *Separation Science and technology* vol. 28, n°5, p 1177-1190.

**6 . CARACTERIZACIÓN DE  
ADSORBENTES PRODUCIDOS A PARTIR  
DE LODOS DE DEPURADORA**



## 6.1 INTRODUCCIÓN

La caracterización de los carbones activos suele llevarse a cabo sobre la base de varias propiedades físicas y químicas que comúnmente incluyen la medida del área superficial, la distribución de poros, la resistencia al impacto, así como la valoración de la capacidad de adsorción de ciertas sustancias (Rodríguez-Reinoso, 1997).

Cuando se trata de determinar la calidad de un adsorbente el procedimiento estándar más utilizado es el valor de nitrógeno BET (Sing, *et al.*, 1985), que expresa la superficie de adsorbente que puede ser cubierta por una monocapa de moléculas de nitrógeno según la teoría de Brunauer, Emmett and Teller (BET) (Brunauer *et al.*, 1938). Los valores típicos de nitrógeno BET para los carbones activos comerciales suelen estar entre unos 400 y 1500 m<sup>2</sup>/g. Estas medidas de área superficial no son suficientes para caracterizar un producto, puesto que la molécula de nitrógeno es muy pequeña y puede penetrar en poros no accesibles para otras moléculas mayores (Bansal *et al.*, 1988). Por ello la caracterización debe realizarse en función de la aplicación que se le va a dar al carbón activo.

La estructura física del ensamblaje de macromoléculas que constituyen un carbón activo es similar a una esponja, con poros de diferentes formas y tamaños conectados entre sí, generalmente, de manera desordenada. Por ello, el valor que se obtiene de área superficial dependerá del método de medida (Linge, 1989). Por otro lado, se puede dar el caso de carbones que, presentando igual área superficial muestran diferencias en la capacidad de adsorción en función de diferentes adsorbatos utilizados o distintos procesos de obtención (Walker *et al.*, 1996).

A pesar de lo extendido de su uso, se debe ser cauto con los valores de la superficie N<sub>2</sub>-BET y es fundamental llevar a cabo una caracterización basada en la adsorción de moléculas más grandes bajo condiciones experimentales (Bansal *et al.*, 1988). Esta caracterización proporcionará información acerca de la distribución de la superficie interna y el tamaño de poros (por ejemplo, la capacidad de adsorción de yodo, llamada índice de yodo mide el número de poros por encima de 10 Å y la de las melazas por encima de 30). En este sentido, la adsorción de azul de metileno desde solución acuosa es uno de los modelos más usados para la valoración de la capacidad de adsorción de un carbón activo (Barton, 1987). El azul de metileno es un compuesto orgánico de gran tamaño molecular que puede ser indicativo del modo de adsorción de moléculas de tamaño comparable (Rodríguez-Reinoso,

1997). Desde que se comenzó a emplear azul de metileno con esta finalidad (Paneth & Radu, 1924) son varios los autores que han investigado sobre la caracterización de los carbones activos utilizando este compuesto como adsorbato (Graham, 1955; Kipling & Wilson, 1960). El yodo, de carácter inorgánico, es también ampliamente utilizado como adsorbato en ensayos de caracterización de carbones activos, pues proporciona información acerca de las posibilidades de aplicación de los adsorbentes para el tratamiento de aguas (Rodríguez-Reinoso, 1997).

En definitiva, el único parámetro que puede dar una idea de la calidad de un carbón activo es su capacidad de adsorción, y sólo en el caso de una aplicación concreta.

Con la finalidad de caracterizar los materiales producidos a partir de lodos de depuradora se han realizado ensayos de adsorción en fase gas, empleando nitrógeno y dióxido de carbono, y, en fase líquida se ha estudiado la adsorción de azul de metileno y de yodo, de carácter orgánico el primero e inorgánico el segundo. Además y, paralelamente, se han llevado a cabo las mismas experiencias para un carbón activo comercial que ha servido de referencia.

Teniendo en cuenta la información y los resultados precedentes, expuestos en el capítulo anterior, se ha decidido el procedimiento a seguir para producir materiales adsorbentes a partir de lodos de depuración. El objetivo ahora es estudiar el comportamiento de estos materiales con el fin de poder considerar su posible aplicación práctica como adsorbentes en el tratamiento de aguas. Asimismo se va a tratar de comprobar cómo influye el origen y características de los lodos sobre el proceso de producción y sobre el material resultante, estudiando sus propiedades adsorbentes.

La aplicación práctica de los carbones activados en polvo, de pequeño tamaño de partícula, suele realizarse por simple adición a la solución, agitando esta durante un tiempo de contacto y se usan frecuentemente en procesos de decoloración de aguas. Los granulares, de mayor tamaño de partícula suelen emplearse en sistemas dinámicos de adsorción sobre un lecho de carbón activado y se utilizan especialmente en el tratamiento de aguas y también en procesos de decoloración (Bansal *et al.*, 1988).

Puesto que la correcta aproximación al diseño de sistemas de adsorción ha de pasar por la determinación tanto de la cinética de adsorción como de la isoterma de equilibrio (Weber, 1968) se ha realizado un estudio completo de la adsorción de azul de metileno por parte de los lodos. Mediante ensayos en discontinuo y en agitación se ha estudiado la cinética de adsorción para, a continuación, tratar de determinar la isoterma de adsorción, que es una

medida del grado de afinidad que tiene un compuesto por el adsorbente (Edwards, 1995). En cuanto al yodo, se ha hallado el índice correspondiente a los distintos materiales, índice cuyo procedimiento de determinación, como se indicó en el capítulo anterior, está normalizado (ASTM D4607-94, 1995).

Finalmente, tras los ensayos bajo agitación magnética se ha estudiado también el comportamiento adsorbente de los lodos en lecho fijo. Se trata así de completar la caracterización de los materiales producidos y de realizar una aproximación a la realidad práctica, estudiando la adsorción por parte de estos materiales bajo las dos formas de operación que se utilizan en fase líquida, es decir, tanto en discontinuo como en continuo.

Estos ensayos se diseñaron con el fin de caracterizar de un modo global la capacidad de adsorción por parte de las muestras producidas a partir de los lodos. Se ha utilizado azul de metileno como adsorbato típico de tests de adsorción que, entre otras ventajas, presenta la de facilidad de seguimiento de su concentración, pues no es preciso desarrollar color para su medida mediante espectrofotometría visible, que resulta, por otra parte, una técnica muy sencilla y rápida.

## **6.2 MATERIAL Y MÉTODOS**

### **6.2.1 INSTRUMENTACIÓN**

Las medidas de absorbancia correspondientes a los ensayos en discontinuo se han realizado con un espectrofotómetro UV-visible modelo Beckman DU640. Las correspondientes a los ensayos en continuo se han realizado con un espectrofotómetro visible modelo Milton Roy Spectronic401.

Para la caracterización textural de los materiales producidos a partir de los lodos se realizaron isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273 K en un Gemini 2375 y de N<sub>2</sub> a 77 K en un ASAP2010, ambos de Micrometrics.

En cuanto a la observación de las muestras se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido modelo JSM 6100 JEOL.

## 6.2.2 SISTEMÁTICA DE PREPARACIÓN DE ADSORBENTES

Tomando como referencia los resultados obtenidos en el capítulo anterior se ha seleccionado la pauta de actuación para producir materiales adsorbentes a partir de lodos de depuración urbana. Los mejores niveles de adsorción se obtuvieron cuando se realizó la activación química de los lodos con ácido sulfúrico, por lo que se usará este agente activante. Sin embargo, como materia prima, además de lodos de depuración procedentes de una EDAR urbana se ha tratado de comprobar cómo afecta el origen de los fangos al producto final, utilizando, a modo comparativo, lodos procedentes de la depuradora de una industria agroalimentaria. Por tanto, como materia prima se han usado los lodos:

LLE: lodos procedentes de una depuradora de aguas residuales urbanas con un tratamiento biológico mediante fangos activados y posterior digestión anaerobia del lodo.

Len: lodos procedentes de la depuradora de una industria agroalimentaria con tratamiento físico-químico.

Aparte de los lodos activados, se estudió, asimismo, la capacidad adsorbente de los lodos sin activar y pirolizados, pues esta posibilidad ha sido considerada por varios autores (Davis & Vigil, 1981; Lu, *et al*, 1995; Raveedran & Ganesh, 1998). Por otro lado, se sabe que los lodos tienen por sí mismos una gran área superficial y una alta capacidad para retener sustancias (Kördel *et al*, 1997), por lo que también se ha tratado de profundizar en su comportamiento adsorbente utilizando lodos simplemente sometidos a secado y molienda.

A partir de la recepción de los fangos frescos, por tanto, los ensayos se realizaron para los lodos secos (LLEs y Lens), los lodos secos y pirolizados (LLEp y Lenp) y para los lodos secos, activados con ácido sulfúrico y pirolizados (LLEa y Lena).

El procedimiento que se siguió para ambos tipos de lodos contó básicamente con las mismas etapas que se indicaron en el capítulo anterior (figura 5.1), aunque, con la base de los resultados que se obtuvieron, se han realizado algunas simplificaciones. A continuación se esquematizan estas etapas señalándose los nuevos factores que se han considerado.

- **SECADO**

El secado se ha realizado exactamente igual que en las pruebas preliminares que se describieron en el capítulo anterior. Los lodos procedentes de las respectivas depuradoras, una vez en el laboratorio, se han llevado a estufa, procediendo a su secado a 105°C hasta peso constante.

- **MOLIENDA**

Los lodos, una vez secos, se hicieron pasar por un molino de mandíbula. Se llevaron a cabo dos tandas de molienda, correspondientes a cada tipo de lodo.

- **TAMIZADO**

La fracción de tamaño de partícula empleada en los ensayos descritos en el capítulo anterior ( $d < 1,5$  mm), se dividió en cuatro grupos: g1( $1,0 < d < 1,5$  mm), g2( $0,5 < d < 1,0$  mm), g3( $0,125 < d < 0,5$  mm) y g4( $d < 0,125$  mm). Cada uno de estos grupos se dividió en tres fracciones, una de ellas se utilizó para desarrollar los ensayos de adsorción con lodos secos, otra pasó a sufrir directamente el tratamiento de pirólisis y sobre la tercera se realizó una activación química previa a su pirolizado. El tamizado se realizó con el objeto de conocer el efecto del tamaño de partícula sobre el producto final pues se piensa que este puede ser un parámetro importante para la activación química (Walhof *et al.*, 1998). Por otro lado se trató de comprobar cómo afectaba el tamaño de partícula al proceso de adsorción, pues se esperaba que la velocidad de adsorción guardara una relación inversa con el tamaño de partícula, mostrando las partículas pequeñas una cinética más rápida (Rodríguez-Reinoso, 1997).

En cuanto a las características composicionales de los lodos, se ha realizado el análisis correspondiente para ambos tipos de lodos siguiendo la metodología indicada en el capítulo anterior. Se han diferenciado los cuatro grupos granulométricos con el fin de conocer si el tamizado ha supuesto no sólo una separación o clasificación según el tamaño de partícula sino también a nivel composicional (Tabla 6.1).

Tabla 6.1. Características composicionales de los lodos empleados en las pruebas de fabricación de adsorbentes referidas a masa seca.

LODOS	C	volátiles	cenizas
	%	%	%
LLEsg1	39,26	62,02	28,62
LLEsg2	38,59	61,90	29,66
LLEsg3	38,90	62,24	29,27
LLEsg4	38,12	59,29	31,04
Lensg1	36,21	62,47	40,86
Lensg2	35,44	62,21	41,41
Lensg3	33,53	60,89	43,24
Lensg4	35,40	62,34	41,19

Se ha comprobado que no existen diferencias significativas en cuanto a las características de los distintos tamaños de partícula dentro de un mismo grupo de lodos. Por otro lado, los lodos de la depuradora urbana parecen, en principio, más apropiados que los de la industria agroalimentaria pues su contenido en carbono es mayor y tienen menos cenizas. Los lodos LLEs superan en todos los casos el 35% de carbono que en la tabla 5.1 aparecía como el menor contenido de carbono entre los correspondientes a los materiales más comúnmente utilizados para la fabricación de carbón activo. Los lodos urbanos empleados en los ensayos preliminares descritos en el capítulo anterior tenían un menor contenido en carbono, en torno al 30%, por lo que sería de esperar obtener un mejor resultado como adsorbente llevando a cabo el proceso a partir de LLE.

- ***ACTIVACIÓN QUÍMICA DE LODOS SECOS.***

Tras las pruebas precedentes se decidió llevar a cabo la activación mediante ácido sulfúrico. La activación se llevó a cabo por impregnación con el agente activante ( $H_2SO_4$ ) en proporción 1:1 en peso. Ambos tipos de lodos se activaron por grupos granulométricos, manteniéndose en contacto con el ácido durante 48 horas en el interior de reactores sometidos a mezcla continua. Posteriormente los lodos se secaron en estufa a  $80^\circ C$  hasta peso constante, para a continuación proceder a su pirólisis.

- ***PIRÓLISIS***

Por un lado se ha realizado la pirólisis de lodos secos para obtener las muestras denominadas como lodos pirolizados (LLEp y Lenp) y por otro lado la pirólisis de los lodos previamente activados con ácido sulfúrico para obtener las muestras denominadas como lodos activados (LLEa y Lena).

Las pirólisis se han realizado en mufla bajo atmósfera de nitrógeno, con una rampa de calentamiento de  $15^\circ C/min$  hasta  $625^\circ C$  para todas las muestras LLE y hasta  $550^\circ C$  para las muestras Len, manteniendo en cada caso estas temperaturas finales durante 30 min. Se ha realizado el mismo tratamiento térmico sobre los lodos secos que sobre los lodos antes impregnados con ácido sulfúrico. Este tratamiento se basó en la previa realización de la pirólisis de cada muestra en termobalanza. Las pirólisis a temperatura programada se realizaron en atmósfera inerte y a una velocidad de calentamiento de  $15^\circ C/min$ . Como ya ocurría en el capítulo anterior, aparecieron en cada caso y para todos los grupos de tamaño de partícula, dos picos en el valor de la velocidad de pérdida de peso asociados, a una primera e intensa desvolatilización seguida de otra muy leve. La temperatura final de pirólisis para cada

lodo permite cubrir la primera y más intensa pérdida de volátiles, habiendo comprobado que temperaturas superiores no resultaban eficientes en cuanto a la capacidad de adsorción de los materiales resultantes. Para los lodos previamente activados no fue necesario modificar la temperatura final de pirólisis para cubrir la primera desvolatilización, lo que se comprobó mediante las correspondientes pirólisis a temperatura programada en termobalanza.

Las pirólisis se llevaron a cabo por grupos granulométricos, tanto en el caso de los lodos que únicamente pasaron por un tratamiento térmico (LLEp y Lenp) como de los que sufrieron una activación química previa (LLEa y Lena). Esto sirvió para estudiar el efecto de la estructura de los materiales base sobre el resultado de la activación y del tratamiento térmico.

- **LAVADO Y POSTRATAMIENTO.**

Tras la pirólisis de los lodos activados se realizó sobre las muestras un lavado con agua destilada y HCl al 10% en peso para eliminar el posible  $H_2SO_4$  residual. El lavado con la solución de HCl sirve, además, para reducir el contenido en cenizas de los lodos activados (Gupta *et al.*, 1997; Raveedran & Ganesh, 1998).

Tras el lavado se secaron los lodos en estufa a 105°C. Los materiales producidos, tras la activación, no conservan la granulometría original, por lo que para sistematizar se realizó sobre ellos una molienda y un tamizado, tomando para cada grupo la fracción por debajo de 1,5 mm.

A continuación, una vez descrito el proceso seguido para tratar de producir materiales adsorbentes a partir de lodos, en la tabla 6.2, se muestran las características composicionales de los materiales producidos en las etapas anteriores. Se representa el valor medio correspondiente a cada tratamiento no habiéndose observado diferencias composicionales según el tamaño de partícula, como era de esperar a partir de los resultados obtenidos para las distintas fracciones de lodos secos que se utilizaron como materia prima (Tabla 6.1).

En la tabla 6.2 se puede observar que el proceso de activación ha mantenido de alguna manera el carbono de los lodos, que, para ambos tipos de lodos es superior al contenido en carbono de los lodos pirolizados. Como ya se había visto en el capítulo anterior, los agentes activantes químicos son deshidratantes y producen reacciones de hidrólisis ácida de forma que promueven reacciones de despolimerización y favorecen la formación de un producto más rico en carbono (Rodríguez & Molina, 1998). Por otra parte, la cantidad de cenizas es mucho más alta en los lodos que han sido sólo pirolizados (LLEp y Lenp). A pesar de que los lodos

activados también fueron pirolizados, los ataques ácidos arrastran compuestos inorgánicos precursores de cenizas, disminuyendo así el contenido de éstas y favoreciendo, en parte, el proceso de adsorción al quedar más cantidad de poros libres.

Tabla 6.2. Características composicionales de los lodos tras el tratamiento para producir adsorbentes.

LODOS	C	volátiles	cenizas
	%	%	%
LLEa	46,0	25,5	32,9
LLEp	28,6	15,8	63,1
Lena	41,0	30,0	34,6
Lenp	18,0	30,7	76,2

### 6.2.3 ENSAYOS DE ADSORCIÓN EN DISCONTINUO CON AZUL DE METILENO

La adsorción de azul de metileno ha sido frecuentemente utilizada para la caracterización de adsorbentes (Paneth, 1924; Graham, 1955; Puri, 1975; Arora, 1977; Barton, 1987) y se relaciona con la presencia de poros de unos 1,5 nm (Barry & Thomas, 1998). Se estima que es necesario un diámetro mínimo de poro de 1,3 nm para que pueda entrar una molécula de este compuesto, a pesar de que el diámetro medio de esta molécula se aproxima a 0,8 nm (Kipling & Wilson, 1960; Everett, 1972). Así, la adsorción de azul de metileno está limitada por el volumen disponible de poros de tamaño macro y meso, según la terminología IUPAC (Piskorz *et al.*, 1986).

Utilizando azul de metileno como adsorbato, las pruebas de adsorción bajo agitación magnética se realizaron en dos etapas consecutivas, primeramente se realizaron pruebas cinéticas, y, a continuación, en base a los resultados obtenidos, se realizaron los ensayos correspondientes para hallar las isothermas de adsorción. A modo comparativo estos ensayos de adsorción han sido llevados a cabo utilizando un carbón activo comercial, de la misma manera que se han utilizado los materiales producidos a partir de los lodos.

Las pruebas de adsorción se realizaron en discontinuo, de manera que 100 mL de la disolución de azul de metileno eran agitados magnéticamente a 700 r.p.m. (Yenkie & Natarajan, 1993) con un gramo de la muestra correspondiente en erlenmeyers de 250 mL de capacidad tapados para evitar la evaporación. Durante la agitación de las disoluciones, se mantuvo una temperatura de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  gracias a un baño termostático. Una vez finalizado el período de agitación, se retiraron los erlenmeyers de la bandeja agitadora y se procedió a

centrifugar las disoluciones a 10000 r.p.m. durante 10 min con el fin de poder separar el sobrenadante y medir la concentración residual del adsorbato.

Para preparar las disoluciones, el peso correspondiente de azul de metileno se diluyó en agua destilada con 2 mL/L de etanol. La medida de la concentración de azul de metileno se realizó mediante espectrofotómetro midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 666 nm. Se realizaron medidas tanto para comprobar la concentración inicial de las disoluciones que se iban a tratar como para medir la concentración residual tras los ensayos de adsorción y la absorbancia de las disoluciones usadas como control.

- ***CINÉTICAS DE ADSORCIÓN***

Las cinéticas se llevaron a cabo a partir de una disolución de 100 mg/L de azul de metileno como concentración inicial, colocando los erlenmeyers con la disolución y los lodos en la bandeja agitadora. Simultáneamente, en todos los ensayos se mantuvo en agitación un erlenmeyer con 1 g de lodo y 100 mL de disolución de agua destilada con 2 mL/L de etanol, con el fin de corregir la posible modificación de la lectura de azul de metileno asociada no al proceso de adsorción, sino a los propios lodos, que podrían liberar sustancias que provocaran mayor o menor absorbancia de la luz a 666 nm. Para estudiar la cinética de adsorción del azul de metileno se mantuvieron matraces en agitación durante veinte horas. El seguimiento se llevó a cabo midiendo en cada caso la concentración residual de azul de metileno a los siguientes tiempos de agitación 0,25 horas; 0,75 horas; 1,50 horas; 2,5 horas; 4 horas; 6 horas; 9 horas; 14 horas y 20 horas. De esta manera se obtuvo el registro de la cantidad de azul de metileno que las muestras eran capaces de adsorber según el tiempo de agitación. Se realizó el seguimiento de la cinética de adsorción para cada una de las cuatro granulometrías tanto de los grupos de muestras obtenidas a partir del tratamiento de los lodos procedentes de la EDAR urbana (LLEs, LLEp, LLEa) como de las obtenidas a partir de los lodos procedentes de la industria agroalimentaria (Lens, Lenp y Lena). Para la posterior obtención de las isoterms de adsorción se tomó en cada caso como tiempo de agitación aquel para el cual en la cinética se alcanzaba el 95% de la capacidad de adsorción máxima, denominándose este tiempo como tiempo de equilibrio.

De igual manera, también se realizó una prueba cinética partiendo de concentraciones iniciales crecientes a partir de 100 mg/L, siendo estas 150 mg/L, 200 mg/L, 500 mg/L, 1000 mg/L y 1500 mg/L y utilizando 1 g de adsorbente. Las concentraciones iniciales son muy altas y se han empleado para estudiar el comportamiento de los adsorbentes, si bien en la realidad no es frecuente encontrar concentraciones de colorantes tan elevadas en efluentes

residuales. En este caso se clasificó el material, tomando la fracción de tamaño de partícula más pequeña ( $d < 0,125$  mm), pues, en principio cuanto menor es el tamaño de partícula, menores los problemas de transferencia de masa (Rodríguez-Reinoso, 1997). Dado que la finalidad del ensayo era estudiar los efectos de la concentración del adsorbato sobre las cinéticas de sorción, se trataba de prescindir de factores que dificultaran una cinética ágil. Las medidas de la concentración residual de azul de metileno se realizaron con la misma periodicidad que en las anteriores cinéticas.

- **ISOTERMAS DE ADSORCIÓN**

Las isotermas de adsorción describen la relación entre la cantidad de adsorbato retenido por el adsorbente frente a la concentración en equilibrio del adsorbato en disolución.

Las isotermas correspondientes a la adsorción de azul de metileno se obtuvieron agitando 1 g de la muestra correspondiente con 100 mL de disolución de azul de metileno en erlenmeyers de 250 mL tapados. La agitación se llevó a cabo a 770 r.p.m. durante el tiempo de equilibrio, previamente determinado en la cinética. Se utilizaron las siguientes concentraciones de azul de metileno para realizar este ensayo: 10, 50, 100, 150, 200, 500 y 1000 mg/L. Transcurrido el tiempo de agitación se medía la concentración residual de azul de metileno.

#### 6.2.4 ÍNDICE DE YODO

Entre los métodos que se han propuesto para la determinación de la capacidad de adsorción de los carbones activos figura la adsorción de yodo como uno de los más comunes. El índice de yodo establece los miligramos de yodo adsorbidos por un gramo de adsorbente en equilibrio con una solución de yodo 0,02 N. El método para hallar este índice está normalizado (ASTM) y se trata de un test sencillo, rápido que proporciona importante información acerca del área superficial interna de un carbón activo. En muchos casos se ha encontrado cierta proximidad entre el valor de área BET y el área superficial de un carbón calculada a partir de la adsorción de yodo, lo que aumenta el interés de este índice (Rodríguez-Reinoso, 1997).

Desde el punto de vista comparativo resulta muy ventajoso utilizar un método de caracterización normalizado, por lo que se ha determinado el índice de yodo correspondiente a los adsorbentes producidos a partir de los fangos de depuración. En cualquier caso, la adsorción de yodo es un indicador relativo de la porosidad de un carbón activo, pero, al igual

que ocurre con otros métodos de caracterización, no se puede utilizar como indicador absoluto de la capacidad de adsorción para otros compuestos (Walker *et al.*, 1996).

A diferencia de lo realizado en los ensayos de adsorción de azul de metileno, en este caso no se ha hecho una clasificación de los materiales en función de su tamaño de partícula, puesto que este viene específicamente marcado por la norma. Los lodos sometidos a los distintos tratamientos hubieron de ser molidos y tamizados para tomar la fracción con diámetro menor de 45  $\mu\text{m}$ , necesaria para realizar el ensayo del índice de yodo. El índice de yodo se ha determinado entonces para los seis tipos de materiales considerados (LLEs, LLEp, LLEa, Lens, Lenp y Lena). También se ha determinado el índice de yodo correspondiente al carbón activo comercial que se ha venido utilizando como referencia; al tratarse de un carbón activo de tipo granulado (diámetro  $\approx 1,5\text{mm}$ ) se procedió a su molienda y tamizado para ajustar el tamaño de partícula al método oficial.

El procedimiento para hallar el índice de yodo se indicó en el apartado correspondiente del capítulo anterior.

### **6.2.5 DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL EN FUNCIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN**

Está muy extendido el uso de las medidas de adsorción de gases en la determinación del área superficial y la distribución de tamaños de poro, aunque existe aun una cierta falta de acuerdo general acerca de la evaluación de los resultados (Sing *et al.*, 1985).

La relación a temperatura constante entre la cantidad de gas adsorbida y la presión de equilibrio del gas constituye la isoterma de adsorción. La determinación de las isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  (273 K) y de  $\text{N}_2$  (77 K) correspondientes a los materiales obtenidos a partir de lodos de depuradora se ha realizado según el método volumétrico, basado en la medida de la cantidad de gas eliminado de la fase gaseosa. A partir de estas isotermas se ha determinado el área BET ( $\text{N}_2$ ) y la distribución de tamaño de poros de los materiales producidos a partir de lodos de depuradora.

La totalidad del volumen accesible presente en los microporos puede considerarse espacio de adsorción, donde tiene lugar el *llenado de microporos*, distinto del recubrimiento superficial que tiene lugar en las paredes de los macro y mesoporos abiertos. En la adsorción en monocapa, todas las moléculas adsorbidas están en contacto con la capa superficial del adsorbente, mientras que no ocurre así en multicapa pues el espacio de adsorción sirve de acomodo a más de una capa de moléculas. Se define entonces la *capacidad de la monocapa*

$(n_m^a)$  como la cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas. El área superficial del adsorbente ( $A_s$ ) se puede calcular a partir de la capacidad de la monocapa ( $n_m^a$ ), siempre que se conozca el área ( $a_m$ ) que ocupa efectivamente una molécula adsorbida en la monocapa completa. Entonces:

$$A_s = n_m^a \cdot L \cdot a_m \quad [6.1]$$

donde L es la constante de Avogadro.

A partir de  $A_s$  se puede definir el área superficial específica ( $a_s=A_s/m$ ), que está referida a la unidad de masa del adsorbente y a la que se suele denominar como *área específica* o *superficie específica*.

El método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) de adsorción de gases es el procedimiento estándar más ampliamente usado para la determinación del área superficial de materiales porosos, a pesar de la excesiva simplificación del modelo en que se basa la teoría (Sing *et al.*, 1985). La ecuación BET (Brunauer *et al.*, 1938) se suele aplicar en su forma lineal, de manera que se pueda despejar el valor  $n_m^a$  y calcular el área superficial del adsorbente.

$$\frac{p}{n^a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m^a \cdot C} + \frac{(C-1)}{n_m^a \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad [6.2]$$

donde  $n^a$  es la cantidad adsorbida la presión relativa  $p/p_0$ . De acuerdo con esta teoría, C se relaciona exponencialmente con la entalpía de adsorción de la primera capa adsorbida, si bien actualmente se acepta que constituye una simple indicación de la magnitud de la energía de interacción adsorbente-adsorbato. Un alto valor de C ( $C \approx 100$ ) se asocia con un codo bien definido en la isoterma, mientras que no ocurre así si C es bajo ( $C \leq 20$ ), lo que hace que el cálculo de la superficie BET pierda significado teórico.

La determinación del área superficial se ha basado en la isoterma de adsorción del nitrógeno, que es considerado el adsorbible más adecuado para este cálculo. Para ello se parte de la suposición de que la monocapa BET tiene un empaquetamiento compacto, con  $a_m(N_2) = 0,162 \text{ nm}^2$  a 77 K, a pesar de que no es probable que exista un valor de  $a_m(N_2)$  estrictamente constante, sino que a esta temperatura puede variar según el empaquetamiento. Se recomienda usar nitrógeno para la determinación del área superficial pues, aparte de que a una temperatura de 77 K pueden medirse isotermas completas, los valores ajustados de  $a_m$  para un adsorbible particular dependen de la temperatura y de la superficie adsorbente, así como del valor calculado para el empaquetamiento compacto. En cuanto a adsorción de gases,

también se ha obtenido la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> con el fin de confirmar los resultados obtenidos acerca de la distribución de tamaño de poro a partir de la adsorción de N<sub>2</sub>. La medida de la adsorción de CO<sub>2</sub> incluye el área interna de poros de diámetro <20 Å, poros que resultarían inaccesibles a moléculas o iones en disolución (Linge, 1989).

De acuerdo con la teoría clásica de Langmuir, la adsorción límite en la región plana de la isoterma de adsorción representa el final del recubrimiento de la monocapa y puede usarse, por tanto, para el cálculo del área superficial. Extendiendo esta teoría a procesos de adsorción en fase líquida se pretende hallar el área superficial de los materiales en función de los resultados de adsorción obtenidos en los ensayos anteriormente descritos. Una vez conocida la capacidad de retención de cada especie por parte de los diferentes adsorbentes, se va a tratar de determinar la que se ha llamado *superficie accesible* al adsorbato (Gómez *et al.*, 1986, Linge, 1989), considerando para cada muestra concreta la proyección plana del azul de metileno y del yodo.

El papel de la adsorción de gases para la determinación del área superficial de materiales sólidos está muy extendido, pero, a pesar de ello, existe aún una gran falta de acuerdo general en cuanto a la evaluación, presentación e interpretación de datos (Sing *et al.*, 1985). Además de diversos intentos para establecer procedimientos normalizados de determinación del área superficial por el método BET de adsorción de nitrógeno (BS4359, 1969; ASTM D3663-78, 1978; DIN66131, 1973), también se han publicado potenciales fuentes de error en la determinación del área superficial mediante adsorción de gases (Everett *et al.*, 1974). En cuanto a la adsorción en fase líquida, a pesar de su aplicación en la caracterización de materiales adsorbentes (Rodríguez Reinoso, 1997) su uso no está tan establecido como la adsorción de gases en lo que a determinación de áreas superficiales se refiere. Ha de tenerse en cuenta que, si bien en el caso de la adsorción de gases se debería hablar de *área Langmuir* o *área BET* indicando las condiciones y si el valor de C es adecuado (Sing *et al.*, 1985), en el caso de la utilización de la adsorción en fase líquida para el cálculo de la *superficie accesible*, las fuentes de error y las condiciones operacionales no están tan definidas.

## 6.2.6 ENSAYOS DE ADSORCIÓN EN CONTINUO CON AZUL DE METILENO

La adsorción mediante carbón activado en lecho fijo es una tecnología muy común en el tratamiento de aguas y en procesos de decoloración. En general su uso está muy extendido puesto que la operación en continuo resulta más económica que la operación discontinua y ha encontrado mayores aplicaciones (Ramalho, 1991). Por ello, una vez estudiada la operación

en discontinuo se va a realizar una experiencia de adsorción de azul de metileno en continuo, utilizando como adsorbentes los materiales producidos a partir de lodos de depuradora.

Los ensayos realizados bajo agitación magnética van a proporcionar una aproximación al comportamiento como adsorbente de los materiales producidos, de manera que, según los niveles de adsorción alcanzados, se podrá decidir si utilizarlos en lecho fijo.

En cualquier caso, ha de tenerse presente que, aunque se emplee el mismo material adsorbente, los procesos de adsorción en discontinuo y en continuo son diferentes. En primer lugar, el tamaño de partícula que se utiliza en la práctica, suele ser mayor en columna que cuando se trata de un proceso de agitación, por lo que la difusión constituye un factor más influyente en columna (López *et al.*, 1998). Sin embargo, la diferencia más importante es que en lecho fijo la concentración en solución nunca alcanza el equilibrio puesto que hay un aporte continuo de soluto a la columna. Por otro lado, en sistemas agitados nunca se alcanza la completa utilización de la capacidad total de adsorción (Gupta *et al.*, 1997). Las isotermas de adsorción se han utilizado tradicionalmente como base de investigaciones preliminares para el diseño de columna así como para fijar los parámetros operacionales. Pero en la práctica el soporte técnico final normalmente es de tipo columna pues las isotermas no aportan datos a escala real para sistemas en lecho fijo y la única forma segura de diseñar un sistema de adsorción en lecho fijo es llevar a cabo ensayos a escala semipiloto en columnas bajo condiciones similares a las de operación a escala real (Ramalho, 1991).

Utilizando un adsorbente producido a partir de lodos de depuradora se ha desarrollado el procedimiento de diseño de columnas de carbón activo (Eckenfelder, 1970) y, para hallar los parámetros característicos del sistema a escala semipiloto, se van a poner en operación tres columnas de vidrio de diámetro interno 1,4 cm. Estas columnas se rellenaron con 20 g (col-1), 35 g (col-2) y 50 g (col-3) de adsorbente, de manera que su altura era 23,7 cm, 35,2 cm y 55,5 cm respectivamente. Como tamaño de partícula del material se ha escogido la fracción entre 0,125 mm y 1,5 mm, retirando así las partículas más finas, que habitualmente no se utilizan en procesos de adsorción en lecho fijo y que pueden provocar obstrucciones.

Las columnas recibieron como influente una disolución de 15 mg/L de azul de metileno, que se ha ido bombeando de manera simultánea a las tres columnas mediante una bomba peristáltica que a 3 r.p.m. aportaba un flujo de 1,61 mL/min. Por gravedad, esta disolución de azul de metileno ha recorrido la columna correspondiente.

A la salida de la columna el efluente se recoge y mediante una bomba temporizada es bombeado hacia un espectrofotómetro visible, en el que se mide la absorbancia de la luz a una

longitud de onda de 666 nm. La cubeta utilizada está especialmente diseñada para recibir la disolución de concentración desconocida de manera continua, para lo cual cuenta con una conexión de entrada que llega de la bomba y otra de salida que es el rechazo que sale del espectrofotómetro. El influente se preparó a una concentración de azul de metileno tal que, cualquiera que fuera el nivel de adsorción, la concentración del efluente se mantuviera dentro del rango de la curva de calibrado del espectrofotómetro. Así se evita la necesidad de realizar diluciones, lo que impediría la medida en continuo de la concentración.

Se conectó un PC en paralelo con el espectrofotómetro, de manera que los datos de absorbancia que el espectrofotómetro medía pudieran ser almacenados en un archivo de texto para luego, mediante una hoja de cálculo, ser sustituidos en la curva de calibrado de azul de metileno. El espectrofotómetro ha de estar funcionando en modo continuo por lo que en el PC hubo de utilizarse un programa especialmente diseñado para poder realizar un registro periódico de datos. Teniendo en cuenta esto, ha de acoplarse la periodicidad de la bomba que envía la disolución al espectrofotómetro con la del programa, que ha de estar retrasada respecto a la anterior con objeto de que la cubeta esté llena y la medida de la absorbancia se haya estabilizado cuando se registre el dato.

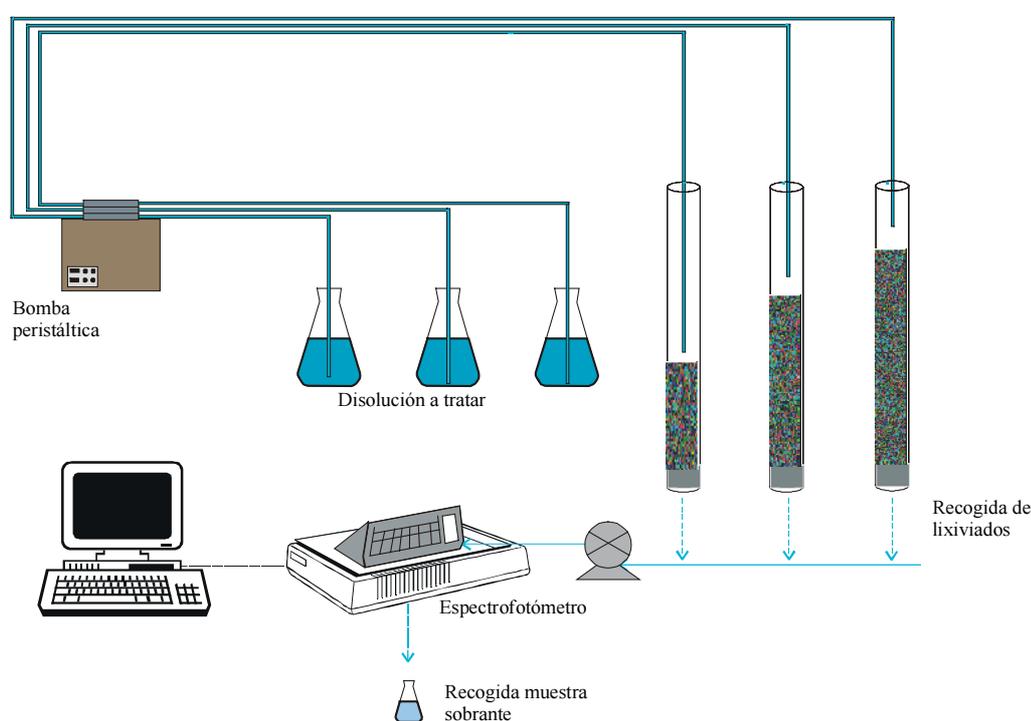


Figura 6.1. Esquema del ensayo de adsorción en columnas utilizando material adsorbente producido a partir de lodos de depuradora.

Con la finalidad de poder llevar un control manual y comprobar el buen funcionamiento del sistema se realizaron también medidas periódicas de la concentración de azul de metileno. El rechazo a la salida del espectrofotómetro conectado al sistema se recogía para medir su concentración de la misma manera que en las pruebas en discontinuo. De forma paralela se llevó a cabo el registro del volumen de efluente correspondiente a cada columna.

En la figura 6.1 puede observarse un modelo del diseño del sistema.

El diseño de la operación del sistema de adsorción en lecho fijo se ha realizado de manera que haya una alimentación superior y el efluente salga de la columna por la parte inferior y pueda medirse su concentración. La disolución irá descendiendo a través de la columna y conforme esto ocurre se espera que el azul de metileno vaya siendo retenido por el adsorbente de una forma gradual. En estos sistemas no se observa demarcación neta entre el agua purificada y la alimentación, sino que se forma una *zona de adsorción*, que es la porción activa de la columna, en la cual la concentración, en este caso de azul de metileno, varía desde un máximo, al final de la zona, hasta prácticamente cero en la parte inicial de la misma. La concentración del adsorbato en el efluente va a ir aumentando conforme se vaya *agotando* la columna.

En la práctica suele pararse la operación cuando en el efluente se alcanza una *concentración de ruptura* por encima de la cual no sería rentable seguir funcionando. Aunque en este ensayo se hayan llevado las columnas hasta su agotamiento total, para realizar los cálculos correspondientes, se ha establecido, como *concentración de ruptura*, 0,2 mg/L de azul de metileno en disolución, concentración a partir de la cual se puede empezar a percibir visualmente un tono ligeramente azulado.

## 6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.3.1 ENSAYOS DE ADSORCIÓN EN DISCONTINUO CON AZUL DE METILENO

- *CINÉTICAS DE ADSORCIÓN*

Las cinéticas de sorción se realizaron con el fin de poder determinar, para cada una de las muestras, el tiempo de agitación necesario para alcanzar el equilibrio en el proceso de adsorción de azul de metileno. En la tabla 6.3 se pueden observar las diferencias notables que

existen ya no sólo entre los diferentes tipos de muestras (LLEs, Lens, LLEa y Lena) sino también, y para un mismo tipo de muestra, entre las diferentes granulometrías (g1, g2, g3 y g4). Los tiempos de equilibrio están comprendidos entre valores que van desde los 20 min de LLEsg3 hasta los 510 min de Lenag1, habiéndose obtenido para el carbón activo comercial un tiempo de equilibrio de 30 min. Como ejemplo de la variación debida al efecto de la diferencia de granulometría previa a la activación, para una misma muestra, se tiene que para LLEag2 el tiempo de equilibrio es de 75 min mientras que para LLEag4 este es de 420 min. Para el carbón activo se ha obtenido un tiempo de equilibrio de 30 min, del mismo orden que el correspondiente a los lodos LLEg3 pero inferior a la media de los obtenidos para los adsorbentes producidos.

En el caso de los lodos simplemente pirolizados no ha sido posible determinar el tiempo de equilibrio como se ha hecho para el resto de las muestras. El nivel de adsorción no ha llegado a estabilizarse pues los cuatro grupos granulométricos de ambos tipos de lodos pirolizados mostraron una cinética escalonada en el tiempo. Asimismo se observó que, en algunos casos, se producía cierta desorción en las etapas finales de la cinética, según transcurría el tiempo de agitación. El comportamiento descrito por parte de los lodos pirolizados se refleja en la figura 5.2, en la que aparece la cinética de adsorción de azul de metileno desarrollada por los lodos pirolizados LLEg1 y Leng1.

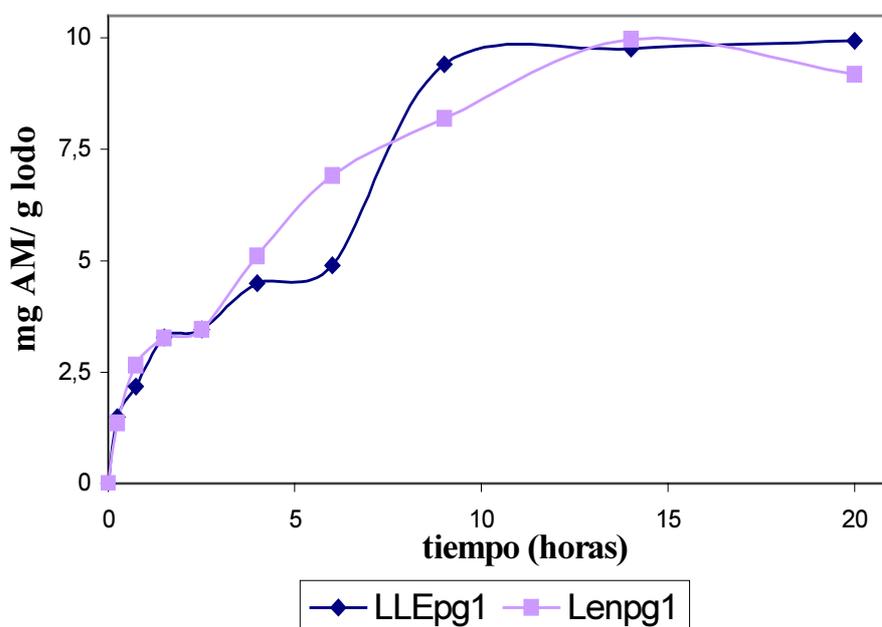


Figura 6.2. Cinéticas de adsorción de azul de metileno desarrolladas por los lodos pirolizados LLEpg1 y Leng1.

Utilizando como adsorbentes tanto lodos secos como activados, la concentración de azul de metileno en disolución fue disminuyendo de manera continua conforme transcurría el tiempo de agitación hasta alcanzar un nivel de equilibrio, característico para cada muestra y que no se superaba para mayores tiempos de contacto bajo agitación. En cuanto a los lodos secos, como era de esperar, el tiempo de agitación necesario para que se produzca el equilibrio adsorción–desorción disminuye con la disminución del tamaño de partícula, pues los problemas de difusión son menores. En el caso de los lodos activados no se observa esta tendencia pues, tras el proceso de activación, estos lodos no conservan la granulometría original. La granulometría, en el caso de los lodos activados, hace referencia al tamaño de partícula de los materiales de partida, cuya clasificación se realizó con el fin de comprobar si la activación se veía afectada de alguna manera.

*Tabla 6.3. Tiempos de equilibrio en minutos determinados a partir de las cinéticas de sorción correspondientes a cada muestra según el tamaño de partícula*

tamaño de partícula	tequ (LLEs)	tequ (Lens)	tequ (LLEa)	tequ (Lena)
	minutos	minutos	minutos	minutos
g1( $1 < d < 1,5\text{mm}$ )	45	225	240	510
g2( $0,5 < d < 1\text{mm}$ )	45	200	75	45
g3( $0,125 < d < 0,5\text{mm}$ )	20	80	150	420
g4( $d < 0,125\text{mm}$ )	20	75	420	90

Manteniendo en cada caso el tiempo de agitación necesario para obtener el equilibrio (Tabla 6.3) y realizando los ensayos a partir de diferentes concentraciones de azul de metileno se obtuvieron, para los diferentes tamaños de partícula, los niveles de adsorción que aparecen en las siguientes figuras.

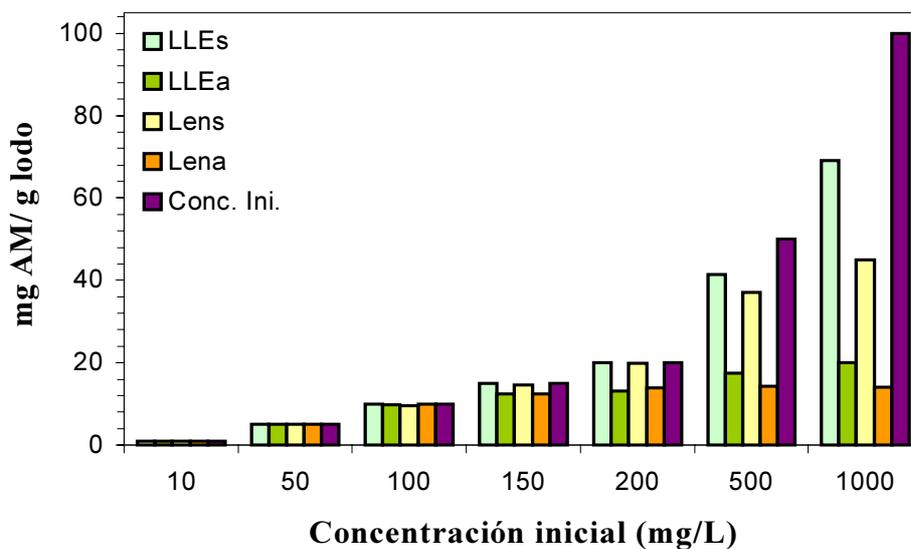


Figura 6.3. Capacidad de adsorción de las diferentes muestras de lodos con un tamaño de partícula g1 ( $1 < d < 1,5$  mm).

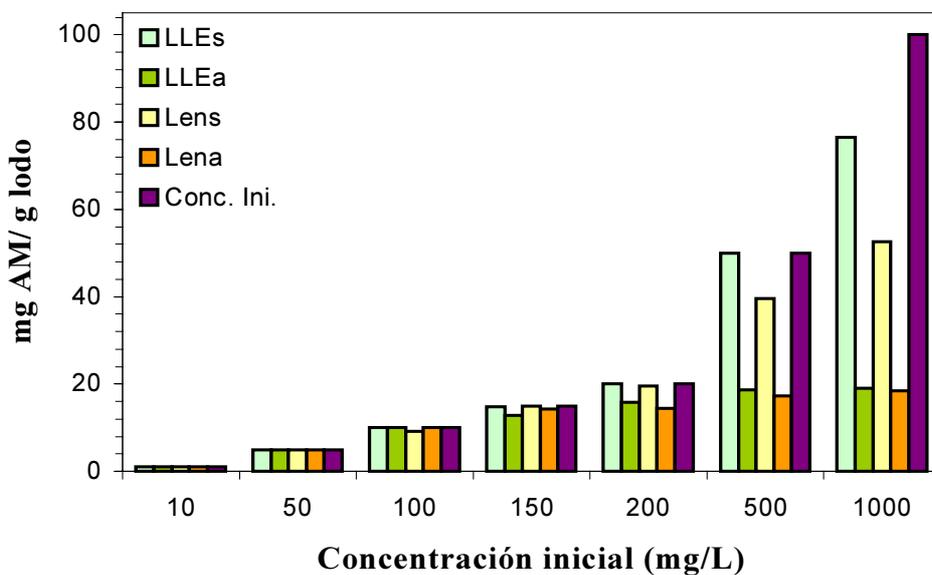


Figura 6.4. Capacidad de adsorción de las diferentes muestras de lodos con un tamaño de partícula g2 ( $0,5 < d < 1$  mm).

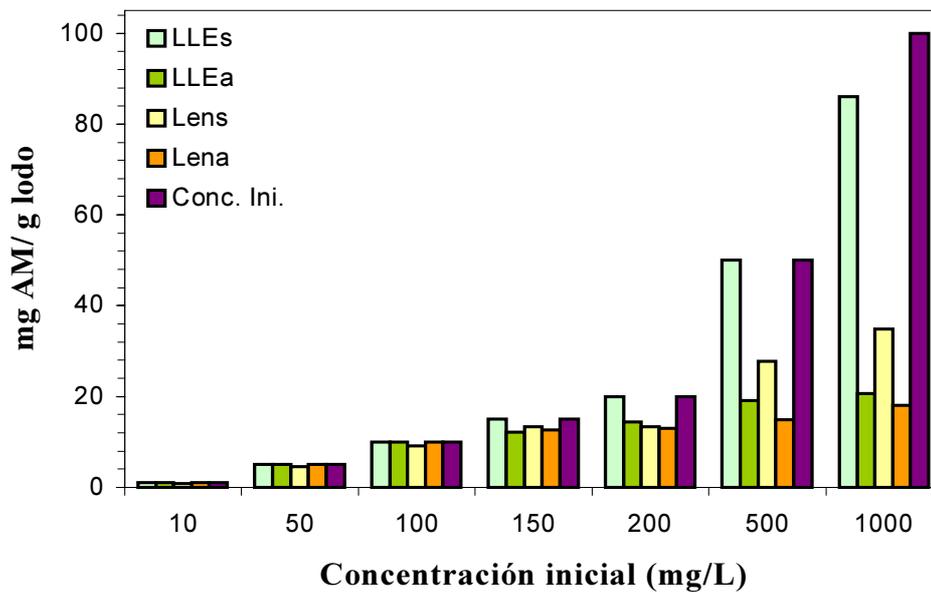


Figura 6.5. Capacidad de adsorción de las diferentes muestras de lodos con un tamaño de partícula g3 ( $0,125 < d < 0,5$  mm)

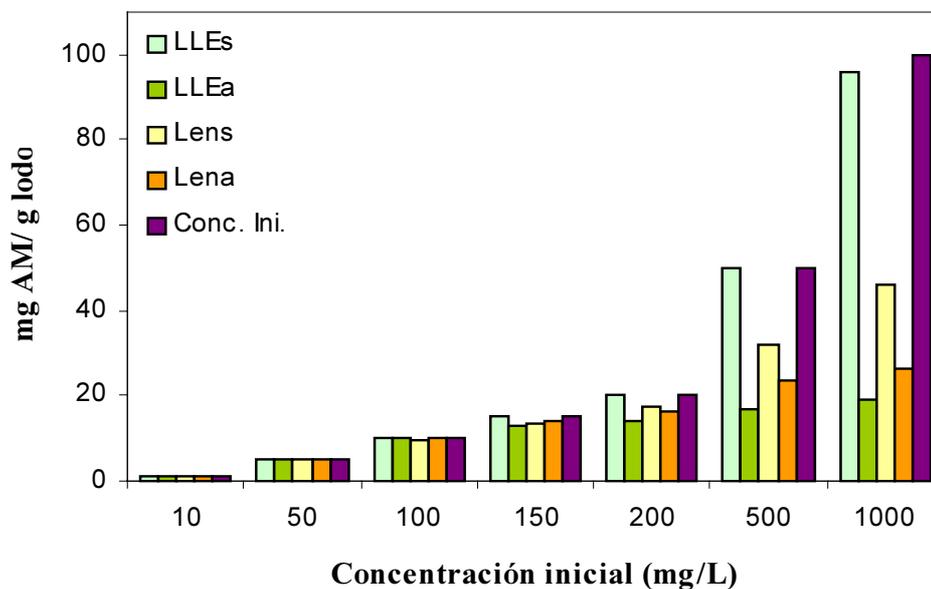


Figura 6.6. Capacidad de adsorción de las diferentes muestras de lodos con un tamaño de partícula g4 ( $d < 0,125$  mm)

Se ha comprobado la alta capacidad de adsorción por parte de los lodos secos y se puede apreciar como LLEs y Lens, es decir, aquellos lodos que no han sufrido ningún proceso de activación ni de pirólisis, son los que alcanzan un mayor nivel de retención de azul de metileno, destacando, dentro de los mismos, los LLEs, que llegan a alcanzar niveles de

adsorción de hasta 95,9 mg de azul de metileno para una concentración inicial de adsorbato de 1000 mg/L, en un volumen de disolución de 0,1 L.

En el caso de los lodos secos no existen apenas diferencias en el nivel de adsorción alcanzado entre las diferentes granulometrías pertenecientes a un mismo tipo de muestra, salvo para los casos de concentraciones iniciales elevadas (500 y 1000 mg/L), siendo aún más notable la semejanza existente en la adsorción por parte de diferentes granulometrías pertenecientes a un mismo tipo de muestra para el caso de las que han surgido del proceso de activación. Esto confirma que, al clasificar una misma muestra en sus diferentes granulometrías, se está haciendo una clasificación, no tanto del nivel de adsorción a alcanzar como de la cinética del proceso. La transferencia del adsorbato en los poros de la partícula hacia las superficies internas de la misma y la difusión superficial en los poros internos son aspectos vinculados al tamaño de partícula y que determinan en gran medida la cinética del proceso.

En cuanto a la activación puede verse afectada por el tamaño de partícula, tal y como se planteó con relación al tamizado, puesto que no ya la cinética sino también la capacidad de adsorción varían de unos grupos a otros. Sin embargo no se observa una tendencia clara que confirme esto. Por otro lado, con el proceso de activación se observa que da lugar a una mayor homogeneidad en la muestra de origen, bien proceda de LLE, bien de Len. Así, como se puede ver en las figuras anteriores (Figuras 6.3, 6.4, 6.5 y 6.6), si entre los LLEs y Lens existen distancias en cuanto a los niveles de adsorción, éstas se acortan tras el proceso de activación.

En las figuras que siguen a continuación (Figuras 6.7, 6.8, 6.9 y 6.10) se muestran las cinéticas de sorción que se han obtenido partiendo de diferentes concentraciones iniciales de azul de metileno.

Cuanto mayor es la concentración inicial de la que se parte en las cinéticas, menor es el porcentaje de la misma que las muestras son capaces de retener. Esto indica que existe un nivel de adsorción de azul de metileno por encima del cual no se produce adsorción aunque la concentración en disolución aumente. Este nivel es característico de cada adsorbente, de manera que los lodos secos han mostrado mayor capacidad de retención de azul de metileno que las respectivas muestras activadas.

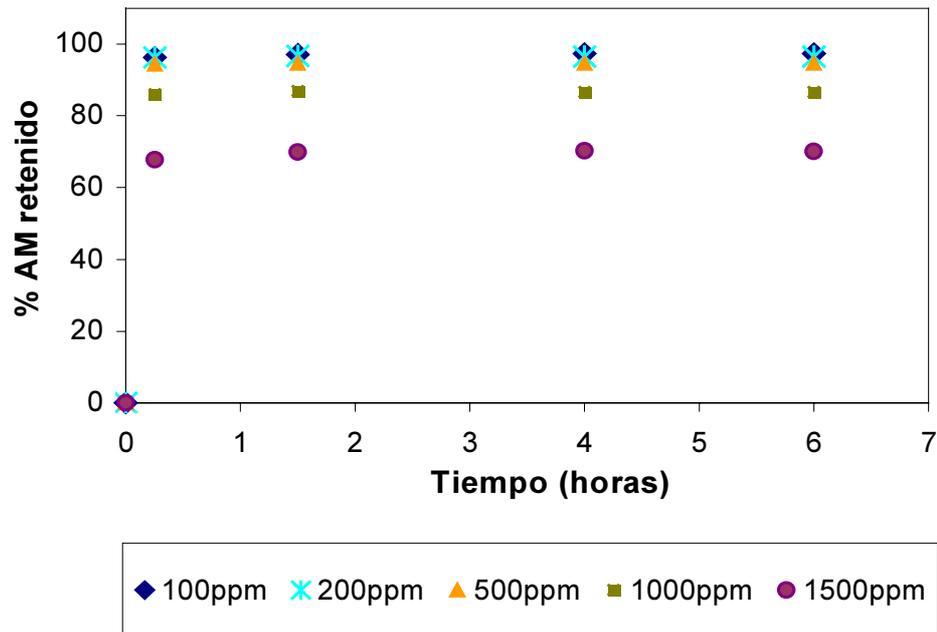


Figura 6.7. Cinéticas de sorción de azul de metileno (AM) partiendo de diferentes concentraciones iniciales y utilizando como adsorbente los lodos LLEs con tamaño de partícula g4 ( $d < 0,125$  mm).

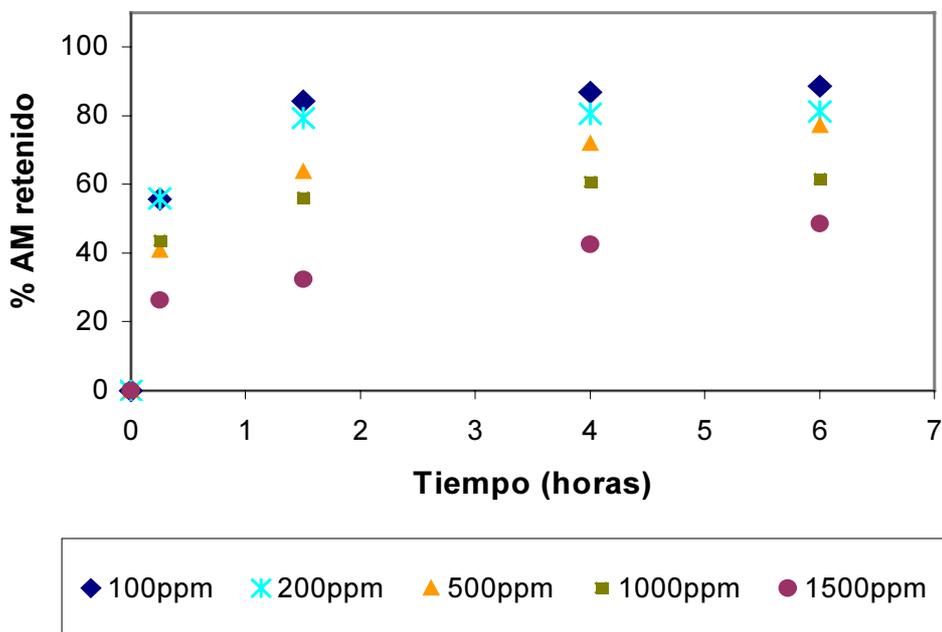


Figura 6.8. Cinéticas de sorción de azul de metileno (AM) partiendo de diferentes concentraciones iniciales y utilizando como adsorbente los lodos Lens con tamaño de partícula g4 ( $d < 0,125$  mm).

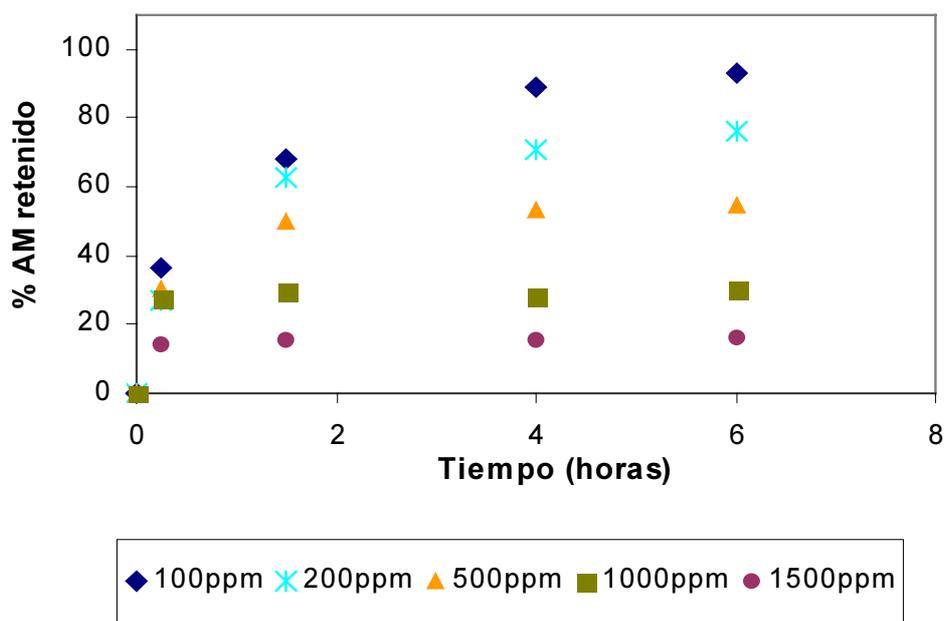


Figura 6.9. Cinéticas de sorción de azul de metileno (AM) partiendo de diferentes concentraciones iniciales y utilizando como adsorbente los lodos LLEa con tamaño de partícula g4 ( $d < 0,125$  mm).

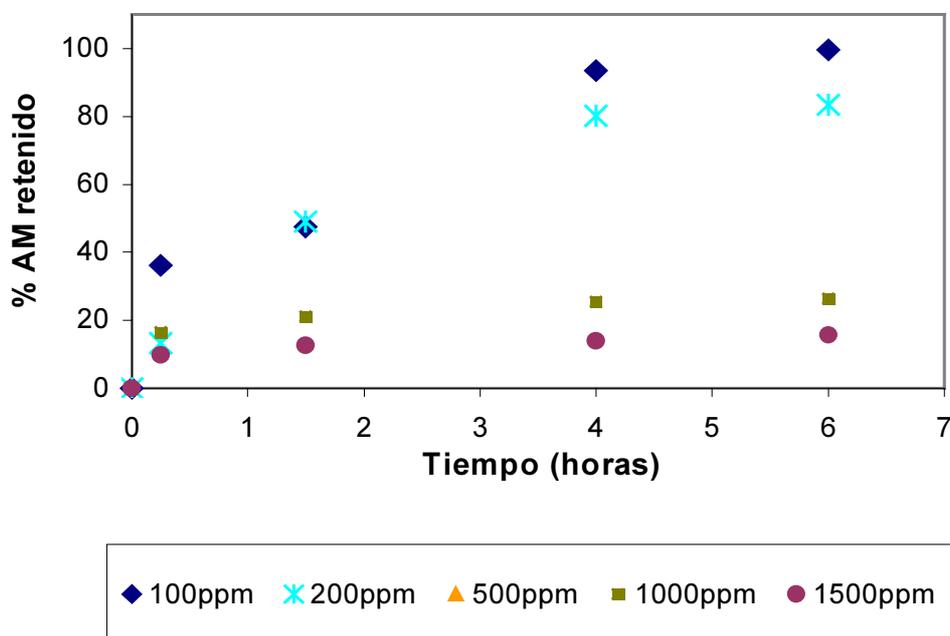


Figura 6.10. Cinéticas de sorción de azul de metileno (AM) partiendo de diferentes concentraciones iniciales y utilizando como adsorbente los lodos Lena con tamaño de partícula g4 ( $d < 0,125$  mm).

Los LLEs son los que mayor capacidad de retención parecen tener y llegan a reducir la concentración de azul de metileno hasta un 70% cuando se parte de 1500 ppm mientras que los LLEa en ese caso sólo adsorben un 16%. Se observa como para las concentraciones mayores (1000 y 1500 mg/L), aunque el nivel de adsorción es bastante elevado en el caso de los lodos secos, el residuo remanente es bastante considerable. Para el resto de las concentraciones iniciales (100, 150, 200 y 500 mg/L) se consiguen muy buenos porcentajes de retención de azul de metileno, tanto mejores cuanto menor es la concentración inicial. Por tanto, en el caso de concentraciones muy elevadas sería necesario utilizar una mayor cantidad de adsorbente para conseguir reducir la concentración residual de azul de metileno hasta niveles más bajos.

Partiendo de diferentes concentraciones iniciales, los lodos secos presentan curvas cinéticas muy similares lo que verifica la idea expresada anteriormente, es decir, que para igual fracción granulométrica parece que apenas existen diferencias respecto a la cinética del proceso. Las cinéticas, por otro lado, son también más rápidas en el caso de los lodos secos, especialmente para LLE, mostrando tiempos de equilibrio del mismo orden para todas las concentraciones iniciales empleadas. Por el contrario los lodos activados muestran perfiles cinéticos bien diferentes según la concentración inicial, de manera que para concentraciones altas alcanzan antes el nivel máximo de adsorción y para las concentraciones más bajas la disminución de azul de metileno en disolución sigue produciéndose a lo largo de más tiempo. Esto puede tener algo que ver con el proceso adsorción-desorción que se está produciendo, de manera que, al tener menor capacidad de retención de azul de metileno los lodos activados que los lodos secos las concentraciones más altas favorecen que se alcance antes el nivel máximo de adsorción.

- **ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.**

A partir de los datos obtenidos en las experiencias de adsorción de azul de metileno con diferentes concentraciones iniciales, se han representado las isotermas de adsorción. Las medidas se han realizado tras un periodo de contacto entre adsorbente y adsorbato igual a los tiempos de equilibrio obtenidos en las cinéticas de sorción.

En todos los casos las isotermas correspondientes a la adsorción de azul de metileno fueron de tipo I (Brunauer *et al.*, 1938), consideradas como de adsorción fuerte en monocapa. La isoterma tiene una apariencia de curva convexa hacia arriba en toda su longitud, tendiendo hacia un cierto nivel de adsorción que se correspondería con el final del recubrimiento de la monocapa de acuerdo con la teoría clásica de Langmuir (Sing *et al.*, 1985).

Son dos los modelos a los que se han intentado ajustar estas curvas obtenidas, el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich.

El modelo de Langmuir es un modelo teórico que asume que la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente, que la energía de adsorción es constante y uniforme en toda la superficie y que no se produce transmigración de las moléculas de adsorbato en el plano superficial (Yenkie & Natarajan, 1993). Viene definido por la ecuación:

$$Y = \frac{Q \cdot K_1 \cdot x}{1 + K_1 \cdot x} \quad [6.3]$$

donde  $Y$  es la concentración de azul de metileno adsorbida en mg/L por cada gramo de adsorbente utilizado,  $x$  la concentración de azul de metileno en mg/L presente en la solución tras una agitación durante un tiempo igual al tiempo de equilibrio,  $Q$  una constante relacionada con la capacidad de adsorción y  $K_1$  una constante referida a la energía de adsorción.

Freundlich propone un modelo empírico usado para el caso de energías superficiales heterogéneas, correspondiente a una distribución exponencial de los calores de adsorción. Viene definido por la ecuación:

$$Y = K_f \cdot x^{1/n} \quad [6.4]$$

siendo  $Y$  la concentración de azul de metileno adsorbida en mg/L por cada gramo de adsorbente utilizado,  $x$  la concentración de azul de metileno en mg/L presente en la solución tras una agitación durante un tiempo igual al tiempo de equilibrio,  $K_f$  una constante relacionada con la capacidad de adsorción y  $n$  una constante relacionada con la intensidad del proceso.

En las siguientes figuras se muestran los niveles de adsorción de azul de metileno alcanzados por las distintas muestras frente a la concentración de equilibrio en solución ( $C_e$ ) así como los ajustes correspondientes a las isothermas de adsorción según los modelos que ya han sido descritos.

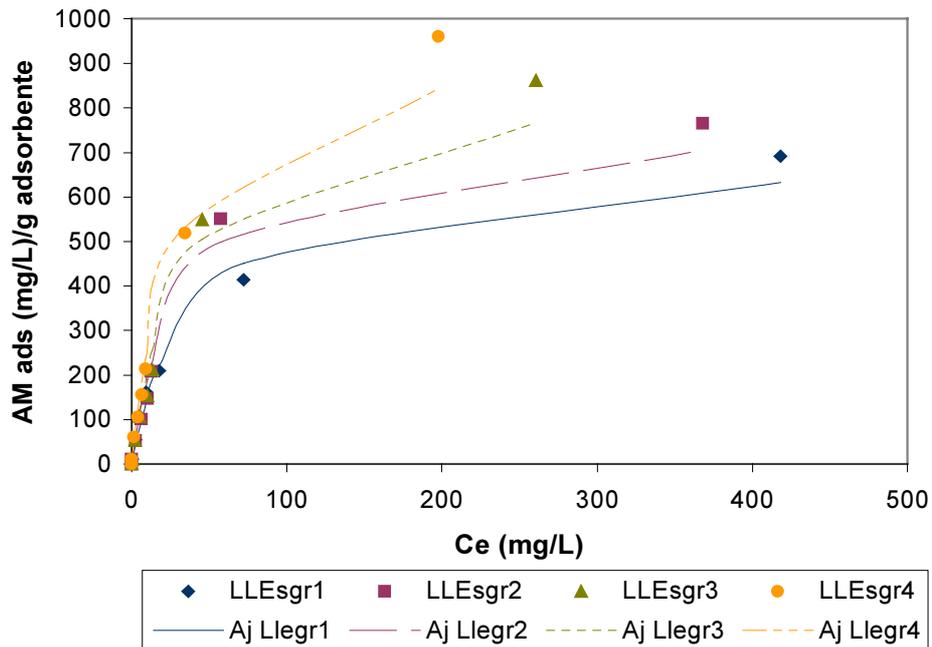


Figura 6.11. Ajustes de las isothermas correspondientes a los ensayos de adsorción de azul de metileno utilizando como adsorbentes los lodos LLEs y diferenciando los cuatro tamaños de partícula considerados. Se representan en este caso los ajustes al modelo de Langmuir.

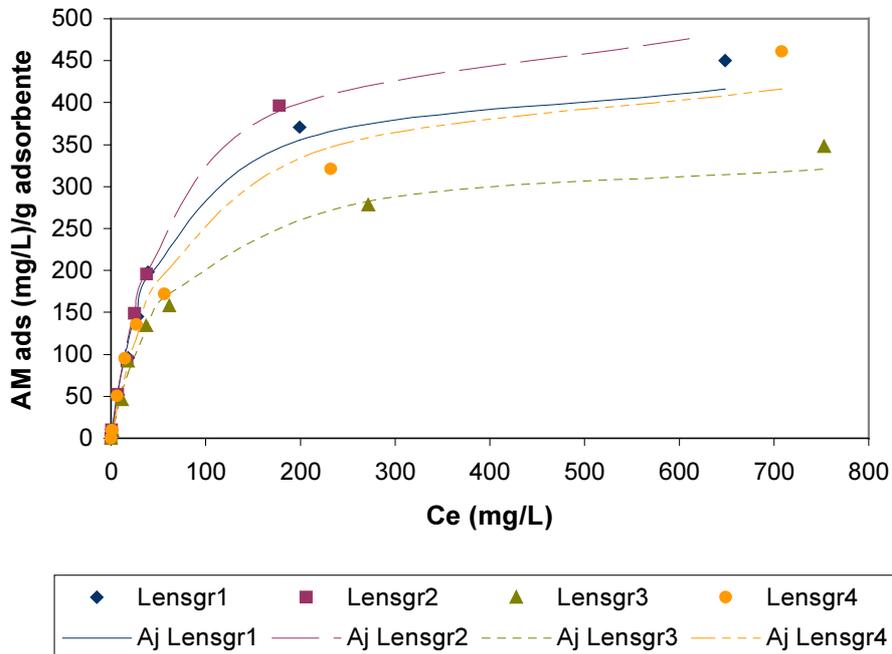


Figura 6.12. Ajustes de las isothermas correspondientes a los ensayos de adsorción de azul de metileno utilizando como adsorbentes los lodos Lens y diferenciando los cuatro tamaños de partícula considerados. Se representan en este caso los ajustes al modelo de Langmuir.

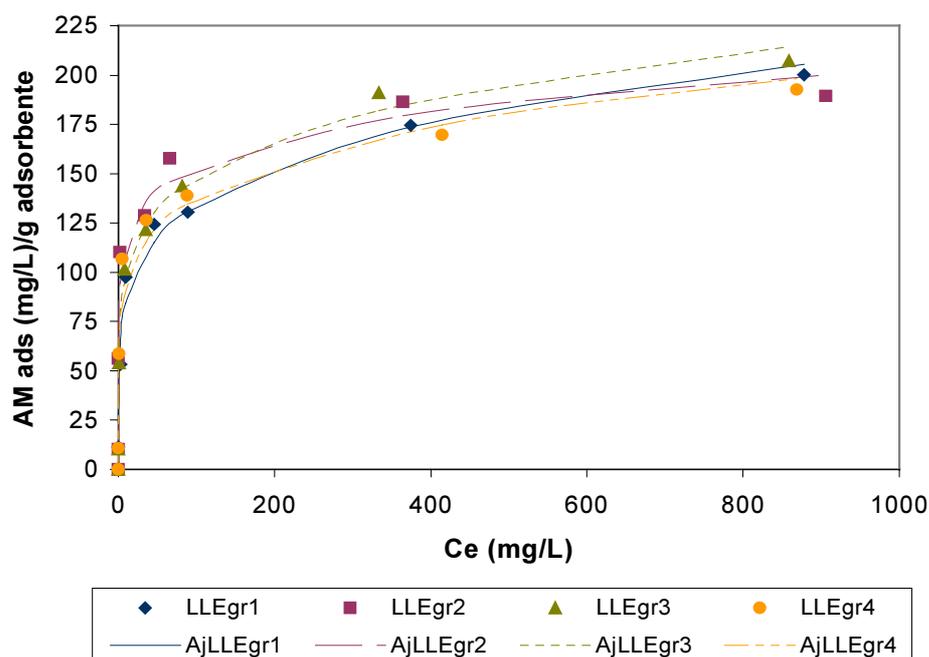


Figura 6.13. Ajustes de las isoterma correspondientes a los ensayos de adsorción de azul de metileno utilizando como adsorbentes los lodos LLEa y diferenciando los cuatro tamaños de partícula considerados. Se representan en este caso los ajustes al modelo de Freundlich.

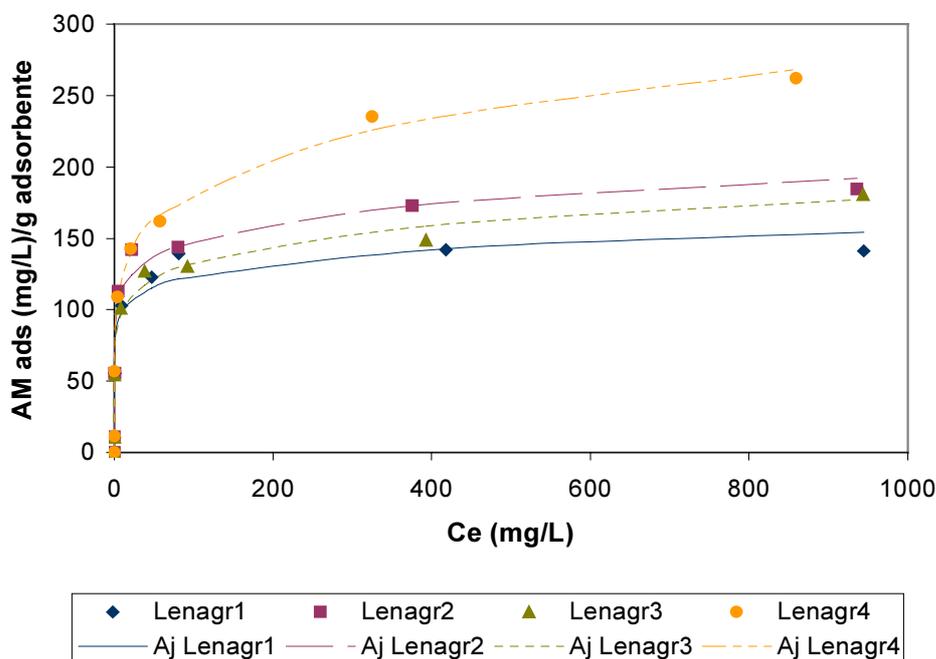


Figura 6.14. Ajustes de las isoterma correspondientes a los ensayos de adsorción de azul de metileno utilizando como adsorbentes los lodos Lena y diferenciando los cuatro tamaños de partícula considerados. Se representan en este caso los ajustes al modelo de Freundlich.

En cada caso se ha representado el ajuste de la isoterma según el modelo que mejor describía la adsorción de azul de metileno por parte de las muestras. Los ajustes obtenidos para los dos modelos pueden ser observados en la tabla que sigue a continuación, en la que se representa el coeficiente de determinación obtenido acompañado del valor de los parámetros característicos de los dos modelos estudiados. Los resultados de adsorción de azul de metileno por parte del carbón activo comercial se han ajustado también a estos dos modelos, apareciendo reflejados junto al resto en la tabla 6.4.

*Tabla 6.4. Coeficientes de determinación de los ajustes según los modelos de Freundlich y de Langmuir correspondientes a las isotermas de adsorción de azul de metileno por las distintas muestras. ( $K_L$ = parámetro característico del modelo Langmuir.  $K_f$  y  $n$ = parámetros del modelo de Freundlich).*

Lodos	Ajuste al modelo Langmuir		Ajuste al modelo Freundlich		
	C. D.	$K_L$ (L/mg)	C. D.	$K_f$ (mg/g)	$n$ (g/L)
LLEsg1	0,9852	0,0260	0,9821	64,9679	2,5221
LLEsg2	0,9830	0,0326	0,9293	78,1329	2,5282
LLEsg3	0,9763	0,0313	0,9547	64,7931	2,1983
LLEsg4	0,9795	0,0365	0,9814	77,5031	2,0812
Lenag1	0,9898	0,0189	0,9540	42,3400	2,6617
Lenag2	0,9888	0,0162	0,9675	40,5898	2,4618
Lenag3	0,9886	0,0159	0,9706	31,3064	2,6918
Lenag4	0,9765	0,0131	0,9907	32,7376	2,4576
LLEag1	0,9034	0,0545	0,9834	53,9321	5,0643
LLEag2	0,8935	0,8187	0,9726	88,2310	8,3149
LLEag3	0,8930	0,0661	0,9906	66,1299	5,7384
LLEag4	0,8310	0,1689	0,9343	63,0365	5,9087
Lenag1	0,9448	1,6070	0,9598	79,0970	10,2333
Lenag2	0,9162	0,3407	0,9710	86,6752	8,6061
Lenag3	0,8329	0,0988	0,9867	73,2474	7,7439
Lenag4	0,8822	0,0635	0,9950	81,5699	5,6748
carbón comercial	0,9255	0,4827	0,9607	178,2014	4,5925

Para el caso de las muestras que solamente han sido secadas a 105°C (LLEs y Lens) se observa que si bien tanto con el modelo de Langmuir como con el de Freundlich, en términos generales, se consiguen buenos niveles de ajuste, existe una ligera tendencia a conseguir un mejor ajuste con el de Langmuir. Sin embargo, para las muestras que han seguido el proceso de activación descrito (LLEa y Lena) con el modelo de Freundlich se logran buenos niveles de ajuste, pero no sucede lo mismo con el modelo de Langmuir. Estas diferencias en el grado de ajuste entre los dos modelos considerados radican en la suposición por parte del modelo de Langmuir de homogeneidad energética superficial, suposición que no acepta el modelo de Freundlich, que contempla la existencia de puntos de adsorción más activos en los que se produce la adsorción de un modo preferente.

La influencia de la forma de la isoterma de Langmuir a la hora de considerar la adsorción *favorable* o *desfavorable* ha sido estudiada a partir de la definición del parámetro adimensional  $r$  (Weber & Chakraborti, 1974). Este factor, denominado *factor de separación*, está definido como  $(1+K \cdot C_0)^{-1}$ . De manera que el tipo de isoterma se considera desfavorable si  $r > 1$ , lineal si  $r = 1$ , favorable si  $r < 1$  e irreversible si  $r < 0$ . Todos los casos presentados son de tipo I (Brunauer *et al.*, 1938) y según el factor  $r$  pueden catalogarse como favorables.

En lo que se refiere a los valores obtenidos para el modelo de Freundlich, el valor de la constante  $n$  es una medida de la intensidad de adsorción, valores  $1 < n < 10$  indican un modo de adsorción favorable, tanto más cuanto menor sea  $n$  dentro de este rango (Namasivayam & Senthilkumar, 1998). Las muestras LLEs y Lens muestran valores de la constante  $n$  (Tabla 6.4) que se encuentran comprendidos entre 2 y 3 mientras que para las muestras LLEa y Lena se verifica  $5 < n < 10$ . Esto respalda el hecho de que las dos primeras sean las que consiguen un mayor nivel de azul de metileno adsorbido, tanto más notable cuanto mayor es la concentración inicial.

Con relación al carbón activo comercial, los resultados de adsorción se ajustan mejor al modelo de Freundlich que al de Langmuir. En todo caso, el ajuste correspondiente al modelo de Langmuir aunque ligeramente peor que el correspondiente a los lodos secos es relativamente superior al que mostraban los lodos pirolizados. Destaca el valor del parámetro  $K_f$  correspondiente al ajuste según el modelo de Freundlich de los datos de adsorción por parte del carbón activo comercial, que indica claramente una capacidad superior al resto de las muestras.

En cuanto a los lodos que solamente han seguido el proceso de pirolizado tras la fase de secado (LLEp y Lenp, aparte de alcanzar niveles de adsorción inferiores a los secos y/o los activados), los resultados obtenidos no son fácilmente ajustables a los modelos considerados

para estudiar las isotermas de sorción (Langmuir y Freundlich). Únicamente puede hablarse de una tendencia a producirse adsorción en multicapa, puesto que las cinéticas obtenidas son escalonadas en el tiempo.

### 6.3.2 ÍNDICE DE YODO

Una vez realizado el método normalizado se obtuvieron los valores del índice correspondientes a los materiales adsorbentes producidos a partir de lodos así como el correspondiente al carbón activo comercial con el que se han venido comparando. Los índices de yodo obtenidos se muestran en la tabla 6.5.

Tabla 6.5. Valores del índice de yodo (mg/g de adsorbente) para los diferentes adsorbentes.

Lodos	Índice de yodo (mg yodo/g adsorbente)	R <sup>2</sup>
LLEs	1181	1
LLEp	663	0,9951
LLEa	771	0,9959
Len	521	0,9956
Lenp	341	0,9962
Lena	444	0,9968
carbón comercial	841	0,9998

Los índices obtenidos se encuentran dentro de un rango muy amplio, pero entre ellos sobresale el valor correspondiente a los lodos secos de la depuradora urbana (LLEs), que se encuentra incluso por encima del índice de yodo correspondiente al carbón comercial. Los lodos LLE sometidos a procesos de activación (LLEa) muestran una menor capacidad de adsorción de yodo, pero superior al resto de las muestras. En cuanto a los lodos pirolizados LLEp, a pesar de que muestran un índice de valor inferior al obtenido por los correspondientes lodos secos y/o activados, se puede hablar de una cierta adsorción de yodo.

Para los adsorbentes obtenidos a partir de los lodos de la depuradora de una industria agroalimentaria (Len), los índices de yodo calculados se encuentran todos ellos por debajo del rango 600-1450 que garantiza un 95% de confianza en cuanto a repetibilidad y reproducibilidad. Puesto que no se alcanza este valor, establecido por la norma como límite para la correcta determinación del índice, no se pueden considerar representativos estos resultados.

En cuanto al orden relativo de afinidad que LLEs, LLEp y LLEa han mostrado por el adsorbato, se han obtenido resultados coincidentes para el yodo y el azul de metileno. Los

lodos LLEs seguidos de LLEa muestran una mayor capacidad de adsorción tanto para el yodo como para el azul de metileno, mientras que los LLEp tienen una menor afinidad por ambos adsorbatos. Comparando estos dos adsorbatos según la afinidad mostrada por los distintos materiales, se han alcanzado en todos los casos mayores niveles de adsorción de yodo que de azul de metileno. Esto ocurría también en las pruebas realizadas para una caracterización preliminar de materiales que se describieron en el capítulo anterior. Partiendo de 100 mL de disolución de azul de metileno con una concentración de 1000 mg/L se ha obtenido una capacidad de adsorción de 96 mg/g por parte de los lodos secos (LLEs) frente a 20 mg/g por los activados (LLEa). Aunque el procedimiento de los ensayos sea diferente, a modo comparativo, según los índices de yodo obtenidos, los lodos secos alcanzan niveles de adsorción del orden de 1200 mg/g mientras que los activados son capaces de adsorber unos 771 mg/g de yodo. Los resultados alcanzados por parte de los lodos activados LLEa son ligeramente superiores a los obtenidos por otros autores en trabajos de activación realizados sobre lodos (Martín, 1999), si bien la magnitud de la capacidad de adsorción de los lodos secos LLEs es superior.

### **6.3.3 DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL DE LOS MATERIALES SEGÚN SU CAPACIDAD DE ADSORCIÓN**

Se llevó a cabo la caracterización textural de los materiales adsorbentes obtenidos a partir de los lodos de depuradora urbana (LLE) mediante las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273 K y de N<sub>2</sub> a 77 K.

La superficie BET (N<sub>2</sub>, 77 K) pudo ser determinada tanto para las muestras pirolizadas como de las activadas. En el caso de las muestras secas no se pudieron obtener las correspondientes isothermas debido a la imposibilidad de realizar una desgasificación adecuada, necesaria para realizar esta medida. Para las muestras de lodos pirolizados, el valor de superficie BET (N<sub>2</sub>, 77 K) es del orden de los 80 m<sup>2</sup>/g ( $C < 100$ ), mientras que para las activadas se encuentra en torno a los 390 m<sup>2</sup>/g ( $C > 100$ ). Las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> tienen la misma forma para ambos materiales, pero las correspondientes a los lodos pirolizados alcanzan un menor nivel de adsorción. Esto permite confirmar que la porosidad apenas se ha desarrollado en las muestras pirolizadas, puesto que el nitrógeno para medir esta porosidad parece encontrar dificultades para acceder a los poros. Los resultados obtenidos con los lodos activados indican una porosidad elevada, pero a nivel de microporo. En las figuras 6.15 y 6.16 aparecen, respectivamente, las isothermas de adsorción del N<sub>2</sub> y del CO<sub>2</sub> correspondientes a los lodos activados.

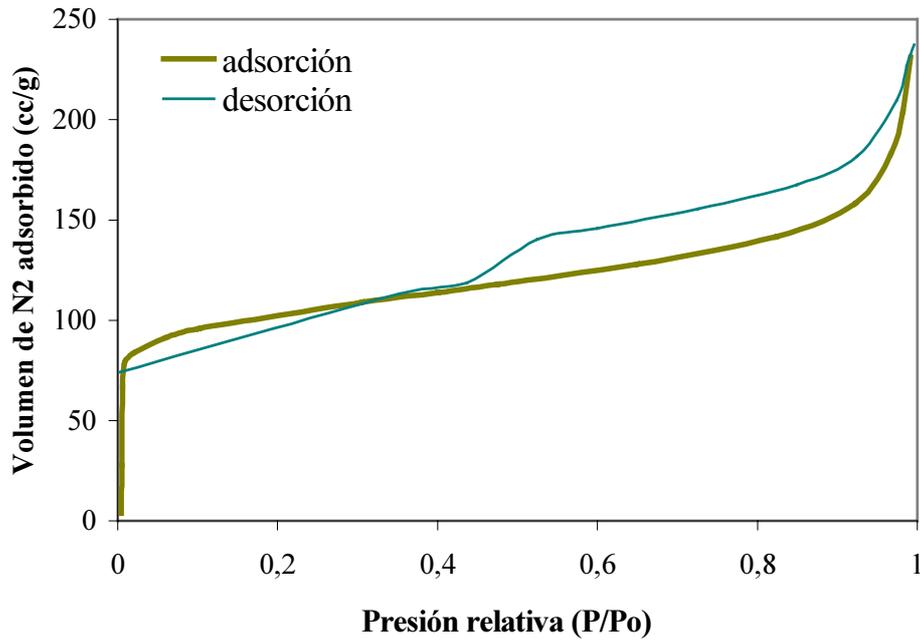


Figura 6.15. Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  correspondientes a los lodos LLEa.

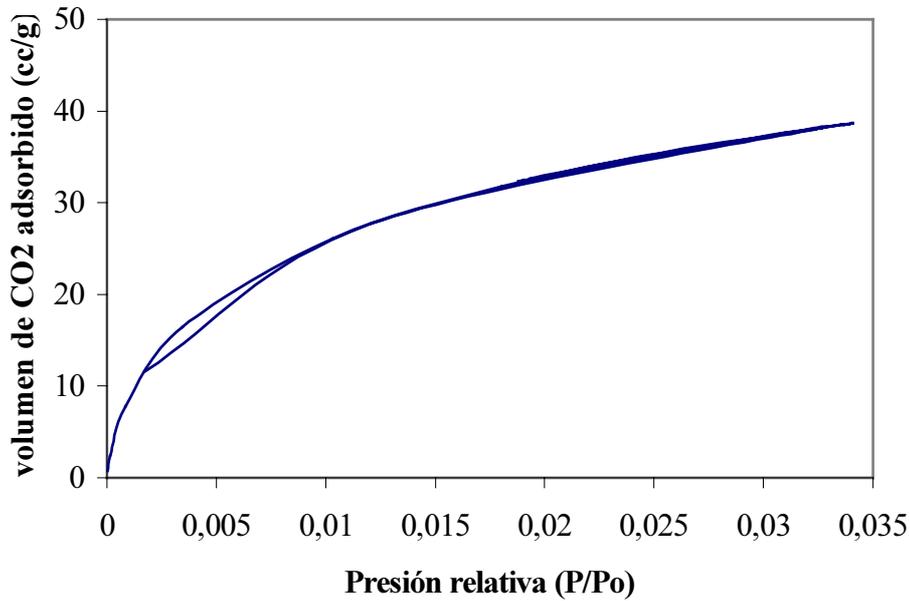


Figura 6.16. Isotermas de adsorción-desorción de  $CO_2$  correspondientes a los lodos LLEa.

En principio, el tratamiento de activación química de los lodos se lleva a cabo con el fin de mejorar la porosidad del material a tratar. Utilizando ácido sulfúrico como agente activante y siguiendo el procedimiento ya descrito se han obtenido materiales con áreas superficiales del orden de las alcanzadas en trabajos de activación de lodos realizados por

otros autores como Lu (1996) que activando lodos con cloruro de cinc obtiene áreas de  $309 \text{ m}^2/\text{g}$  o Martín *et al.* (1999) que para lodos activados con ácido sulfúrico obtiene  $261 \text{ m}^2/\text{g}$ . Sin embargo, a pesar de la superficie BET ( $\text{N}_2$ , 77 K) de los LLEa, en los ensayos realizados en laboratorio, los lodos clasificados como secos muestran mayor capacidad de adsorción de azul de metileno que los activados. Esto también ocurre en el caso de los lodos procedentes de la industria agroalimentaria (Len) aunque tanto con Lens como con Lena se alcanzan niveles de adsorción bastante inferiores a los obtenidos con los correspondientes LLEs y LLEa. En cualquier caso, los resultados de las experiencias de adsorción realizadas hacen suponer que los lodos secos poseen una mayor área superficial que los activados, lo que no se ha podido comprobar mediante el cálculo de la correspondiente superficie BET ( $\text{N}_2$ , 77 K).

Las isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  y de  $\text{N}_2$  indican que las muestras LLEa y LLEp poseen una porosidad fundamentalmente de tipo micro. Según esto, el hecho de que empleando los lodos activados se haya alcanzado, respecto a los secos, un menor grado de adsorción, podría relacionarse con el tamaño de poro. La molécula de azul de metileno es bastante grande y el pequeño tamaño de los poros dificulta su proceso de adsorción (Barton, 1987). La adsorción de la molécula de azul de metileno tiene lugar en poros de tipo meso y/o macro, considerándose preciso un diámetro mayor de 1,3 nm para que se produzca tal adsorción (Everett, 1972).

Por otra parte, las isothermas de  $\text{CO}_2$  y de  $\text{N}_2$  correspondientes a los lodos activados, llevan a predecir la existencia de cuellos de botella. Se puede observar que el  $\text{CO}_2$  penetra en los poros de las muestras sin ninguna resistencia; y, además, la adsorción del  $\text{CO}_2$  es reversible, de manera que las curvas de adsorción y desorción se superponen. En el caso del  $\text{N}_2$  no ocurre así y se produce histéresis, apareciendo un estrangulamiento que indica algún tipo de impedimento a la desorción de las moléculas de  $\text{N}_2$ . Los cuellos de botella se encuentran en la entrada de los poros y seguramente se han formado durante el proceso de activación (Bansal, 1988), más concretamente en la fase de pirólisis, que es cuando se produce el desprendimiento de materia volátil. El ciclo de histéresis que presentan las muestras de lodos activados, se podría clasificar intermedia entre tipo H3 y H4, pues, por un lado, no presenta una adsorción límite a  $p/p^0$  alta y, por otra parte, las dos ramas son bastante horizontales y paralelas en un amplio rango de  $p/p^0$ . Ambos tipos se asocian frecuentemente con poros estrechos en forma de rendija, relacionándose en el tipo H4 el carácter tipo I de la isoterma con la existencia de microporosidad. En cualquier caso, parece que el tamaño o la forma de los poros en las muestras de lodos activados LLEa debe suponer alguna dificultad en la retención de la molécula de azul de metileno. En el caso del yodo, a pesar de ser un tipo de

compuesto diferente, la capacidad de adsorción por parte de los lodos secos es también mayor que para los activados, lo que confirmaría los problemas asociados al tamaño y/o la forma de poro de los LLEa puesto que el yodo y el azul de metileno tienen tamaños moleculares más similares.

En cuanto a los lodos secos, como se ha dicho, no podemos saber con qué superficie BET ( $N_2$ , 77 K) se relaciona la alta capacidad de adsorción que han desarrollado en los ensayos llevados a cabo, por lo que se ha tratado de realizar un cálculo indirecto del área superficial. Se ha determinado la *superficie accesible* (Gómez *et al.*, 1986, Linge, 1989) a los adsorbatos empleados en los ensayos anteriores por parte de los materiales obtenidos a partir de lodos de depuradora. En el caso del azul de metileno se ha tomado como capacidad de retención el valor  $Q$  la ecuación de Langmuir [6.3], que para LLE<sub>s</sub> fue de 960 mg/(L.g) de adsorbente y para LLE<sub>a</sub> de 200 mg/(L.g) de adsorbente. En el caso del yodo la capacidad de adsorción considerada es la que viene dada por el valor del índice que aparece en la tabla 6.5.

Siguiendo el procedimiento indicado y utilizando como tamaño de partícula del adsorbente el marcado para la obtención del índice de yodo por la norma correspondiente, se han obtenido las superficies aparentes accesibles que se muestran en la tabla 6.6.

Tabla 6.6. Superficies aparentes ( $m^2/g$ ) accesibles para yodo y azul de metileno.

Tipo adsorbente	Superficie accesible ( $m^2/g$ )	
	Yodo	Azul de metileno
LLEs	310	102
LLEa	203	21

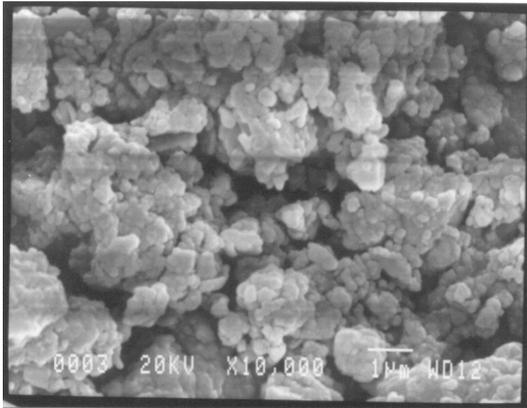
Se puede observar que los lodos secos presentan mayor superficie accesible que los activados tanto para el yodo como para el azul de metileno, por lo que a nivel cualitativo coinciden los resultados. Sin embargo, a nivel cuantitativo, los valores son diferentes según el adsorbato que se considere. La superficie accesible por parte de los lodos, tanto secos como activados, es mayor para el yodo que para el azul de metileno, lo que se puede asociar a sus respectivos tamaños, pues la molécula de azul de metileno es mayor. La diferencia entre ambos adsorbatos es más evidente en el caso de los lodos activados, para los cuales la relación entre la superficie accesible al azul de metileno y al yodo es menor aún que para los lodos secos. De cualquier manera, no se puede hablar de una relación proporcional entre las superficies accesibles a estos dos adsorbatos por parte de los materiales considerados.

Comparando los resultados de la tabla 6.6 con los valores de superficie BET ( $N_2$ , 77 K) obtenidos para los lodos activados, los valores de superficie son diferentes y la superficie accesible resulta ser menor cuanto mayor es la especie cuya adsorción se está considerando. Según esto cabría esperar que, de poder hallar la superficie BET ( $N_2$ , 77 K) correspondiente a los lodos secos, sería mayor que la de los activados. Esto es una hipótesis que no puede ser confirmada, pues ni tan siquiera parece ser proporcional la relación entre las superficies accesibles.

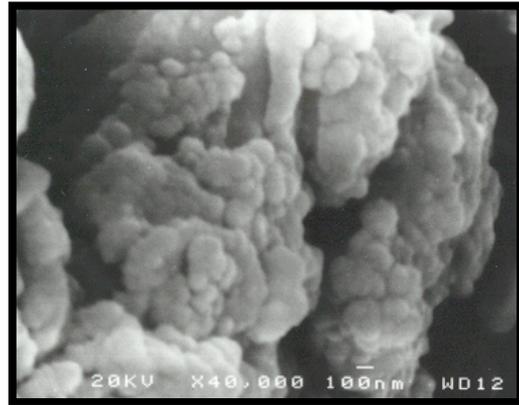
Entre otras cosas, la falta de proporcionalidad entre los resultados obtenidos en cuanto al área superficial ha de relacionarse con las diferencias en el modo de realizar los ensayos correspondientes a los diferentes adsorbatos, tanto en fase gaseosa como en líquida. Sin embargo, a pesar de que los resultados no sean cuantitativamente comparables son indicativos de la calidad como adsorbentes de los materiales producidos a partir de lodos de depuradora.

Con el fin de observar las características de la superficie de los materiales producidos a partir de lodos se ha realizado una aproximación visual a dicha superficie utilizando un microscopio electrónico de barrido. Las fotografías obtenidas aparecen en la figura 6.17, distinguiendo en cada caso entre 10000 aumentos (I) y, más detallada, 40000 aumentos (II).

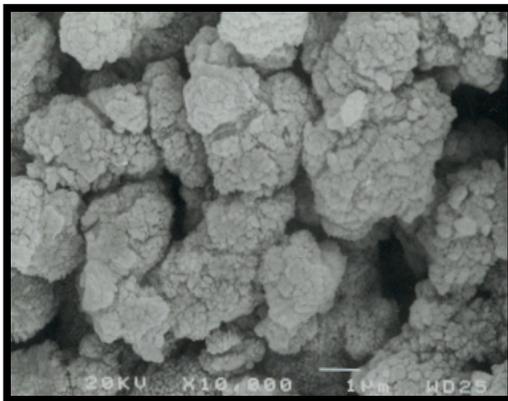
Para los lodos secos se observa una superficie de apariencia esponjosa tanto en la fotografía LLEs(I) como en la LLEs(II). En el caso de los lodos pirolizados, en las fotografías LLEp(I) y LLEp(II) esta esponjosidad aparece más compacta que para los lodos secos. Por otro lado se puede apreciar como para las muestras activadas en LLEa(I) y LLEa(II) se da una gran heterogeneidad superficial observándose superficies lisas interrumpidas bruscamente por zonas de apariencia porosa, que se ven con más detalle en LLEa(II). Los lodos secos LLEs no muestran tales contrastes y tanto en LLEs(I) como en LLEs(II) se observa una superficie homogénea de apariencia porosa. Para los lodos pirolizados se aprecia también homogeneidad superficial en las fotografías LLEp(I) y LLEp(II), lo que lleva a relacionar la apariencia de la superficie de las muestras fotografiadas en LLEa(I) y LLEa(II) con el proceso de activación y tal vez con una etapa posterior de pirólisis insuficiente para alcanzar una carbonización más uniforme.



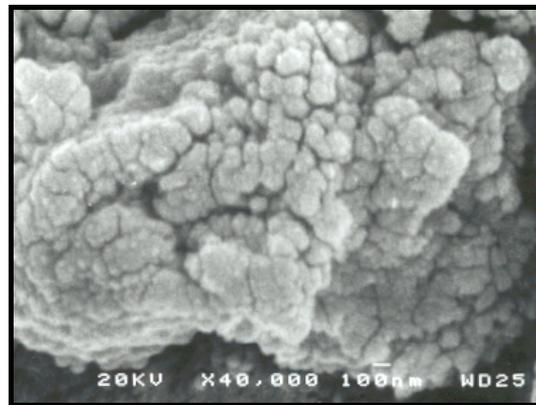
LLEs(I)



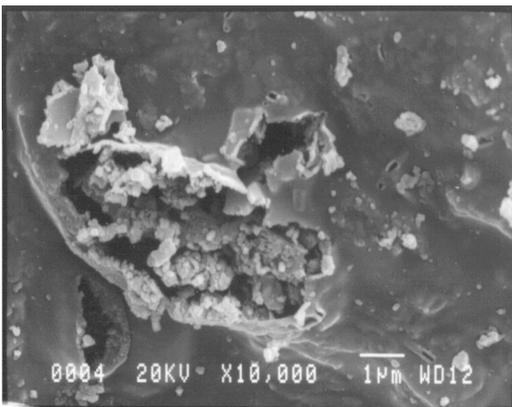
LLEs(II)



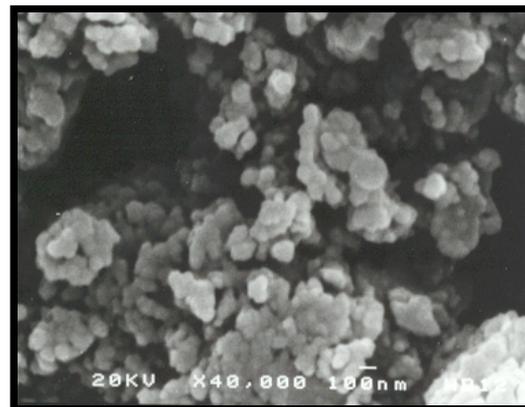
LLEp(I)



LLEp(II)



LLEa(I)



LLEa(II)

Figura 6.17. Fotografías de los materiales adsorbentes producidos a partir de lodos obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido a 10000 (I) y a 40000 aumentos (II).

### 6.3.4 ENSAYOS DE ADSORCIÓN EN CONTINUO CON AZUL DE METILENO

Teniendo en cuenta la caracterización llevada a cabo en los ensayos anteriores, se ha realizado el ensayo en columnas utilizando los lodos LLEa puesto que estos materiales mostraron una capacidad de adsorción de azul de metileno superior a la de los lodos activados Lena y a la de los pirolizados LLEp y Lenp. En cuanto a los lodos secos, no se pudo trabajar en lecho fijo con los lodos LLEs, que alcanzaron los niveles de adsorción más alta en las experiencias en discontinuo pero que en continuo y en columna han dado problemas de taponamientos e inundación, impidiendo un flujo adecuado a través de las mismas.

El diseño de sistemas en lecho fijo se basa en el establecimiento de la curva de ruptura correspondiente. Las curvas de ruptura tienen una forma característica en *S* y representan la concentración del adsorbato en el efluente del lecho frente a la duración del flujo o el volumen que ha atravesado la columna, de manera que se puede estudiar el movimiento progresivo de la llamada *zona de adsorción*. Gracias a los datos de absorbancia registrados se han podido obtener las curvas de ruptura correspondientes a cada columna, que aparecen en la figura 6.18.

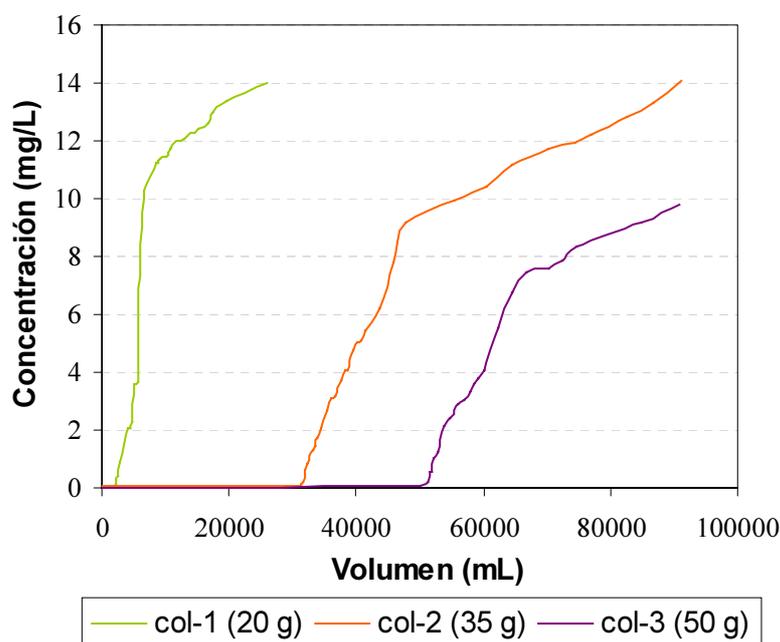


Figura 6.18. Curvas de ruptura obtenidas por las distintas columnas en el ensayo de adsorción de azul de metileno en lecho fijo empleando distintas cantidades de LLEa como adsorbente.

La descripción del modo de operación de las columnas se ha basado en la ecuación de Bohart y Adams (1920) que hace referencia al funcionamiento del carbón activo en lecho fijo y tiene la siguiente forma:

$$\ln[(C_0 / C_e) - 1] = \ln(e^{KN_0D/V} - 1) - KC_0t \quad [6.5]$$

donde:

$C_0$  es la concentración de soluto en el influente (mg/L);

$C_e$  la concentración de soluto marcada como permisible en el efluente (mg/L);

$K$  es la constante de velocidad ( $m^3$  disolución/(kg adsorbente\*min));

$N_0$  la capacidad de adsorción (Kg soluto/ $m^3$  de adsorbente);

$D$  la profundidad de lecho del carbón (m);

$V$  la velocidad lineal (m/min);

$t$  es el tiempo de servicio (min).

A partir de esta ecuación se han calculado los parámetros característicos de las columnas para el adsorbente concreto empleado, que son:  $N_0$ ,  $K$  y  $D_e$ , que es la *profundidad crítica* de lecho de carbón o aquella profundidad teórica de carbón suficiente para evitar que la concentración de soluto exceda la  $C_e$  a  $t=0$ .

A partir de la ecuación [6.5] y para  $t=0$  se puede hallar la  $D_e$  correspondiente. Para ello y puesto que el término exponencial  $e^{KN_0D/V}$  es normalmente mucho mayor que la unidad, se desprecia el término unidad entre paréntesis en el primer miembro de la ecuación, de manera que:

$$D_e = (V / KN_0) \ln[(C_0 / C_e) - 1] \quad [6.6]$$

Considerando esta ecuación, los datos que se requieren para los cálculos sobre la capacidad de adsorción de LLEa en lecho fijo serían, por un lado, la concentración conocida  $C_0=15$  mg/L de azul de metileno que se ha hecho pasar a través de las columnas. Por otro lado el límite que se ha marcado como concentración permisible del efluente de las columnas  $C_e=0,2$  mg/L. Por último, es preciso conocer el volumen tratado por cada columna antes de

alcanzar esa concentración, dato que se obtiene experimentalmente. Operando en el modo descrito, estos volúmenes han sido  $v_1 = 16645,58$  mL,  $v_2 = 31502,59$  mL y  $v_3 = 519222,14$  mL, respectivamente para las columnas col-1, col-2 y col-3. El efluente de la columna con menor cantidad de material adsorbente (col-1), es el primero en alcanzar la concentración de ruptura  $C_e$ , seguido de col-2 y col-3.

Dado que el flujo del efluente es conocido (1,61 mL/min) se ha podido determinar el tiempo de operación correspondiente a cada columna, según su contenido de lodos LLEa, antes de alcanzar  $C_e$ .

A partir de los datos anteriores, representando los respectivos tiempos de operación frente a la altura de las columnas se obtiene una recta cuya pendiente es  $(N_0/C_0 V)$  y cuya ordenada en el origen es  $-\ln[(C_0/C_e)-1]/K C_0$ , lo que permite calcular  $De$ .

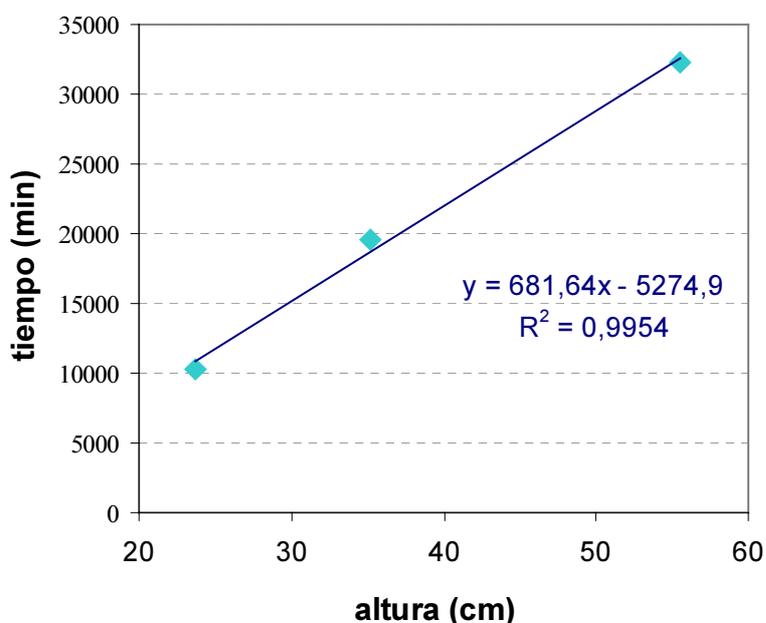


Figura 6.19. Representación de los resultados de adsorción de azul de metileno en lecho fijo.

La recta de ajuste obtenida permite calcular los parámetros correspondientes al modo de operación desarrollado en lecho fijo:

$N_0 = 10,69$  kg azul de metileno/ $m^3$  de adsorbente.

$K = 0,054$   $m^3$  disolución/(kg adsorbente\*min).

$De = 7,799$  cm de adsorbente en la columna utilizada.

A partir del dato de  $N_0$  obtenido y tras hallar que la densidad real del adsorbente empleado (LLEa) era de  $1505 \text{ kg/m}^3$  se ha calculado la adsorción de azul de metileno que se alcanza utilizando este material en la operación en lecho fijo descrita y para la concentración de ruptura  $C_e$  considerada ( $0,2 \text{ mg/L}$ ). La capacidad teórica de adsorción de azul de metileno por parte de LLEa y bajo estos supuestos resulta ser de  $7,1 \text{ mg/g}$  de lodos. Esta capacidad está referida a una concentración de ruptura marcada a un nivel perceptible visualmente de azul de metileno, por lo que estos lodos aún no han alcanzado su saturación y son capaces de continuar adsorbiendo este compuesto.

## 6.4 CONCLUSIONES

A partir de los ensayos realizados se puede concluir que los materiales estudiados muestran diferente comportamiento como adsorbentes en función de cual sea el origen de los lodos, así como del tratamiento recibido y del diámetro de partícula del adsorbente.

En cuanto a la procedencia de los lodos, se han obtenido mejores resultados de adsorción cuando se han usado como materia prima lodos LLE cualquiera que haya sido el tratamiento considerado. Esto confirma que la materia prima afecta al producto y, en este caso, se puede relacionar con un menor porcentaje en cenizas y un mayor contenido en carbono que estos lodos de origen urbano tienen respecto a los Len, procedentes de una industria agroalimentaria.

Los lodos secos son los que mejores niveles de adsorción han alcanzado en los ensayos de adsorción realizados con azul de metileno en disolución y bajo agitación magnética. Las isothermas de adsorción correspondientes se ajustan tanto a la ecuación de Freundlich como a la de Langmuir, obteniéndose mejores coeficientes de ajuste para este último modelo, que asume homogeneidad energética de la superficie adsorbente. Aunque dentro de cada grupo, el tamaño de partícula no parece haber tenido influencia sobre la capacidad de adsorción alcanzada, sí parece haberlo hecho sobre la cinética. Para un mismo adsorbente, cuanto mayor ha sido el diámetro de partícula del adsorbente, mayores fueron los problemas difusionales del adsorbato, de manera que, como era de esperar, los tiempos de equilibrio han disminuido con el tamaño de partícula.

Los lodos activados con ácido sulfúrico han resultado también eficaces en las pruebas de adsorción de azul de metileno realizadas en discontinuo y bajo agitación magnética. En este caso las isothermas de adsorción se han ajustado bien al modelo de Freundlich pero no al

de Langmuir, lo que hace suponer que en la superficie de estos materiales hay lugares donde la adsorción de azul de metileno se ve favorecida. La activación da lugar a que se pierda el diámetro de partícula de los lodos de partida, por lo que no se puede concluir si en este caso afecta a la cinética. En cuanto a la influencia del tamaño de partícula sobre la activación, si bien existen diferencias en los niveles de adsorción alcanzados por los lodos activados, estas variaciones no parecen seguir ninguna tendencia según el tamaño de partícula del material. Por otro lado, en el caso de los lodos secos, la capacidad de adsorción de Lens era marcadamente inferior a la de LLEs. Tras el proceso de activación con ácido sulfúrico, los lodos LLEa continúan alcanzando niveles de adsorción superiores a los Lena, pero las diferencias entre ambos materiales son menores que entre los respectivos lodos secos.

La adsorción de azul de metileno por parte de los lodos pirolizados ha resultado marcadamente inferior a la del resto. La adsorción, bajo agitación magnética parece producirse en multicapa, observándose, además, procesos de desorción, por lo que no se han podido determinar los tiempos de equilibrio correspondientes a LLEp y Lenp para ninguno de los diámetros de partícula considerados.

En cuanto al índice de yodo, se puede observar cierta correspondencia con los resultados de adsorción de azul de metileno, destacando el índice obtenido para los lodos secos LLEs. Las diferencias entre los lodos según su origen son más evidentes en la adsorción de yodo, de manera que los índices correspondientes a los lodos Lens, Lenp y Lena se encuentran por debajo del rango de representatividad. En cuanto a los índices correspondientes a los lodos pirolizados, han sido inferiores a los obtenidos para los secos y los activados tanto en el caso de LLE como en el de Len, como también fue inferior la adsorción de azul de metileno por parte de estos lodos

La caracterización de la superficie de los adsorbentes mediante pruebas de adsorción ha dado lugar a diferentes resultados según el adsorbato considerado, pues, entre otras cosas, en el cálculo del área superficial se está asumiendo una adsorción en monocapa que no se conoce a ciencia cierta. Como valor de área BET ( $N_2$ , 77 K), para los lodos activados se ha obtenido un resultado de  $390 \text{ m}^2/\text{g}$ , próximo al rango de valores entre los que se encuentran los carbones activos comerciales. Sin embargo, a partir de los ensayos realizados en fase líquida utilizando azul de metileno y yodo como adsorbatos se han obtenido resultados de diferente orden de magnitud. A pesar las diferencias obtenidas a nivel cuantitativo según el adsorbato y las condiciones de operación, sí parece haber cierta correspondencia entre los resultados de adsorción y, desde un punto de vista cualitativo, las áreas superficiales calculadas para los diferentes materiales son comparables.

Finalmente, los ensayos de adsorción de azul de metileno en lecho fijo y en continuo no han podido llevarse a cabo con lodos secos, debido a problemas de inundación en las columnas. Los lodos activados, por el contrario, han resultado eficaces en este modo de operación y a partir de los resultados obtenidos se podría considerar la utilidad práctica de estos materiales en el tratamiento de efluentes contaminados por tintes o colorantes. En sistemas de columnas estos lodos han mostrado poder adsorber cantidades considerables de azul de metileno antes de alcanzarse en el efluente un nivel perceptible de azul de metileno.

## 6.5 BIBLIOGRAFÍA

**Arora, V. M. (1977).** Ph. D. dissertation, Panjab University, Chandigarh 1977.

**ASTM D4607-94 (1995).** Standard method for determination of iodine number of activated carbon. *Annual Book of ASTM Standards*. ASTM Committee D-28, approved Nov.15,1994. Publicada Enero de 1995.

**ASTM D3663-78 (1978).** Standard test method for surface area of catalysts. *American National Standard*

**Bansal, R. C.; Donnet, J. B. & Stoeckli, F. (1988).** *Active Carbon*. Marcel and Dekker, Inc. New York, 1988.

**Barry C. & Thomas, W. (1998).** *Adsorption Technology & Design*. Ed. Butterworth-Heinemann.

**Barton, S. S. (1987).** The adsorption of methylene blue by active carbon. *Carbon* vol. 25, nº3, p 351-359.

**Bohart, G. S. & Adams, E. Q. (1920).** *Journal of the American Chemical Society*. vol.42, 523. Extraído de Ramalho, R. S. (1991). *Introduction to Wastewater Treatment Processes*, 2<sup>nd</sup> edition, p 591, Academic Press, Inc. (LONDON) LTD.

**Brunauer, S. J. (1938).** Surface Area Measurements of Activated Carbons, Silica Gel and other Adsorbents. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, vol. 62.

**Brunauer, S.; Emmet, P. & Teeller, R. (1938).** Surface Area measurements of activated carbons, silica gel and other adsorbents. *Journal of the American Chemical Society*, vol.30, p 309.

- BS4359 (1969).** Nitrogen adsorption (BET method). *British Standard: Part I*.
- Davis, D. A. & Vigil, S. A. (1981).** Evaluation of residual char from the gasification of solid wastes as a substitute for powder activated carbon. *Biotechnology and Bioengineering Symp.* n°11, p 211-224.
- DIN66131 (1973).** Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmet und Teller (BET). *Deutsche Normen*.
- Eckenfelder, W. W. & Ford, D. L. (1970).** *Water Pollution Control*. Pemberton Press, Austin y New York, 1970
- Edwards, J. D. (1995).** *Industrial Wastewater Treatment. A Guide Book*. Lewis Publishers, 1995.
- Everett, D. H. (1972).** *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units*. Appendix II. Part I. 1972, p 585.
- Everett, D. H.; Partiff, G. D.; Sing, K. S. W. & Wilson, R. (1974).** *Journal of Applied Chemical and Biotechnology*, vol. 24, 199.
- Gómez. L.; García. A; López, J. D. y Navarrete A. (1986).** Estudio del proceso de retención de 2,4-D en un carbón activo procedente de cáscara de almendra. Isotermas de retención. *Ars Pharmaceutica*. Tomo XXVII. n°1, p 67-78.
- Graham, D. J. (1955).** *Physical Chemistry*. vol. 59, p 896.
- Gupta, V. K.; Srivastava, S. K. & Mohan, D. (1997).** Equilibrium uptake, sorption dynamics, process optimization and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using activated carbon and activated slag. *Ind. Eng. Chem. Res.* vol 36, p2207-2218
- Kipling, J. J.; Wilson, R. B. J. (1960).** *Applied Chemistry*, vol. 10, n°109.
- Kördel, W; Hennecke, D. & Franke, C. (1997).** Determination of the adsorption-coefficients of organic substances on sewage sludges. *Chemosphere*, vol. 35, nos ½, p107-119, 1997.
- Linge, H. G. (1989).** The surface area of coal particles. *Fuel*, vol. 68, p 111-113.

**López, E.; Soto, B; Arias, M; Núñez, A; Rubiños, D. & Barral, M. T (1998).** Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Research*, vol. 32, n°. 4, p1314-1322.

**Lu, G. C.; Low, J. C.; Liu, C. Y. & Lua, A. C. (1995).** Surface area development of sewage sludge during pyrolysis. *Fuel*, vol.74, no.3, p 344-348.

**Lu, G. Q. (1996).** Preparation and evaluation of adsorbents from waste carbonaceous materials for SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> removal. *Environmental Progress*. Vol.15, no.1, p12-18.

**Martín, M. J.; Balaguer, M. D.; Rigola, M. (1999).** Valoración de fangos biológicos excedentes de EDARs por transformación en carbón activo. *Tecnología del Agua*, vol. 184, Enero 1999, p 42-48.

**Namasivayam, C. & Senthilkumar, S. (1998).** Removal of Arsenic (V) from aqueous solution using industrial solid waste: adsorption rates and equilibrium studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* vol.37, p4816-4822.

**Paneth, F. & Radu, A. (1924).** *Dtsch. Chem. Ges.*, b57, p 1221.

**Piskorz, J.; Scott, D. S.; Westerberg, I. B. (1986).** Flash pyrolysis of sewage sludge. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1986, vol. 25, p 265-270.

**Puri, B. R.; Gupta, M.; Sing, D. D. (1975).** *Indian Chemistry*, vol.52, n°26.

**Ramalho, R. S. (1991).** *Introduction to Wastewater Treatment Processes*, 2<sup>nd</sup> edition,. Academic Press, Inc. (LONDON) LTD.

**Raveedran, K. & Ganesh, A. (1998).** Adsorption characteristics and pore development of biomass pyrolysis char. *Fuel*, vol.77, n°7, p 769-781.

**Rodríguez-Reinoso, F. (1997).** Activated Carbon: Structure, caracterizaton, preparation and applications. *Introduction to Carbon Technologies*. Editors Marsh, H; Heintz, E.A. and Rodríguez-Reinoso, F. Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones, 1997.

**Rodríguez-Reinoso, F. y Molina Sabio, M. (1998).** Carbones activados a partir de materiales lignocelulósicos. *Química e Industria. Tratamiento Medioambiental. Quibal* Octubre de 1998 p563-71.

**Sing, K. S.W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J. & Sieminiewska C. (1985).** Presentation of fisisorption data from gas/solid systems. *Pure Applied Chemistry*, 57, p 603-619.

**Walhof, L. & Khalili, N. R. (1998).** Methodologies for biosolid reuse and management. *Journal of the Air and Waste Management Society inpublication*.

**Walker, P. L.; Austin, L. G. & Nandi, S. P. (1996).** Activated diffusion of gases in molecular-sieve materials. *Chemistry and Physics of Carbon*, 2, 257-371.

**Weber, T. W. & Chakraborti, R. K. (1974).** Pore and solid difussion models for fixed bed adsorbers. *J. Am. Chem. Eng.* vol. 20, 228

**Yenkie, M. K. N. & Natarajan, G. S. (1993).** Determination of specific surface area of granular activated carbon by aqueous phase adsroption of Phenol and from pore size distribution measurements. *Separation Science and technology* vol. 28, n°5, p 1177-1190.



## **7 . COMBUSTIÓN DE LODOS DE DEPURADORA**



## 7.1 INTRODUCCIÓN

La tendencia de la población a aglomerarse en grandes núcleos urbanos hace que alternativas como el compostaje y la utilización agrícola de fangos sean en ocasiones poco viables (Lue-Hing *et al.*, 1996), de ahí que, en determinadas circunstancias, la combustión, con los controles precisos, sea la solución más apropiada.

La incineración de los residuos, con los debidos sistemas de control y depuración de emisiones atmosféricas, constituye una alternativa de gestión de elevado coste, si bien presenta las ventajas de precisar un reducido espacio y conseguir una eliminación definitiva de los residuos. El inconveniente de los costes hallaría solución a través de una valorización energética, utilizando los residuos como fuente de energía evitando así un coste en recursos energéticos convencionales (González, 1998). Entonces, la combustión supondría el aprovechamiento del valor calorífico del fango seco (Vesilind & Ramsey, 1992), de orden similar al del lignito (Römer, 1991).

Entre otras cosas, la combustión de los fangos, permite una importante reducción del volumen así como la destrucción de todos los patógenos, la oxidación de los componentes orgánicos tóxicos y una mayor estabilidad de los metales pesados en las cenizas de la que tenían en el fango original (Albertson *et al.*, 1992). Es importante el hecho de que los metales pesados queden retenidos e inmovilizados en las cenizas, pues es una manera de evitar que estas especies pasen a disolución en contacto con agua (Luts *et al.*, 1999). Por otra parte, estas cenizas no deben ser consideradas como un residuo sino más bien como un subproducto de bajo precio unitario capaz de alcanzar cierto valor añadido (Alemany *et al.*, 1998) Estas cenizas, con la debida caracterización mineralógica, física y química pueden constituir una materia prima en la fabricación de ladrillos, ser utilizadas como enmendante agrícola (Hidalgo *et al.*, 1997) o incluso como adsorbentes (Alemany *et al.*, 1998).

Quizá uno de los mayores inconvenientes de la combustión de lodos sea la oposición de la opinión pública y la preocupación acerca de los gases que se liberan al medioambiente (Zheng & Kozinski, 2000). Sin embargo, en el presente existen técnicas de control de emisiones gaseosas muy avanzadas y, por otro lado, los costes del proceso están disminuyendo mucho, haciéndose competitivos con los de otras alternativas (Hall, 1992). En principio, contando con las técnicas actuales de control, la combustión de lodos podría cumplir límites muy estrictos de emisión de gases, además, las emisiones de SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>

son más bajas que las típicas asociadas a la combustión del carbón (Werther & Ogada, 1999). Por ello, el estudio del proceso de combustión en cada caso concreto, así como una intensa campaña de información podría aumentar la confianza de la opinión pública (Werther & Ogada, 1999).

Aparte de la mono-combustión de los lodos existe la posibilidad de la combustión conjunta con carbón en centrales térmicas, lo que presentaría como ventajas el uso de infraestructuras ya existentes, el control de emisiones gaseosas y un personal cualificado (Reimann, 1995). La co-combustión de lodo y carbón, además de dar salida a un residuo y permitir la recuperación de energía, supone la parcial sustitución del carbón por un combustible ecológicamente menos perjudicial, que tiene un contenido en azufre más bajo e implica un menor desprendimiento de CO<sub>2</sub> (Hein & Bemtgen, 1998). En cuanto a los NO<sub>x</sub>, podría esperarse una alta emisión dado el contenido en N de los lodos, sin embargo, en experiencias de co-combustión llevadas a cabo, la liberación de estas especies se ha visto reducida. Esto podría deberse al alto contenido en volátiles de los lodos, que aceleran el consumo de aire en la combustión, disminuyendo la proporción O/N en la llama y reprimiendo la formación térmica de NO<sub>x</sub> (Luts, *et al.*, 1999). La combustión conjunta de dos materiales diferentes como son lodos y carbón, ha de realizarse teniendo en cuenta que, generalmente, en los fangos, además de que la desvolatilización se inicia a menores temperaturas (Storm *et al.*, 1999), el contenido de volátiles es mayor y su oxidación producirá más llama que los carbones. Los principios de combustión son los mismos para los fangos que para los carbones y el resto de combustibles habituales pero en cada caso es necesario el estudio y la consideración de las características propias.

Un proceso alternativo es la pirólisis de los lodos, en la cual tiene lugar la descomposición térmica de los fangos sin aporte de oxígeno. La materia orgánica de los lodos se transforma en un combustible de utilidad como es el gas de la pirólisis y el residuo que se genera puede ser utilizado como adsorbente o llevado a combustión para aportar la energía necesaria para la pirólisis (Rumphorst & Ringel, 1994). Actualmente existen en el mercado diversos sistemas que combinan la pirólisis y la combustión de los productos resultantes (Werther & Ogada, 1999).

En cualquier caso, se plantee la posibilidad de llevar a cabo una mono-combustión o co-combustión de los lodos, o su pirólisis previa, es importante conocer el comportamiento térmico del proceso poder controlar este y optimizarlo. Con el fin de poder llevar a cabo la operación con el máximo rigor, las técnicas termoanalíticas, y, especialmente la termogravimetría, permiten obtener la información necesaria de una manera relativamente sencilla (Zheng & Kozinski, 2000). En este marco se sitúa el presente trabajo, especialmente

interesante en una provincia como la de León, en la que existen regiones eminentemente mineras así como un elevado número de centrales térmicas. En el caso de los lodos objeto de estudio, el seguimiento de la combustión así como el análisis térmico del proceso se ha realizado mediante un equipo de termogravimetría DTA-TGA acoplado a un espectrómetro de masas.

El análisis termogravimétrico nos ofrece un medio de evaluación preliminar del valor combustible de los fangos (Norton, 1993), puesto que permite conocer de antemano la temperatura de inicio y fin de su combustión, además de otros datos de interés como sería la temperatura de máxima reactividad, el tiempo durante el que se está produciendo la combustión o la cantidad de cenizas que va a resultar, que es un importante factor a considerar puesto que constituye el residuo final del proceso. Esta información va a permitir predecir la eficacia de combustión, el tiempo de residencia, exceso de aire, diseño de caldera, etc. Por otra parte está muy consolidado el uso de TG/MS para la caracterización de los productos gaseosos de la degradación térmica de diferentes materiales (Conesa, *et al.*, 1998) lo que permite relacionar las señales de pérdida de masa con la emisión de gases (Ndaji *et al.*, 1999).

La termogravimetría no isotérmica ha sido ampliamente utilizada para evaluar el comportamiento en la combustión de carbones y biomasa. Hoy día se utiliza el término combustión a temperatura programada, utilizándose el término *perfil de quemado* para referirse a la representación de la velocidad de pérdida de masa (señal termogravimétrica diferencial, DTG) frente a la temperatura, cuando se calienta una pequeña muestra de carbón en aire (Wagoner & Duzy, 1967).

El Análisis Termogravimétrico (TG) y Termogravimétrico Diferencial (DTG) son procedimientos de evaluación empíricos, por lo que los resultados dependen de las condiciones de operación y del equipo utilizado, así como de las características del combustible sólido, rango, tamaño de partícula, etc. Por ello, para poder establecer comparaciones entre diferentes muestras deben fijarse factores tales como la cantidad de muestra, tamaño de partícula, velocidad de calentamiento y flujo de aire.

La combustión a temperatura programada, realizada bajo una serie de condiciones bien establecidas, proporciona una información detallada desde las primeras etapas del proceso hasta la combustión completa, y es útil para clasificar los combustibles. Comparando los perfiles correspondientes a los lodos con perfiles estándar de carbones se puede predecir condiciones tales como el tiempo de residencia o el exceso de aire, necesarias para conseguir la combustión completa. Asimismo, se pueden establecer relaciones con las eficacias de combustión y las pérdidas de combustible debidas a inquemados en las calderas. En

definitiva, la combustión a temperatura programada es una técnica especialmente útil cuando se trata de un combustible desconocido y se dispone de pequeñas cantidades de muestra para su caracterización.

En cuanto al análisis de las curvas del flujo de calor (señal termogravimétrica DTA) es una valiosa herramienta en relación con el estudio de los balances energéticos que tienen lugar como consecuencia de la reacción del combustible con el oxígeno. Así, el área bajo la curva DTA proporciona información cualitativa sobre el poder calorífico y las causas de su descenso como consecuencia de la oxidación de los combustibles o cualquier otra modificación que pueda sufrir el mismo.

El tratamiento que hayan recibido los fangos, especialmente la estabilización y el acondicionamiento, afectan a las características físicas y químicas de los fangos y por ello pueden tener efectos significativos sobre la combustión. Se ha visto que la estabilización reduce el poder calorífico de los fangos, si bien supone una serie de ventajas que compensan este inconveniente de cara a la incineración (Albrink *et al.*, 1992), como son la reducción del volumen de fango, la mejora de sus propiedades de deshidratación y la mayor manejabilidad, aparte de que los digestores pueden constituir una forma de almacenamiento a corto plazo.

Trabajando con fangos procedentes de tres depuradoras de la provincia de León se han llevado a cabo una serie de combustiones a temperatura programada de esos lodos, secos y/o pirolizados, así como de sus respectivas mezclas con carbón, pues en la mezcla se pueden dar interacciones (Ndaji *et al.* 1999). Por otro lado, se ha realizado el análisis del poder calorífico de los lodos, secos y pirolizados, además del carbón empleado en las mezclas.

En cuanto a los lodos activados y/o pirolizados, tal y como se ha señalado en capítulos anteriores, constituyen un material que se podría utilizar en procesos de adsorción. En este capítulo, la combustión de estos materiales se ha estudiado pensando en una posible alternativa de gestión una vez agotado su poder adsorbente.

## **7.2 METODOLOGÍA**

### **7.2.1 ANÁLISIS TÉRMICO**

El propósito de este estudio es relacionar los perfiles de quemado de los lodos con su comportamiento ante la combustión, no con la ignición o la estabilidad de la llama de estos

combustibles. En caso de producirse ignición, aparecerían múltiples picos de combustión a medida que la muestra se enciende y se apaga, de forma impredecible. Cuando existe un termopar en contacto con el crisol de la muestra puede detectarse la ignición mediante la representación de la temperatura frente al tiempo, observándose pequeñas desviaciones respecto de la linealidad de la velocidad de calentamiento.

Al calentar una muestra de carbón en atmósfera oxidante, se observan diferentes etapas al ir incrementándose la temperatura. Las curvas características de la combustión a temperatura programada, o perfil de quemado (curva DTG y curva DTA) se muestran en la figura 7.1.

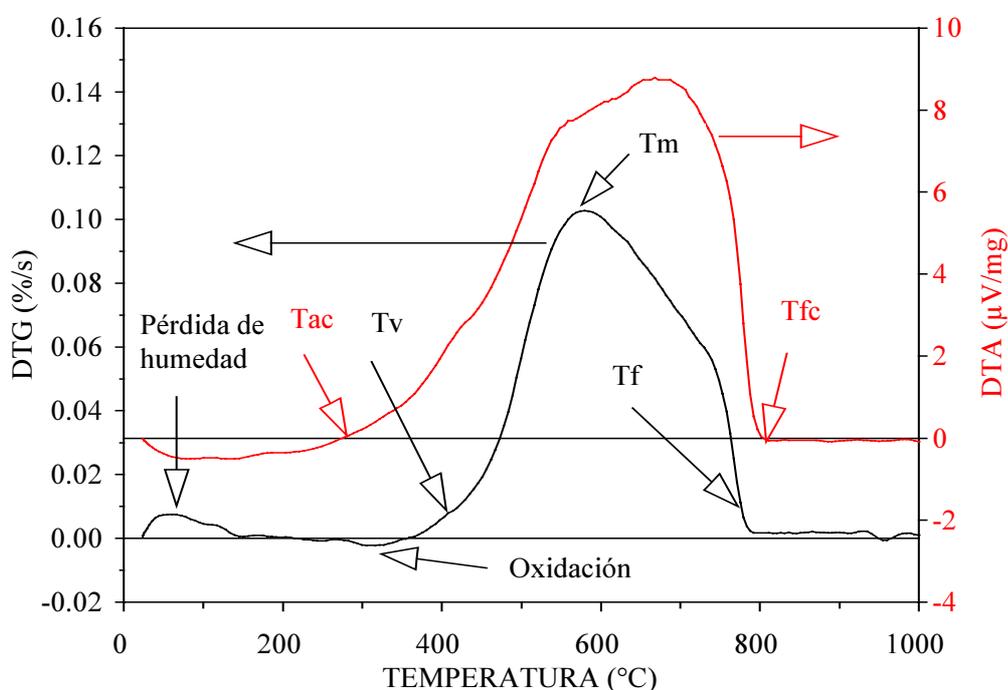


Figura 7.1 Perfiles de quemado de una muestra típica de carbón. Evolución de la velocidad de pérdida de masa y del flujo de calor.

En lo que respecta a la curva DTG el primer pico corresponde a la pérdida de humedad. Después de la pérdida de humedad las curvas presentan, habitualmente, una deflexión negativa, debido a un aumento de masa de la muestra como consecuencia de la quimisorción de oxígeno y oxidación de la materia orgánica (Cumming, 1982). A continuación se produce una paulatina pérdida de masa de la muestra, como consecuencia de la combustión de la misma, hasta un momento en el que la masa permanece constante, es decir, se anula la velocidad de pérdida de masa. Esta tercera parte del proceso se caracteriza por las temperaturas siguientes:

$T_v$ , temperatura a la cual empiezan a desprenderse los volátiles, y se comienza a detectar pérdida de masa respecto de la inicial (Cumming, 1984).

$T_m$ , temperatura a la cual la velocidad de pérdida de masa es máxima.

$T_f$ , temperatura final, a la cual la masa se estabiliza debido a la conclusión de la combustión.

Otros parámetros importantes son:

$DTG_{m\acute{a}x}$  (%/s): velocidad máxima de pérdida de masa.

$t_q$  es el tiempo de quemado o tiempo que transcurre desde que la muestra seca comienza a perder masa hasta que la masa final se estabiliza como consecuencia del fin de la combustión.

Tanto  $T_v$  como  $T_f$  se han calculado como aquellas temperaturas en las que la velocidad de pérdida de masa alcanza el 0.01 %/s. La temperatura del pico,  $T_m$ , bajo condiciones adecuadas ha de ser reproducible con una desviación máxima de aproximadamente 5 °C. La altura de dicho pico es proporcional a la intensidad de la combustión (Norton, 1993). Los combustibles con menores temperaturas máximas son más reactivos y su combustión es más fácil, a la vez que requieren tiempos de residencia más cortos para alcanzar la combustión completa. Por otro lado, a partir de los datos obtenidos del perfil de quemado se ha evaluado la reactividad mediante el parámetro de Davini (1996) definido como:

$$R = 100 \cdot \left( \frac{H}{t} \right) \quad [7.1]$$

siendo R la reactividad de las muestras ( $s^{-2}$ ), H la altura del pico de la curva de velocidad de pérdida de masa ( $s^{-1}$ ) y t el tiempo al que se obtiene el pico de la curva (s). Este parámetro es una de las formas más sencillas de cuantificar la reactividad, empleándose fundamentalmente para muestras de carbones y relacionado con la eficacia de la combustión.

La curva típica del Análisis Térmico Diferencial (DTA), obtenida de la combustión de una muestra de combustible sólido (normalmente carbón), representada también en la figura 7.1 muestra dos fases, una inicial endotérmica y otra posterior exotérmica. En la primera de ellas tiene lugar la absorción de calor debido a la eliminación de la humedad. La segunda fase

representa el desprendimiento de calor producido en la combustión del carbón. La curva se caracteriza por los siguientes parámetros:

$T_{ac}$ : temperatura de autocalentamiento. Es la temperatura a la que el proceso comienza a ser exotérmico.

$T_{fc}$ : temperatura de final de la combustión. Temperatura a la que concluye el desprendimiento de calor.

Flujo de calor: Representa la cantidad de calor producida en la combustión. Se relaciona con el área bajo la curva DTA.

Algunos investigadores, en lo que a carbones se refiere, han demostrado que tanto  $T_{ac}$  como  $T_{fc}$  disminuyen con el rango. Así, carbones de bajo rango muestran bajas temperaturas de autocalentamiento, lo que se puede relacionar con el fenómeno de autoignición del carbón en pilas en los parques de almacenamiento en las centrales térmicas (Puente de la, 1994; Pis, 1996).

La experiencia realizada se ha llevado a cabo con el fin de estudiar el proceso de combustión de los lodos de depuración. Para ello se han empleado lodos procedentes de tres estaciones depuradoras urbanas de la provincia de León que se han denominado como LLE, LA y LB. En los tres casos se trata de lodos de depuración de aguas residuales urbanas, sometidos a un tratamiento de estabilización en la propia depuradora de la que proceden. En el caso de los lodos LLE el tratamiento de estabilización se realiza mediante digestión anaerobia mientras que LA y LB reciben un tratamiento de digestión aerobia. En cuanto a la deshidratación, los lodos LLE reciben un tratamiento por centrifugación, los LA mediante filtro de bandas y los LB son deshidratados al aire libre en eras de secado.

Una vez en el laboratorio, la humedad de los lodos se ha eliminado totalmente manteniendo estos en estufa a una temperatura de 105°C hasta pesada constante. Parte de los lodos, tras el secado en estufa, fueron pirolizados en atmósfera inerte. Estas pirólisis se llevaron a cabo en mufla, distinguiendo p1 y p2, en función de que la temperatura final de pirólisis permitiera una desvolatilización parcial (pirólisis p1) o prácticamente total (pirólisis p2). Las temperaturas finales se hallaron mediante la pirólisis a temperatura programada correspondiente a cada tipo de lodo y los métodos empleados para la obtención de estas muestras son los que se han indicado en los capítulos anteriores con relación a la fabricación de adsorbentes. Tanto para LA como para LB la temperatura final de la pirólisis p1 fue 450°C y p2 de 780°C. En el caso de LLE, la temperatura final correspondiente a p1 fue de 625°C y a p2 900°C.

Las muestras empleadas para el seguimiento de la combustión mediante análisis térmico han sido de dos tipos, por un lado las constituidas exclusivamente por lodos (secos, pirolizados P1 o pirolizados P2) y, por otro lado, esas mismas muestras mezcladas en distintas proporciones con carbón. El carbón elegido ha sido, para todas las mezclas, una semiantracita procedente de la cuenca norte de la provincia de León.

Puesto que las diferencias en el tamaño de partícula podrían alterar los resultados del análisis térmico (Kök *et al.*, 1997) se ha tratado de sistematizar este parámetro en todos los ensayos. En cada caso el material con el que las diferentes muestras fueron preparadas ha tenido un diámetro de partícula inferior a 0,125 mm. Para ello, los lodos, tanto secos como pirolizados, y el carbón, se pasaron a través de un molino de mandíbulas y se tamizaron con el fin de recoger la fracción indicada.

En los ensayos llevados a cabo en termobalanza, con el fin de estandarizar la cantidad de muestra y evitar desviaciones en los resultados debidas a esta variable, el peso total de muestra ha sido en todos los casos de  $25 \pm 1$  mg.

Respecto a las muestras compuestas la proporción de lodos en las mezclas ha sido diferente según los lodos fueran secos o pirolizados. En lo que se refiere a las mezclas de carbón con lodos secos, se han encontrado datos prácticos en la bibliografía que van desde un 2% hasta un 30% en peso sin que haya supuesto ningún problema en la combustión y/o las emisiones (Werther & Ogada, 1999), sin embargo, los porcentajes más frecuentes están por debajo de un 10% e incluso se recomienda no sobrepasar el 5% de lodos en las mezclas (Luts, *et al.*, 1999). En nuestro caso se han realizado mezclas de bajo contenido en lodos, con un 1%, 5% y 10% en peso y para contrastar, mezclas con un 50% en peso de lodos secos. En cuanto a los lodos pirolizados, cuyo contenido en volátiles es muy inferior al de los lodos secos, únicamente se ha considerado la mezcla al 50% con carbón.

El perfil de combustión se ha obtenido sometiendo a las muestras a una rampa de calentamiento de  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta  $1000^{\circ}\text{C}$  con un flujo de aire de  $50 \text{ mL}/\text{minuto}$  (a presión manométrica de 1 atm). Mediante un espectrómetro de masas acoplado a la termobalanza se ha seguido la evolución de las emisiones gaseosas en el transcurso de la combustión.

Con el objeto de obtener datos comparativos, en los ensayos realizados, además de emplear la misma cantidad de muestra y el mismo tamaño de partícula, se ha mantenido siempre la velocidad de calentamiento y el flujo de gases.

El análisis térmico ha sido realizado mediante el equipo de TA Instruments modelo SDT2960 que se ha venido empleando en capítulos anteriores y que registra simultáneamente

medidas TGA-DTA. En todos los casos, previo a la realización de este análisis térmico, se ha llevado a cabo el análisis inmediato, elemental y del poder calorífico de los combustibles.

### **7.2.2 ANÁLISIS DE EMISIÓN DE GASES DURANTE LA COMBUSTIÓN**

Para llevar a cabo este análisis se ha empleado un espectrómetro de masas acoplado a la salida de gases del equipo de análisis térmico. De esta manera, los datos obtenidos corresponden a las emisiones producidas por las muestras sometidas a la rampa de calentamiento anteriormente indicada, confirmando así los resultados obtenidos mediante termogravimetría. El espectrómetro de masas utilizado es un Balzers modelo GSD 300, representándose la evolución de las especies gaseosas con  $m/z= 30, 44$  y  $64$ , que fundamentalmente corresponden al  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  respectivamente (Brown & Thomas, 1993). Se han elegido estas especies por ser gases emitidos durante la combustión y ser conflictivos desde el punto de vista medioambiental (Werther & Ogada, 1999).

### **7.2.3 ANÁLISIS INMEDIATO**

El análisis inmediato comprende la determinación de los contenidos, expresados en tanto por ciento en masa, de humedad, cenizas y materias volátiles.

La determinación de humedad se ha realizado en una estufa con ventilación forzada, modelo THEROVEN de la casa SELECTA. Para el análisis de materias volátiles y cenizas se ha utilizado un horno de mufla, modelo TERMOLYNE-48000, con control automático de temperatura. Se han seguido las correspondientes normas (UNE 32-001-81, UNE 32-019-84, UNE 32-004-84).

### **7.2.4 ANÁLISIS ELEMENTAL**

El análisis elemental comprende la determinación de los elementos químicos mayoritarios presentes en el carbón, a saber: carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno. Para la determinación de los tres primeros elementos, se ha utilizado un equipo CHN-600, de la marca LECO. En la determinación del azufre total se utilizó un equipo SC-132 de la marca LECO. De esta forma, una vez que se tiene el porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, se determina el contenido en oxígeno por diferencia. Los resultados se expresan en tanto por ciento en peso, sobre muestra seca (s/seco).

### **7.2.5 DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO**

Los valores del poder calorífico de las muestras de carbón analizadas han sido obtenidos en un equipo AC-300 AUTOMATIC CALORIMETER de la casa LECO que utiliza el método isotérmico. La sistemática utilizada para medir el poder calorífico superior (PCS) está basada en la norma UNE-123-86. A partir del PCS y teniendo en cuenta el contenido en humedad y en hidrógeno de las muestras, según la norma UNE 32006/95, se ha calculado el poder calorífico inferior (PCI) correspondiente a las distintas muestras. Los resultados se expresan, comúnmente, en kcal/kg sobre muestra seca (s/seco) o sobre combustible puro (c.p.).

## **7.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **7.3.1 ANÁLISIS INMEDIATO, ELEMENTAL Y PODER CALORÍFICO**

En primer lugar se muestran los resultados correspondientes a la caracterización de las distintas muestras. En la tabla 7.1 aparecen los resultados del análisis inmediato y elemental de los lodos que se han utilizado en el estudio de la combustión así como el análisis correspondiente al carbón (cb) con el cual se han mezclado.

Los tres tipos de lodos muestran características similares si bien se observan ciertas peculiaridades. En general, el contenido en carbono de los lodos se encuentra dentro del rango de un 30-40%, mientras que el del carbón es de casi un 74%. En cuanto a las cenizas, los lodos tienen del orden del doble del contenido que presenta el carbón, destacando los lodos LB que muestran el valor de cenizas más alto. Para los lodos pirolizados el contenido en cenizas es aún mayor, la pirólisis ha supuesto un incremento de cenizas del orden del 50% cuando la temperatura final ha sido menor (p1) y de más del 100% cuando la temperatura final de la pirólisis fue mayor (p2).

Tabla 7.1 Análisis inmediato y elemental de los lodos y el carbón que se han utilizado en el estudio de la combustión.

Muestra	Humedad	Volátiles	Cenizas	C	H	N	S
	total %	(s/seco) %	(s/seco) %	(s/seco) %	(s/seco) %	(s/seco) %	(s/seco) %
LLE	4,3	59,3	31,0	38,1	5,20	4,51	0,91
LLEp1	2,8	15,8	63,1	28,6	0,70	3,20	0,83
LLEp2	2,6	2,32	71,8	27,2	0,25	1,19	0,56
LA	3,9	58,5	30,8	38,3	5,12	3,69	0,72
LAp1	4,9	16,5	57,5	31,2	1,30	3,19	0,46
LAp2	4,7	9,9	78,4	14,6	0,28	0,90	0,24
LB	8,5	50,8	43,3	30,1	4,12	3,79	1,85
LBp1	1,9	17,6	69,5	19,7	1,20	2,36	0,70
LBp2	2,0	3,5	89,9	7,2	0,14	0,60	0,41
cb	1,2	10,6	17,7	73,5	3,23	1,64	2,20

Tabla 7.2. Poder calorífico superior e inferior de los lodos y el carbón que se han utilizado en el estudio de la combustión.

Muestra	PCS	PCS	PCI	PCI
	(s/seco) kcal/kg	(c.p.) kcal/kg	(s/seco) kcal/kg	(c.p.) kcal/kg
LLE	4009	5810	3031	4393
LLEp1	2501	6778	2291	6209
LLEp2	2351	8354	2239	7957
LA	3959	5721	2813	4065
LAp1	2636	6202	2256	5308
LAp2	1987	9199	1822	8574
LB	3189	5624	2144	3781
LBp1	1615	5295	1323	4338
LBp2	908	8990	832	8238
cb	6900	8384	6207	7542

Con relación al análisis elemental, el cálculo de la relación atómica H/C correspondiente a los lodos secos resulta ser, para los lodos que aparecen en la tabla 7.1, superior al correspondiente al carbón, factor al que se puede asociar un mayor contenido en volátiles por parte de los lodos (Luts *et al.*, 1999).

Comparados con el carbón destaca el importante contenido en nitrógeno que presentan los lodos que, como ya se ha visto, puede tener gran interés de cara a la aplicación agrícola de fangos. En cuanto al azufre, salvo en el caso de LB, los otros dos tipos de lodos contienen menos de la mitad de azufre que el carbón que se ha estudiado. Los lodos pirolizados tienen

en todos los casos, como era de esperar, un menor contenido en C, H, N y S que los correspondientes lodos secos de los que proceden.

Las diferencias que existen en el contenido en carbono y cenizas de las muestras se corresponden con los respectivos poderes caloríficos. Como se puede observar en la tabla 7.2, el poder calorífico expresado en base seca correspondiente a los fangos, tanto secos como pirolizados, es inferior al del carbón.

En la tabla 7.2, los lodos LLE son los que mayor poder calorífico muestran de los tres tipos estudiados (aproximadamente 3/5 el del carbón cb) mientras que LBp2 muestra el menor poder calorífico. Como referencia, los residuos sólidos urbanos tienen un rango muy amplio de PCI, entre 1200-1800 kcal/kg (González, 1998). En cuanto al poder calorífico inferior (PCI) correspondiente a los lodos, existen diferencias entre los tres lodos estudiados, LB tiene 2144 kcal/kg, LA 2813 kcal/kg y LLE 3031 kcal/kg, sin embargo, todos ellos son superiores a los valores típicos de los RSU brutos.

A la vista de los resultados, la pirólisis de los lodos da lugar, como era de esperar, a una disminución de su poder calorífico PCS respecto a los correspondientes lodos secos, disminución más acusada cuando la temperatura final de la pirólisis ha sido más alta. Comparando los lodos secos con los pirolizados, el poder calorífico expresado en base seca es inferior en los pirolizados mientras que expresado en base combustible puro el poder calorífico de los pirolizados es mayor.

### **7.3.2 ANÁLISIS TÉRMICO DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN DE LOS LODOS DENOMINADOS COMO LLE**

- ***PERFILES DE QUEMADO DE LOS LODOS LLE***

Empezando por la velocidad de pérdida de masa durante la combustión de los lodos, a continuación, en la figura 7.2, se representan los perfiles de quemado de las distintas muestras de LLE así como de sus mezclas con carbón. El carbón aparece como referencia en todas las figuras.

Conforme sube la temperatura, después de la pérdida de la humedad que aún existe tras el secado, se produce la reacción de cada muestra con el oxígeno y, consecuentemente, la combustión y la pérdida de masa asociada. Una vez agotado el contenido combustible de las muestras, la masa correspondiente a las cenizas se mantiene estable. Comparando con los lodos LLE, en el caso del carbón son precisas temperaturas más altas para que comience su

combustión, que, por otro lado, se mantiene activa durante un margen de temperaturas más amplio, no observándose picos de pérdida de masa tan marcados como en el caso de los lodos.

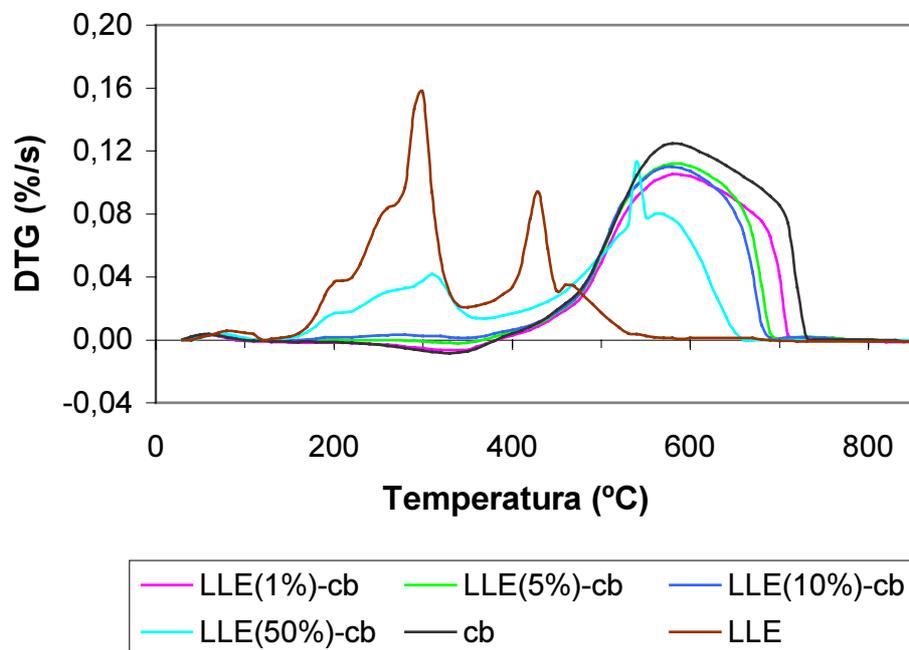


Figura 7.2. Perfiles de quemado de los lodos LLE y de las mezclas de carbón con distintos porcentajes de contenido de estos lodos.

La velocidad de pérdida de masa está expresada en porcentaje de masa de la muestra por segundo, por lo que en las mezclas está incluida además de la pérdida de masa correspondiente a la combustión del lodo, la correspondiente a la del carbón que, porcentualmente es más importante. Esto da lugar a que, únicamente en la mezcla con un mayor contenido en lodos (50%) se conserven las dos etapas de pérdida de masa que se podían observar en la combustión de los lodos, si bien ambas etapas ocurren a mayor temperatura debido a la mezcla con carbón. Por otro lado, en la combustión de esta mezcla al 50% en peso, mientras la primera etapa pierde importancia respecto al caso de los lodos solos, el segundo pico de pérdida de masa aparece magnificado por la importancia del carbón. El resto de las mezclas, con menores porcentajes de lodos, comienzan su combustión prácticamente a la misma temperatura que el carbón, mostrando una única etapa de pérdida de masa que se mantiene durante un mayor margen de temperatura cuanto menor es el contenido de lodo de la muestra y mayor el del carbón.

Durante la combustión de los lodos pirolizados, figura 7.3, tiene lugar, como en el caso del carbón, un único pico de pérdida de masa. No aparece la primera etapa de pérdida de masa, como ocurría para los lodos secos LLE, lo que indica que este pico correspondía

principalmente a un desprendimiento de volátiles. Para los LLEp1 la combustión tiene lugar en el mismo rango de temperaturas en el que ocurre la segunda etapa de pérdida de masa de los lodos, mientras que los LLEp2 muestran su máxima velocidad de pérdida de masa a la misma temperatura que el carbón.

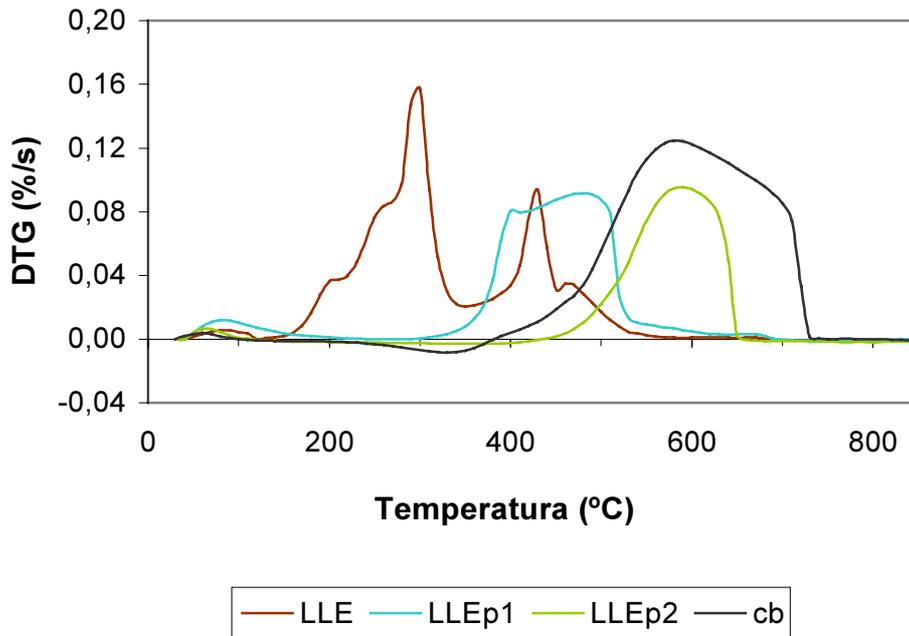


Figura 7.3. Perfiles de quemado de los lodos LLE pirolizados hasta 625°C (LLEp1) y hasta 900°C (LLEp2).

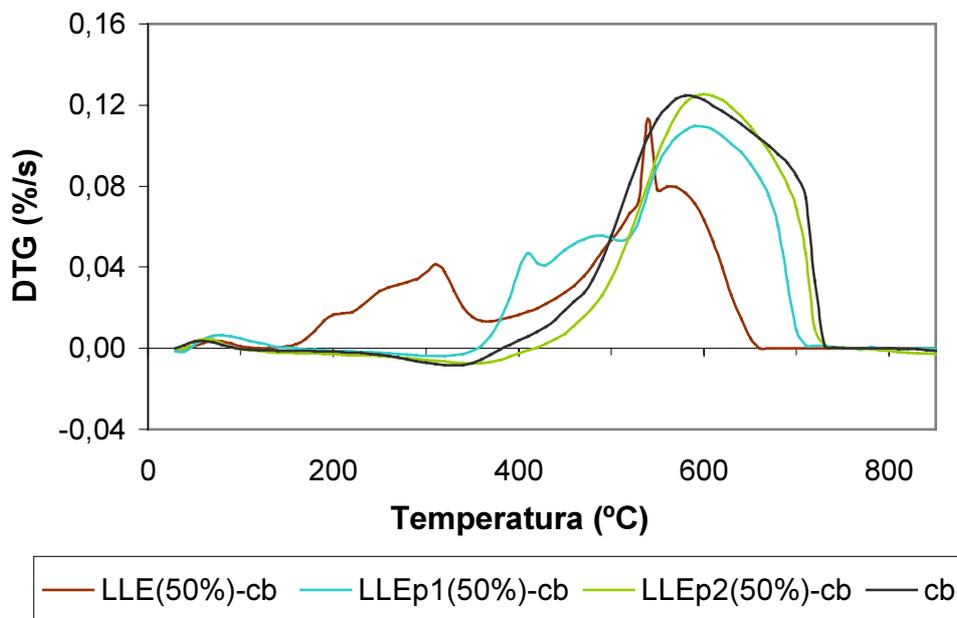


Figura 7.4. Perfiles de quemado de mezclas de LLEp1 y LLEp2 con un 50% en peso de carbón.

Como consecuencia de la mezcla con carbón, la pérdida de masa de las muestras pirolizadas se hace más intensa tal y como se puede ver en la figura 7.4. En el caso de los LLEp2, la combustión ocurría prácticamente en el mismo rango de temperaturas que la de carbón, pero no era así para los LLEp1. Para estos últimos la combustión de la mezcla LLEp1(50%)-cb parece desdoblarse en dos etapas y se observa primero la pérdida de masa correspondiente a los LLEp1, seguida de la correspondiente al carbón.

En la tabla 7.3 aparecen los parámetros característicos de los perfiles de quemado anteriores.

Tabla 7.3. Parámetros característicos de los perfiles de quemado de los lodos LLE.

Muestra	$T_v$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_f$ (°C)	$DTG_{m\acute{a}x}$ (%s <sup>-1</sup> )	$t_q$ (s)	$R_{Davini}$ (s <sup>-2</sup> )
LLE	175	300	515	0,157	1360	0,031
LLEp1	355	480	540	0,092	740	0,018
LLEp2	480	590	648	0,095	672	0,022
LLE(1%)-cb	435	580	705	0,105	1080	0,018
LLE(5%)-cb	425	590	685	0,112	1040	0,017
LLE(10%)-cb	425	580	675	0,110	1000	0,018
LLE(50%)-cb	185	540	645	0,113	1840	0,008
LLEp1(50%)-cb	375	590	705	0,111	1320	0,013
LLEp2(50%)-cb	458	600	720	0,125	1048	0,022
cb	430	590	725	0,124	1180	0,019

La  $T_v$  correspondiente al carbón es de 430°C, más alta que los 175°C correspondientes a los lodos, lo que indica que el carbón requiere una mayor temperatura para comenzar a desprender materia volátil. De igual manera esto es cierto para los lodos pirolizados, cuya  $T_v$  es de un orden similar a la del carbón. Como consecuencia de la desvolatilización previa, en los perfiles de quemado, LLEp1 y LLEp2 muestran una  $T_v$  más elevada que los lodos secos, especialmente en el caso de LLEp2, que fueron pirolizados hasta mayor temperatura y, por tanto, la pérdida de volátiles correspondiente fue prácticamente completa. En las mezclas estudiadas, aquellas con bajo contenido en lodos LLE, muestran una  $T_v$  que se mantiene prácticamente igual que la del carbón, mientras que para LLE(50%)-cb la temperatura de inicio de combustión es similar a la del lodo.

En la práctica, las bajas temperaturas  $T_v$  que presentan los lodos podrían ser favorables para iniciar la combustión del carbón, pero, de igual manera, sin el conocimiento de este factor y las medidas precisas, estas bajas  $T_v$  podrían causar problemas en los hornos debidos a una temprana liberación de volátiles y su combustión incontrolada.

En cuanto a la  $T_m$  correspondiente a los lodos es también muy baja y está asociada a un máximo de velocidad de pérdida de masa muy elevado, indicando una rápida e intensa desvolatilización. Estas características de los perfiles de quemado de los lodos se corresponden con un valor alto de reactividad en su combustión. Se puede decir que, tal y como han comprobado anteriormente otros autores (Hein & Bemtgen, 1998; Luts *et al.*, 1999; Storm *et al.*, 1999), los lodos tienen una mayor reactividad que el carbón y el desprendimiento de volátiles comienza a menores temperaturas.

El tiempo de quemado,  $t_q$ , es relativamente más largo para los lodos LLE que para el resto de las muestras. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la forma de combustión de los lodos es diferente a la del carbón en el sentido de que, por un lado, tienen lugar dos máximos de velocidad de pérdida de masa y, por otro lado, esta pérdida de masa no se mantiene al mismo nivel durante toda la combustión.

La  $T_f$  del carbón y su mezcla a partes iguales con LLEp2 son las más altas pues su combustión sucede a mayores temperaturas. En las mezclas, la  $T_f$  disminuye conforme aumenta la proporción de lodos, disminución menos acusada cuando la mezcla se realiza con lodos pirolizados. Esto indica que en las mezclas se produce una cierta interacción entre los materiales componentes, que provoca que la temperatura a la que finaliza la pérdida de masa durante la combustión se vea adelantada respecto a la del carbón.

En cuanto a la reactividad definida por Davini (1996), los lodos secos LLE muestran el valor más sobresaliente, pues su  $DTG_{m\acute{a}x}$  es muy alto y tiene lugar a temperaturas relativamente bajas. Sin embargo, aunque en las mezclas con bajo porcentaje de lodos esta reactividad se mantiene al mismo nivel que para el carbón, no es así en la mezcla al 50% en peso, para la cual la reactividad es muy baja. Hay que tener en cuenta que este es un parámetro definido, en principio, para carbones, los cuales muestran una combustión con una sola etapa de pérdida de masa, por lo que  $R_{Davini}$  puede perder representatividad en el caso de las mezclas de lodos con carbón.

- **ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL DE LOS LODOS LLE**

A continuación se representan las curvas DTA correspondientes a la combustión a temperatura programada de los lodos LLE, secos y/o pirolizados y a sus mezclas con carbón, que proporcionan una información de tipo cualitativo acerca de la energía asociada al proceso de combustión.

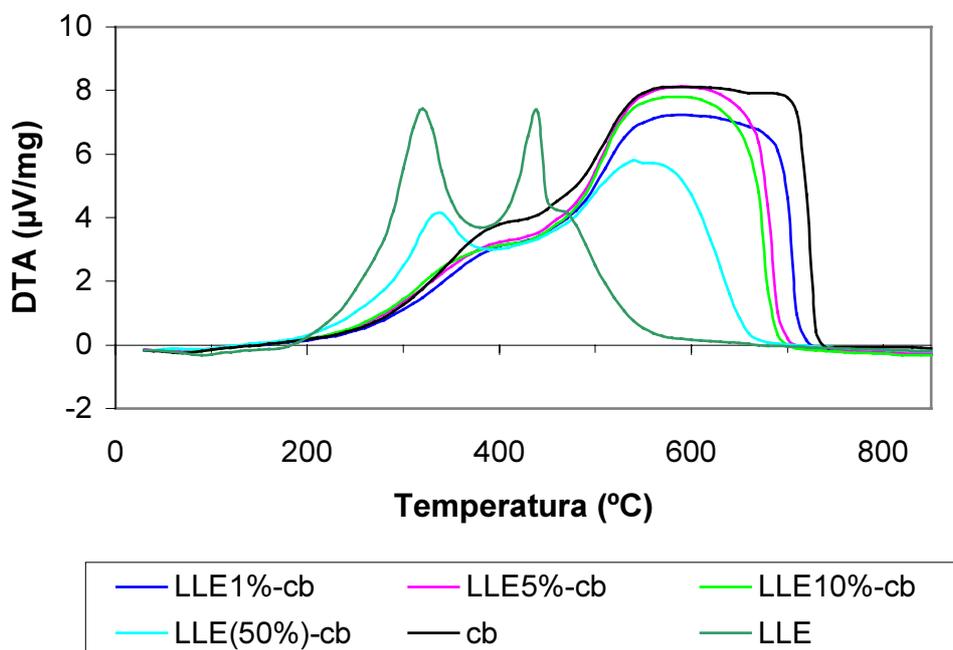


Figura 7.5. Curvas DTA correspondientes a la combustión de los lodos LLE y de las mezclas con carbón y distintos contenidos de estos lodos.

En la figura 7.5, el flujo de calor correspondiente a los lodos LLE muestra dos etapas exotérmicas, de la misma manera que la pérdida de masa durante la combustión de LLE mostraba dos picos de velocidad máxima (Figura 7.2). El comienzo del primer pico de desprendimiento de energía está ligeramente desplazado hacia mayores temperaturas respecto al correspondiente de velocidad de pérdida de masa, lo que se relaciona con un pequeño retraso antes del inicio de la oxidación de los volátiles liberados. Este desplazamiento también se puede observar que ocurre en la combustión de la mezcla LLE(50%)-cb. El resto de las curvas son similares a los perfiles DTG, si bien, entre 300 y 500°C se puede observar un desprendimiento de energía de mayor magnitud que la pérdida de masa que tiene lugar. Esto se puede relacionar con una quimisorción y/o una oxidación de la materia carbonosa, proceso que es exotérmico.

Comparando las curvas DTG y DTA correspondientes a la combustión de los lodos LLE cabe señalar que el segundo pico de liberación de energía que tiene lugar está asociado a un proceso más exotérmico que el que ocurre durante el primero, pues la relación entre la energía desprendida y la pérdida de masa es bastante mayor para este segundo pico.

En el caso de los lodos pirolizados, tal y como se puede observar en la figura 7.6, las curvas DTA también son similares a la velocidad de pérdida de masa en los perfiles de quemado que se mostraban en la figura 7.3. En aquella aparece una sola etapa de pérdida de masa y, en esta, una sola de desprendimiento de energía ligeramente desplazada hacia temperaturas menores, hecho que, como ya se comentó, puede asociarse a la exotermicidad derivada de una quimisorción y/o una oxidación de la materia carbonosa.

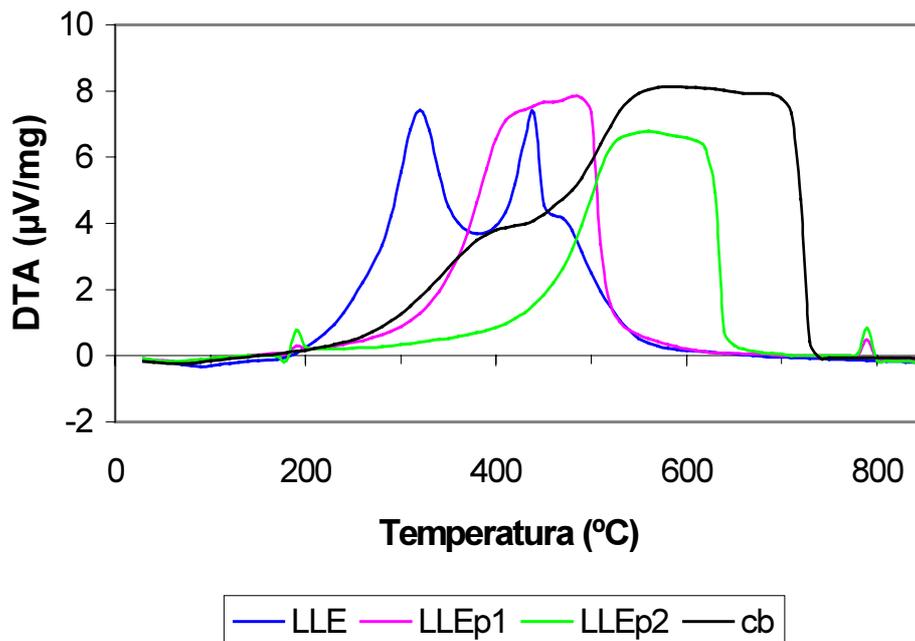


Figura 7.6. Curvas DTA correspondientes a la combustión de los LLE pirolizados hasta  $625^{\circ}\text{C}$  (LLEp1) y hasta  $900^{\circ}\text{C}$  (LLEp2).

Comparando la figura 7.7 con la figura 7.6, se puede observar como, en todos los casos, la mezcla con carbón ha supuesto que el desprendimiento de energía asociado a la combustión de las muestras sea más intenso y tenga lugar a una mayor temperatura.

En general los perfiles DTA muestran un desprendimiento de energía casi paralelo a la pérdida de masa, de manera que los máximos de exotermicidad se producen a temperaturas que prácticamente coinciden con las correspondientes  $T_m$  de los perfiles DTG (Tabla 7.2), con las diferencias señaladas anteriormente para los lodos pirolizados, que también se producen en el caso de las mezclas de estos con carbón.

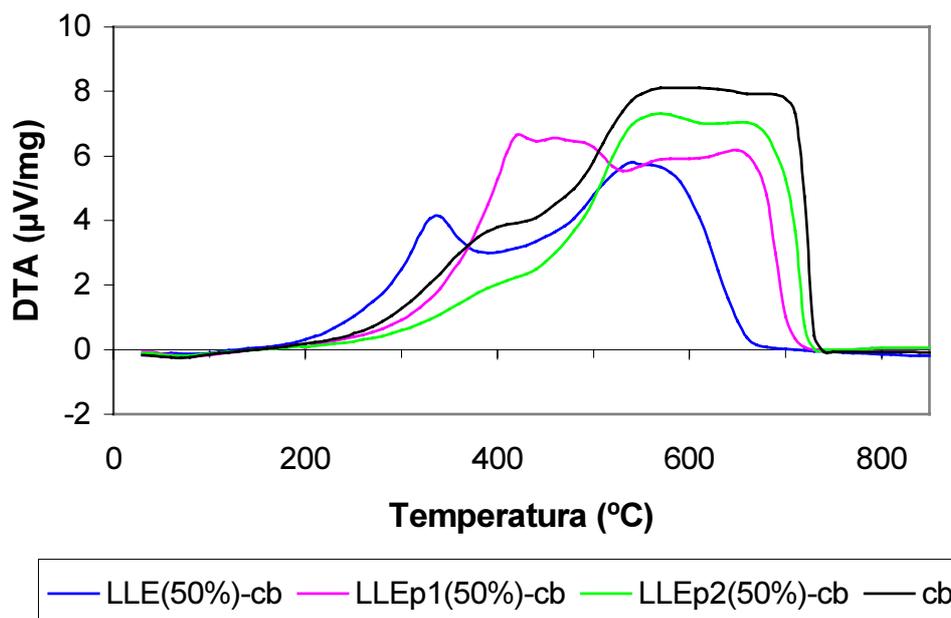


Figura 7.7. Curvas DTA correspondientes a la combustión de las mezclas de carbón con los LLE pirolizados hasta 625°C (LLEp1) y hasta 900°C (LLEp2).

La tabla 7.4 muestra los parámetros característicos correspondientes a las curvas DTA arriba expuestas, pudiendo así comparar unas muestras con otras. En esta tabla aparece el valor de  $T_{ac}$  como la temperatura a la cual la combustión comienza a ser exotérmica, aunque en estos casos no es muy indicativa debido a que, como se puede ver en las figuras 7.5, 7.6 y 7.7, la señal del DTA se mantiene en torno a su valor cero durante un amplio rango de temperaturas, mostrando muy poca evolución.

Tabla 7.4. Parámetros característicos de las curvas DTA correspondientes a la combustión de los lodos LLE.

Muestra	$T_{ac}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{fc}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Flujo de calor ( $\mu\text{vol}^*\text{s}/\text{mg}$ )
LLE	185	665	5096
LLEp1	150	705	4004
LLEp2	190	715	3779
LLE(1%)-cb	155	720	8724
LLE(5%)-cb	145	705	8250
LLE(10%)-cb	155	705	7926
LLE(50%)-cb	140	695	6060
LLEp1(50%)cb	160	725	6838
LLEp2(50%)-cb	160	735	6400
cb	160	740	8790

En el caso de la temperatura a la que se puede dar por finalizado el proceso de combustión ( $T_{fc}$ ) en la tabla 7.4 se puede observar en todos los casos una correspondencia con la temperatura a la que finaliza la pérdida de masa o  $T_f$  (Tabla 7.3). La  $T_{fc}$  correspondiente al carbón es más alta que la del resto de las muestras, excepto LLEp2(50%)-cb cuya  $T_{fc}$  es de un orden similar a la del carbón.

El calor asociado a la combustión del carbón de referencia, como era de esperar, es más alto que el de cualquiera de las otras muestras. Los lodos LLE muestran un flujo de calor del orden de 3/5 el correspondiente al carbón, de manera similar a la relación entre sus respectivos poderes caloríficos. En las mezclas, el calor correspondiente al proceso de combustión es mayor cuanto menor es el porcentaje de lodos, aunque es ligeramente inferior al flujo que correspondería proporcionalmente.

- **ANÁLISIS DE EMISIÓN DE GASES DURANTE LA COMBUSTIÓN DE LOS LODOS LLE**

El seguimiento de las emisiones asociadas al proceso de combustión se ha realizado mediante un espectrómetro de masas conectado a la salida de gases del equipo de análisis térmico. De esta manera el registro de emisión corresponde a las combustiones a temperatura programada realizadas para las distintas muestras. Las figuras que siguen a continuación muestran la evolución de las emisiones de  $CO_2$ ,  $NO$  y  $SO_2$  durante dichas combustiones.

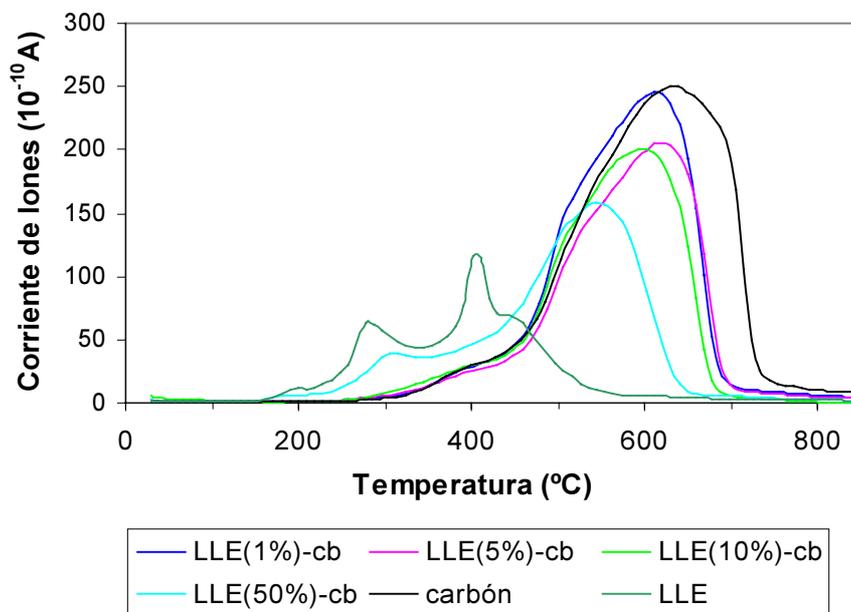


Figura 7.8. Emisión de  $CO_2$  asociada a la combustión a temperatura programada de los lodos LLE y sus mezclas con carbón

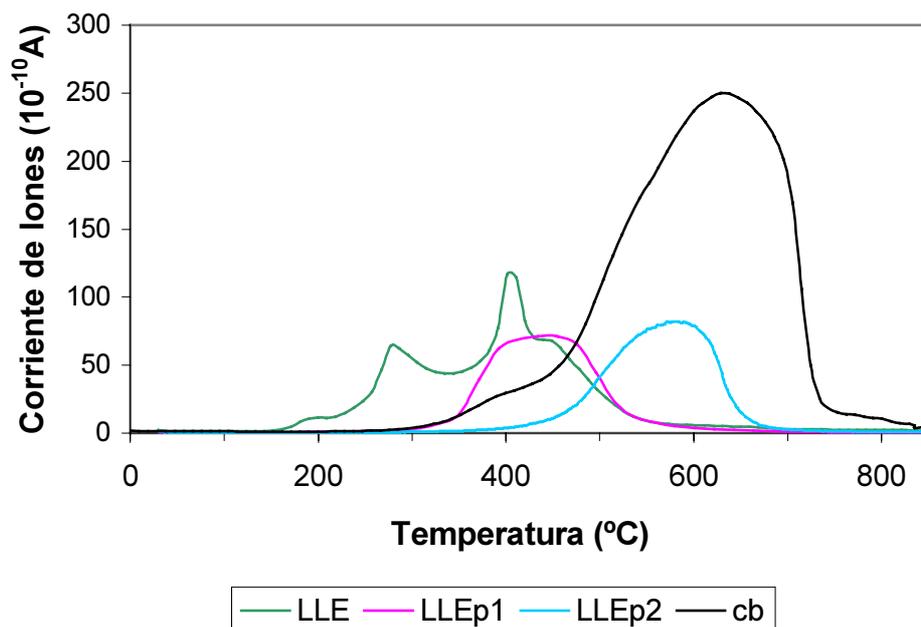


Figura 7.9. Emisión de CO<sub>2</sub> asociada a la combustión a temperatura programada de los lodos LLE pirolizados hasta 625°C (LLEp1) y hasta 900°C (LLEp2).

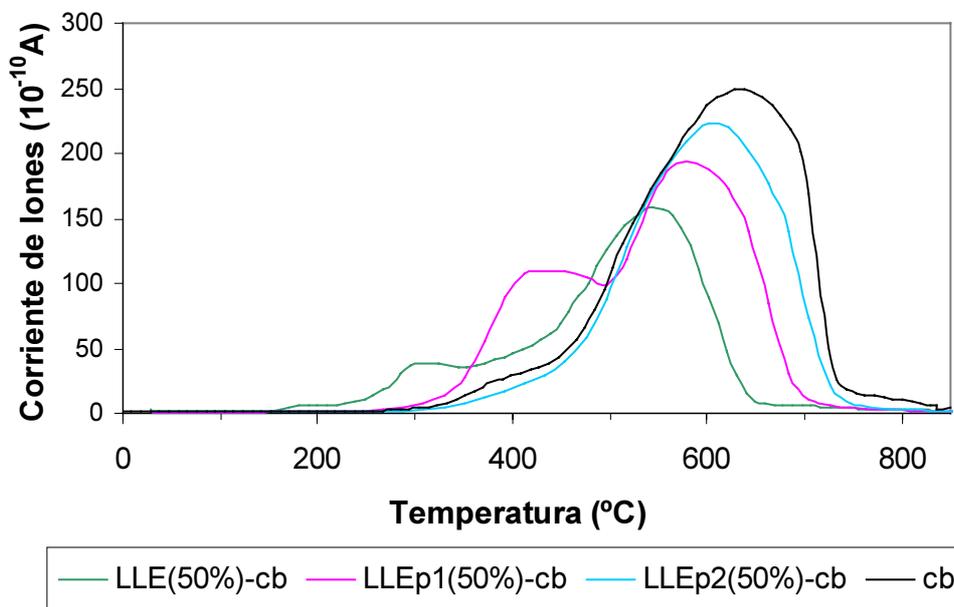


Figura 7.10. Emisión de CO<sub>2</sub> asociada a la combustión a temperatura programada de las mezclas con carbón de los lodos LLEp1 y LLEp2.

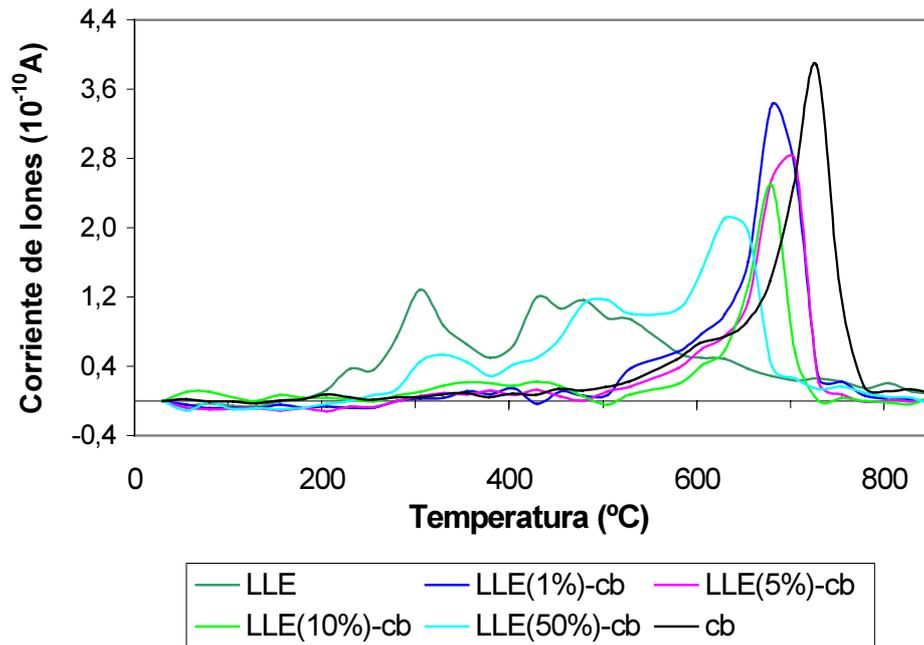


Figura 7.11. Emisión de NO asociada a la combustión a temperatura programada de los lodos LLE y sus mezclas con carbón.

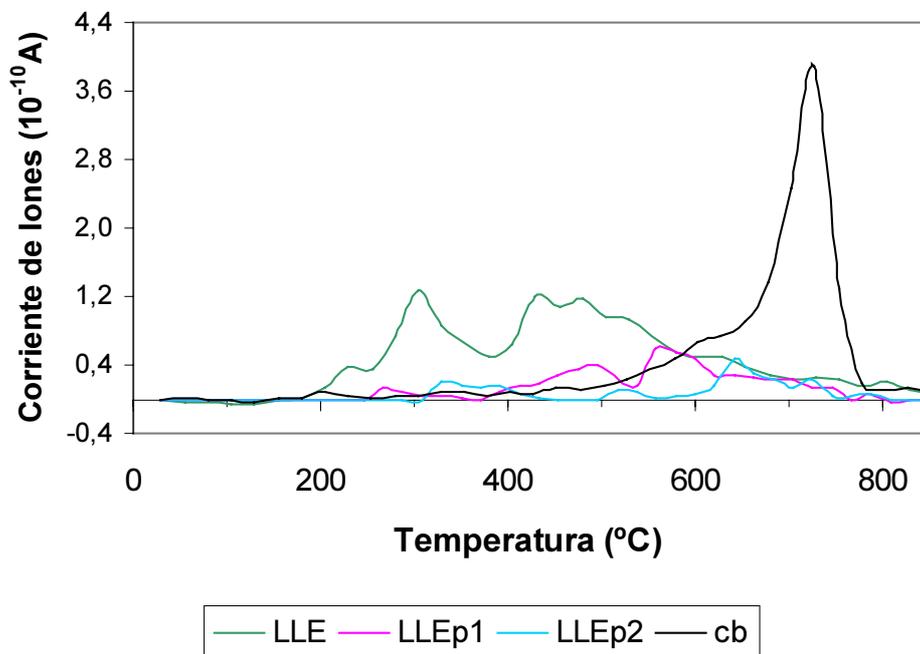


Figura 7.12. Emisión de NO asociada a la combustión a temperatura programada de los lodos LLE pirolizados hasta 625°C (LLEp1) y hasta 900°C (LLEp2).

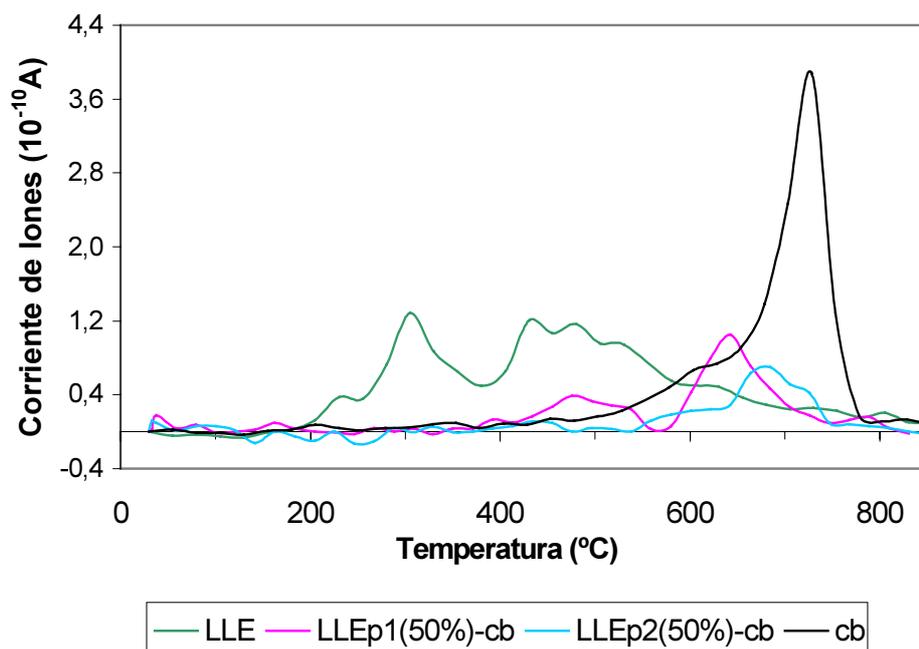


Figura 7.13. Emisión de NO asociada a la combustión a temperatura programada de la mezcla con carbón de los lodos LLEp1 y LLEp2.

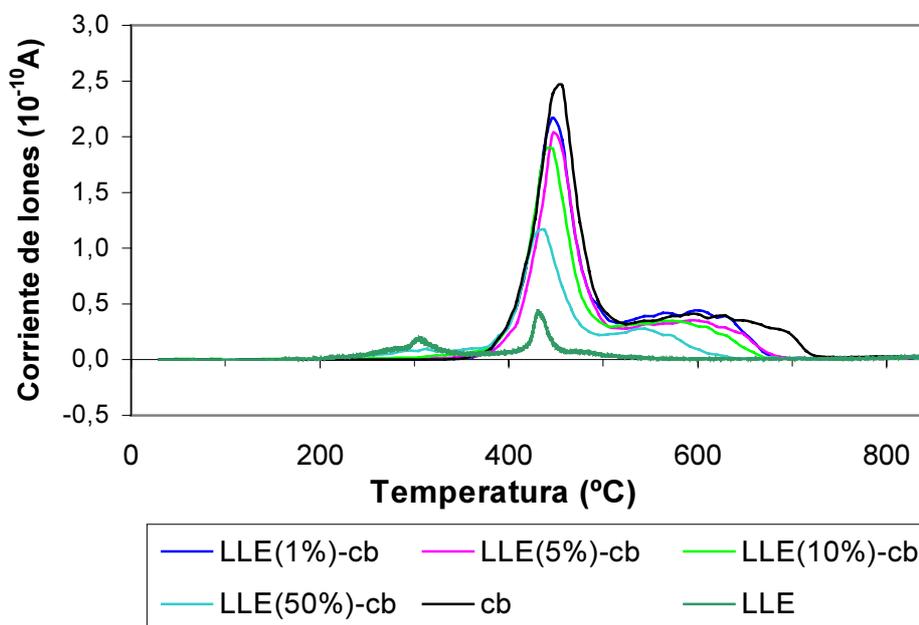


Figura 7.14. Emisión de SO<sub>2</sub> asociada a la combustión a temperatura programada de los lodos LLE y sus mezclas con carbón.

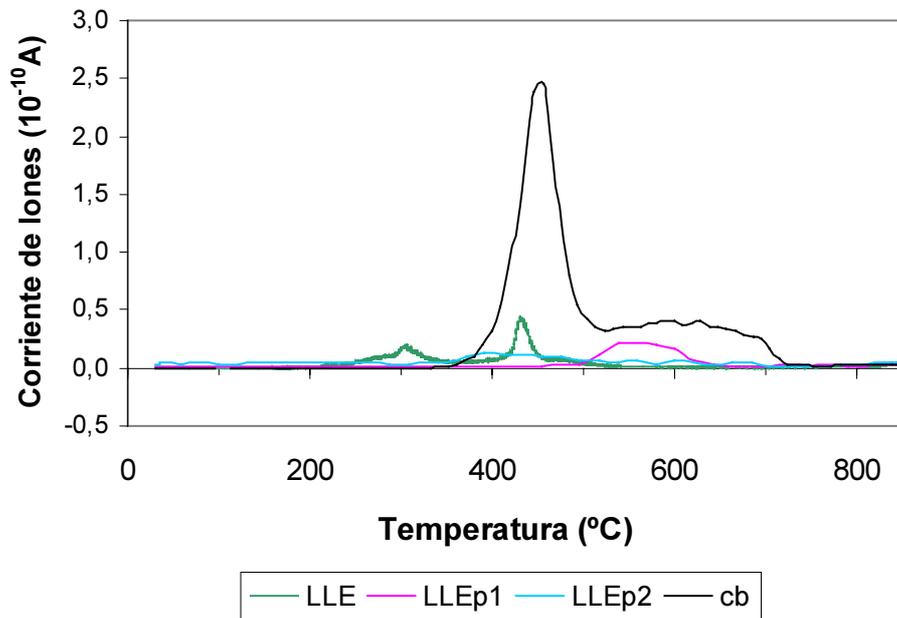


Figura 7.15. Emisión de  $SO_2$  asociada a la combustión a temperatura programada de los lodos LLE pirolizados hasta  $625^\circ C$  (LLEp1) y hasta  $900^\circ C$  (LLEp2).

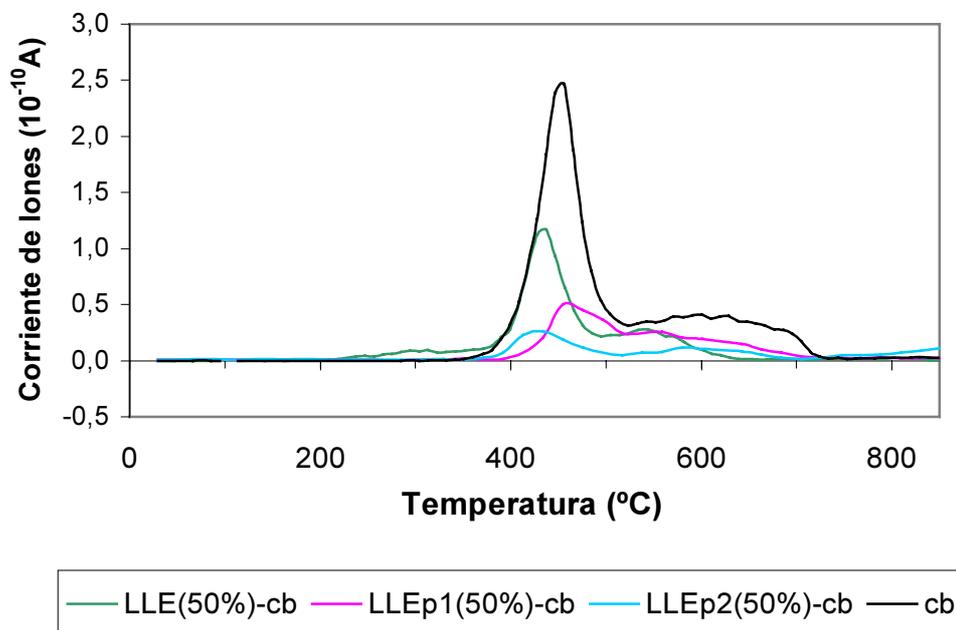


Figura 7.16. Emisión de  $SO_2$  asociada a la combustión a temperatura programada de las mezclas con carbón de los lodos LLEp1 y LLEp2.

Comparando los registros correspondientes a estas tres especies gaseosas, se ha podido observar que la emisión de  $CO_2$  es superior a la de  $NO$  o a la de  $SO_2$ , como cabría esperar a

partir de los datos de contenido en C, N y S obtenidos a partir del análisis elemental de las muestras (Tabla 7.1). Por otro lado, las curvas de emisión de CO<sub>2</sub>, guardan un gran paralelismo con los perfiles correspondientes de pérdida de masa y también DTA en cuanto a la forma y a las temperaturas a las que se producen los máximos.

En las figuras 7.8, 7.9 y 7.10 se observa que, para el carbón y los lodos pirolizados, a temperaturas entre 300 y 500°C, se produce una liberación de CO<sub>2</sub> que no se corresponde con la pérdida de masa, si bien lo hace con el desprendimiento de energía. Esta emisión confirma que, como ya se ha expuesto, a baja temperatura se produce, por un lado, una combustión, que da lugar al desprendimiento de CO<sub>2</sub>, y, por otro, una quimisorción, que compensa la pérdida de masa asociada a la combustión.

Se observa que los máximos de emisión de NO correspondientes a la combustión del carbón y sus mezclas ocurren a mayores temperaturas que los de CO<sub>2</sub>, lo que coincide con los resultados obtenidos por Ndaji (1999). Mientras que en las mezclas de carbón con lodos el pico se produce a menor temperatura cuanto mayor es el porcentaje de lodos, el carbón muestra un pico de emisión claro a unos 700°C. Por el contrario, tanto en el caso de los lodos secos como en el de los pirolizados, no se observa un pico de emisión tan marcado de NO sino que se produce un cierto desprendimiento más uniforme durante su combustión, que ocurre a menores temperaturas que para el carbón. Como ocurría en la curva DTG y DTA, también la emisión de NO durante la combustión de los lodos parece tener lugar en dos etapas. Para los lodos pirolizados y especialmente para LLEp2 la combustión da lugar a una menor emisión de NO que se produce a mayor temperatura que en el caso de los lodos, lo que es consecuencia de la pirólisis. En la combustión de las mezclas de lodos pirolizados con carbón puede observarse que la emisión de NO se ha desplazado hacia mayores temperaturas y que aparece un pico, aunque no tan marcado como para el carbón.

En cuanto al SO<sub>2</sub>, los picos de emisión se producen, en la mayoría de los casos, a menores temperaturas aún que para el CO<sub>2</sub>. Por otra parte, a diferencia del NO, la emisión de SO<sub>2</sub> se produce en un rango más estrecho de temperaturas para todas las muestras. Los lodos LLE muestran un primer pico de emisión de SO<sub>2</sub> a unos 280°C y un segundo en torno a 400°C, ambos muy tenues, especialmente el primero. En las mezclas, el primer pico no se observa, ni siquiera en LLE(50%)-cb, y, cuanto mayor es el porcentaje de carbón, más marcado y a mayor temperatura aparece el único pico de emisión de SO<sub>2</sub>. Para los lodos pirolizados apenas se puede hablar de picos de emisión de SO<sub>2</sub>, pues durante la pirólisis se ha liberado gran parte del azufre presente en los lodos secos, como se puede ver en la tabla 7.1. En cualquier caso la pequeña emisión de SO<sub>2</sub> se produce, como en el caso del NO a menor

temperatura que en el caso del carbón. Sólo en las mezclas de los lodos pirolizados con carbón se hace más evidente la emisión de  $\text{SO}_2$ .

En correspondencia con el proceso de combustión, para los lodos la emisión de los gases estudiados se produce a menores temperaturas que en el caso del carbón y sus mezclas con lodos secos y/o pirolizados. En la combustión de las muestras tanto para la emisión de  $\text{CO}_2$ , como de  $\text{NO}$  y de  $\text{SO}_2$  se ha observado un desplazamiento relativo hacia mayores temperaturas asociado a la presencia de carbón.

### 7.3.3 ANÁLISIS TÉRMICO DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN DE LOS LODOS DENOMINADOS COMO LA Y LB

Para los lodos LA y LB se van a representar a continuación los perfiles de quemado correspondientes a los lodos secos y/o pirolizados y sus mezclas al 50% en peso con carbón.

- **PERFILES DE QUEMADO DE LOS LODOS LA**

Las siguientes figuras muestran la velocidad de pérdida de masa durante la combustión a temperatura programada de los lodos LA secos y/o pirolizados y sus mezclas con carbón.

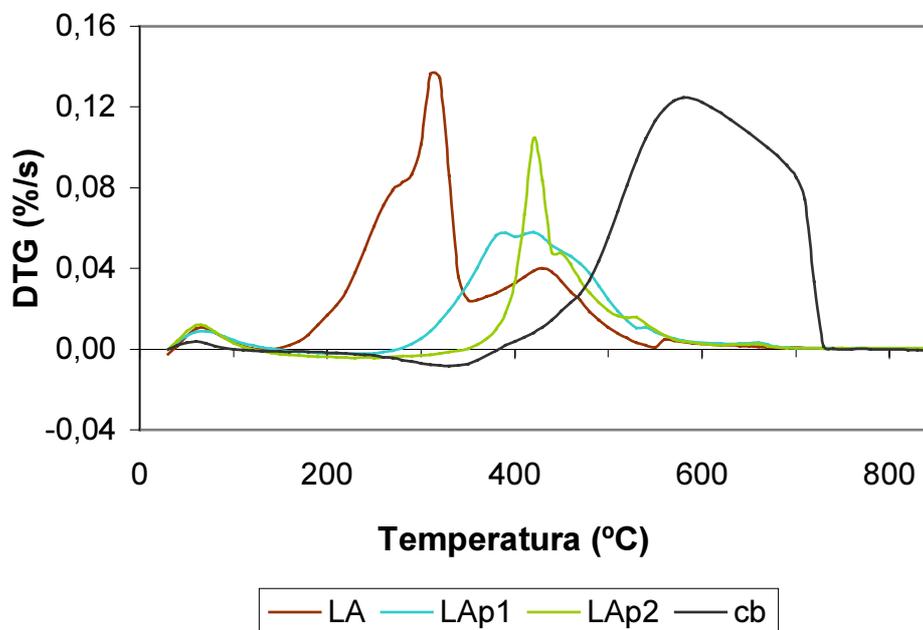


Figura 7.17. Perfiles de quemado de los lodos LA secos y de los lodos pirolizados LAp1 y LAp2

En la figura 7.17 se puede observar que el orden de magnitud de la pérdida de masa de los lodos LA es similar al de LLE (figura 7.3), sin embargo no es así para las muestras pirolizadas LAp1 y LAp2, con menores pérdidas de masa que los correspondientes LLEp1 y LLEp2. El perfil de quemado de los lodos LA muestra dos máximos de velocidad de pérdida de masa, igual que lo hacían los LLE y prácticamente a las mismas temperaturas. En el caso de los pirolizados los picos de pérdida de masa se producen también a temperaturas similares a los LLE1 y LLEp2. Como ocurría con los lodos LLEp2, son precisas mayores temperaturas para que comience la pérdida de masa para los lodos LAp2 que para los LAp1, si bien no hay tanta diferencia como entre LLEp1 y LLEp2, pues, tal y como se puede ver en la tabla 7.1, en el caso de LAp2 la disminución de volátiles no es tan acusada como en LLEp2.

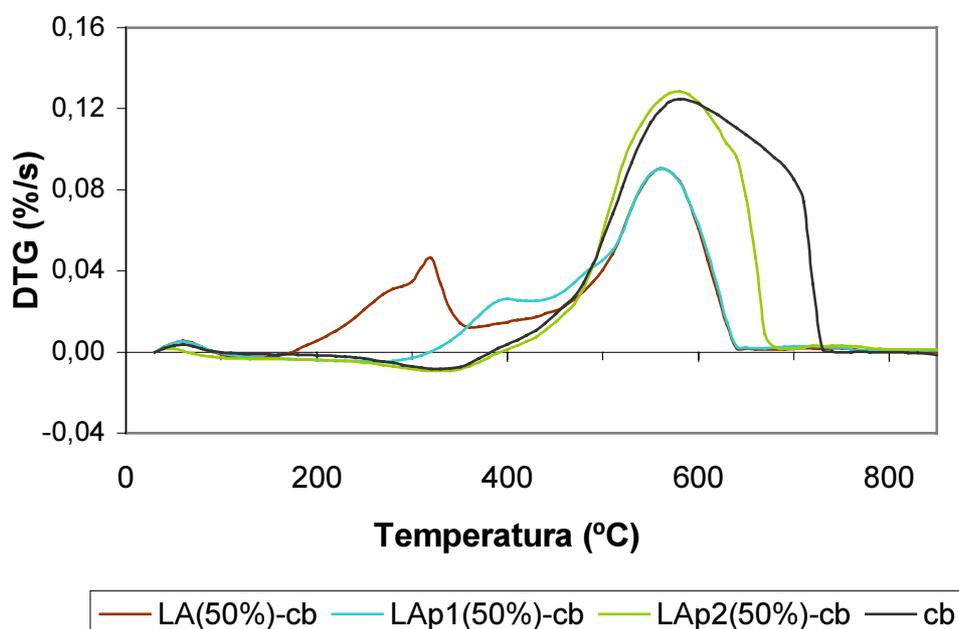


Figura 7.18. Perfiles de quemado de las mezclas con carbón de los lodos LA, LAp1 y LAp2.

Como se puede ver en la figura 7.18, en las mezclas, al igual que ocurría en el caso de LLE, comparando con las muestras sin mezclar con carbón (Figura 7.17), los perfiles de quemado se aproximan al del carbón y las pérdidas de masa se desplazan hacia mayores temperaturas para las muestras LA(50%)-cb, LAp1(50%)-cb y LAp2(50%)-cb. De nuevo se puede observar el desdoblamiento que, como en LLEp1(50%)-cb, tiene también lugar en el caso de LAp1(50%)-cb, conservándose una cierta pérdida de masa a unos 400°C, asociada a la combustión del LAp1 presente en la mezcla. En el caso de LAp2(50%) no ocurre así, aunque para LAp2 también se producía un máximo a unos 400°C. Esto se debe a que, en la mezcla, la pérdida de masa asociada a la combustión del carbón, expresada en porcentaje del global, es relativamente muy superior a la correspondiente a los LAp2.

Tabla 7.5. Parámetros característicos de los perfiles de quemado de los lodos LA.

Muestra	$T_v$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_f$ (°C)	$DTG_{m\acute{a}x}$ (%s <sup>-1</sup> )	$t_q$ (s)	$R_{Davini}$ (s <sup>-2</sup> )
LA	190	310	500	0,137	1240	0,028
LAp1	315	420	530	0,058	860	0,014
LAp2	385	420	530	0,104	580	0,075
LA(50%)-cb	220	560	635	0,090	1660	0,007
LAp1(50%)-cb	355	560	638	0,090	1132	0,011
LAp2(50%)-cb	440	580	630	0,129	760	0,023
cb	430	590	725	0,124	1180	0,019

En la tabla 7.5 se puede observar que para los lodos LA la  $T_v$  obtenida es de 190°C y la  $T_m$  de 310°C, ambas ligeramente superiores a las correspondientes a los LLE, que tal y como aparecía en la tabla 7.3 mostraba una cuya  $T_v=175^\circ\text{C}$  y una  $T_m=300^\circ\text{C}$ . Por el contrario, el  $DTG_{m\acute{a}x}$  y la reactividad R son inferiores en el caso de los lodos LA, lo que indica que en la combustión de estos lodos la liberación de volátiles es más tardía y menos violenta que en el caso de los lodos LLE (Tabla 7.3).

#### • **PERFILES DE QUEMADO DE LOS LODOS LB**

Por último, las figuras que siguen a continuación muestran los perfiles de quemado correspondientes a los lodos LB, tanto secos como pirolizados, así como a sus respectivas mezclas con el carbón de referencia.

En la figura 7.19, la combustión a temperatura programada de los lodos LB, muestra, como en los casos anteriores, dos picos de pérdida de masa, aunque de intensidad inferior a la que presentaban LA y, especialmente, LLE. En el caso de LA, en la primera etapa de pérdida de masa se alcanzaba una velocidad en torno a los 0,14%/s y, para LLE, 0,16%/s, velocidad que dobla la máxima correspondiente a LB. Estas diferencias de intensidad se deben a un menor contenido en volátiles en los lodos LB respecto a los LA y LLE, como se puede ver en la tabla 7.1.

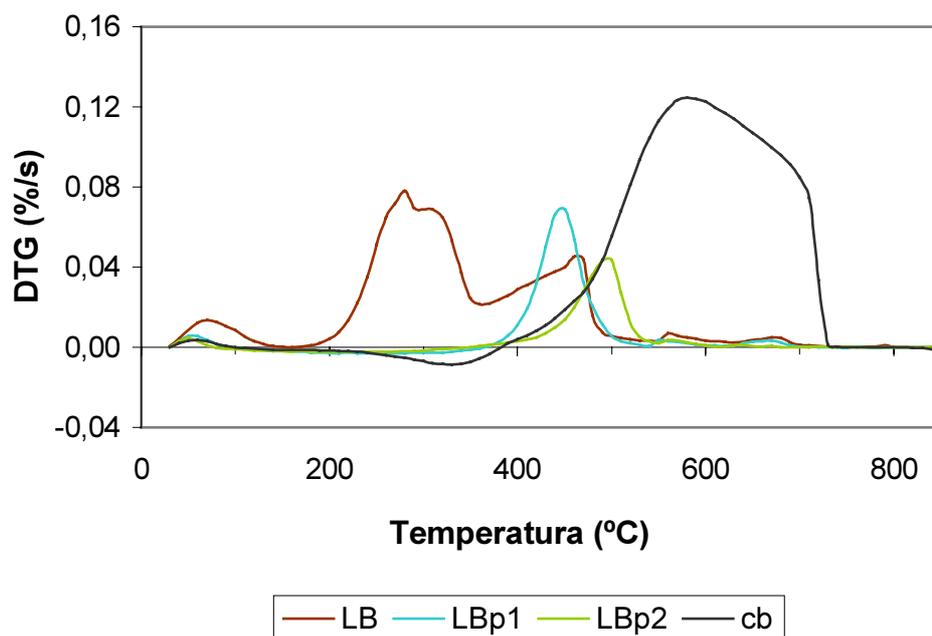


Figura 7.19. Perfil de quemado correspondiente a los lodos LB secos y de los lodos pirolizados LBp1 y LBp2.

En cuanto a los lodos pirolizados, la combustión de LBp1 muestra un pico más nítido y de mayor altura que la de LAp1. Comparando con los LLEp1 y LLEp2 (Figura 7.3), los lodos pirolizados LBp1 y LBp2 (Figura 7.19), como ocurría con los lodos secos y, por la misma razón, alcanzan, en ambos casos, menores velocidades de pérdida de masa.

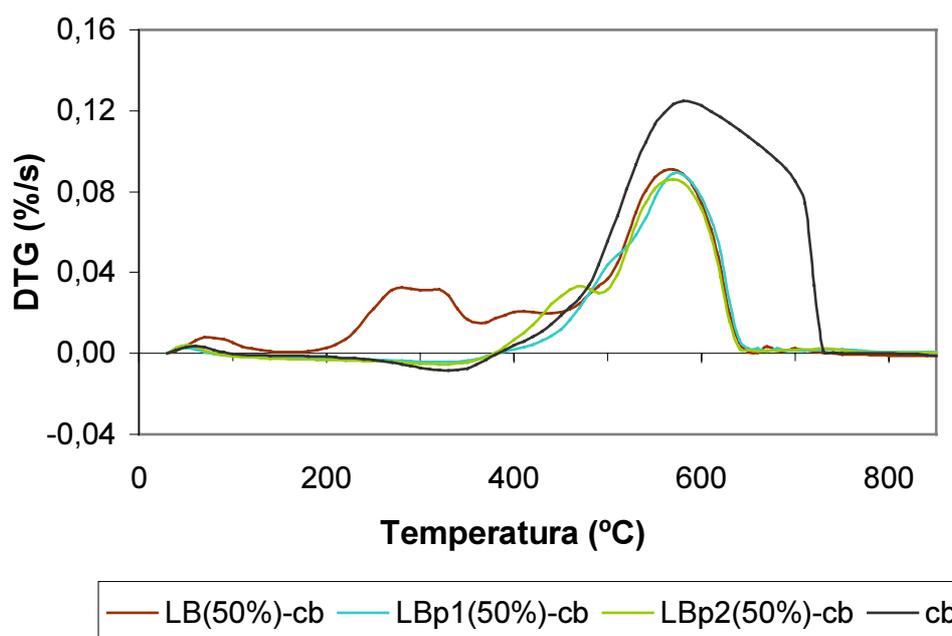


Figura 7.20. Perfiles de quemado de las mezclas con carbón de los lodos LB, LBp1 y LBp2.

Nuevamente, como consecuencia de la mezcla con carbón, los máximos de velocidad de pérdida de masa correspondientes a cada muestra se trasladan hacia mayores temperaturas (Figura 7.20), especialmente en el caso de los lodos pirolizados. En LBp1(50%)-cb, como también ocurría en el caso de los anteriores lodos, se conserva cierta pérdida de masa residual que aparece adelantada con respecto al pico máximo y que es debida a la fracción de LBp1.

En la tabla 7.6 aparecen los parámetros característicos de la combustión de los lodos LB. En ella se puede observar que los lodos secos comienzan a liberar materia volátil a temperaturas superiores de las que lo hacían LA y LLE, pues su contenido en volátiles es menor. En general, todas las muestras alcanzan máximos de velocidad de pérdida de masa inferiores a las que se mostraban en las tablas 7.3 o 7.5, correspondientes, respectivamente, a LLE y LA secos y/o pirolizados, así como sus mezclas con carbón.

Tabla 7.6. Parámetros característicos de los perfiles de quemado de los lodos LB.

Muestra	$T_v$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_f$ (°C)	$DTG_{m\acute{a}x}$ (%s <sup>-1</sup> )	$t_q$ (s)	$R_{Davini}$ (s <sup>-2</sup> )
LB	215	280	480	0,078	1060	0,030
LBp1	400	450	490	0,069	360	0,034
LBp2	440	500	555	0,043	460	0,018
LB(50%)-cb	220	320	635	0,032	1660	0,008
LBp1(50%)-cb	440	570	635	0,089	780	0,017
LBp2(50%)-cb	410	570	635	0,086	900	0,013
cb	430	590	725	0,124	1180	0,019

Como en los casos anteriores, la reactividad  $R_{Davini}$  más baja corresponde a la mezcla LB(50%)-cb, confirmando que la definición de este parámetro, que es apropiado para muestras de carbones, no es un buen indicador de la reactividad en este caso.

En cuanto a la temperatura a la que se estabiliza la masa de las muestras, la  $T_f$  de las mezclas, de nuevo refleja que se produce cierta interacción en la combustión conjunta de lodos con carbón. Esta interacción da lugar a que el proceso de combustión de las mezclas de lodos con el carbón de referencia finalice a una temperatura inferior a la que, según indica la propia  $T_f$  de la combustión del carbón, correspondería a este combustible si no se mezclara con lodos. Este hecho puede ser considerado una mejora en el proceso de combustión del carbón desde el punto de vista de la producción de inquemados, que para la mezcla con lodos será menor a una temperatura dada.

## 7.4 CONCLUSIONES

La combustión a temperatura programada ofrece amplia y relevante información acerca del proceso de combustión de los fangos de depuradora. Tras los resultados anteriores se puede concluir que la combustión de los lodos es diferente a la del carbón ya que comienzan a desprenderse materias volátiles a menores temperaturas. Por otro lado, la pérdida de masa asociada a este proceso tiene lugar en dos etapas y no en una como en el caso del carbón. Los lodos estudiados han mostrado todos ellos ser más reactivos que el carbón de referencia procedente de la cuenca minera del Norte de la provincia de León.

En cuanto al poder calorífico, los lodos, una vez secos, constituyen un residuo de mayor contenido energético que los residuos sólidos urbanos, lo que aumenta la viabilidad de su combustión de cara a una recuperación de energía.

En las mezclas de lodos con carbón, hay que señalar que se produce un cierto adelanto de la combustión debido a la presencia de lodos puesto que la liberación de volátiles por parte de estos comienza a menores temperaturas. Este adelanto puede resultar ventajoso a la hora de iniciar la combustión. Por otra parte, la mezcla puede disminuir la cantidad de sólidos inquemados en los hornos de combustión, considerando el hecho de que la combustión de lodos se completa a temperaturas más bajas que la del carbón. Sin embargo, es preciso conocer el comportamiento de ambos materiales juntos y por separado para evitar problemas de combustiones no controladas a bajas temperaturas. En mezclas con un alto porcentaje en masa de lodo podría ser necesario considerar la necesidad de sistemas de alimentación independientes así como evitar la presencia conjunta de ambos materiales en los molinos de carbón cuando en estos la temperatura sea similar a la  $T_v$  del lodo utilizado. Esta circunstancia no tendría lugar en el caso de que se emplearan lodos previamente pirolizados, cuya combustión, si bien menos energética, es más parecida a la del carbón.

A grandes rasgos se puede decir que la velocidad de pérdida de masa y el desprendimiento de energía son paralelos durante la combustión. En la curva DTA correspondiente a la combustión de los lodos, como ocurría con la pérdida de masa, se producen dos máximos en el desprendimiento de energía y no uno como se observa para el carbón. Es evidente, en cualquier caso, una mayor exotermicidad asociada al proceso de combustión del carbón respecto al resto de las muestras estudiadas.

En cuanto a los gases emitidos durante la combustión de lodos, de acuerdo con los porcentajes de C,N y S en las muestras, es superior la emisión de  $\text{CO}_2$  a la de  $\text{NO}$  o a la de  $\text{SO}_2$ , teniendo lugar un gran paralelismo entre las curvas de emisión de  $\text{CO}_2$  y los perfiles de

pérdida de masa y DTA. Se ha observado que el desprendimiento de NO durante la combustión de los lodos se produce de una manera continua a lo largo del proceso, pudiendo distinguirse, como en la pérdida de masa, dos etapas de mayor emisión. Por el contrario, en la combustión del carbón tiene lugar una emisión de NO más intensa que se produce a mayores temperaturas y durante un rango estrecho de temperaturas. Durante la combustión de las mezclas, la emisión de NO ocurre a menores temperaturas cuando la proporción de lodos es mayor. Las emisiones de SO<sub>2</sub> también son menores cuando se queman fangos mezclados con carbón que en la monocombustión de carbón, puesto que la cantidad de azufre presente en los lodos es inferior.

Por último, se ha comprobado que los lodos de depuradora empleados para el seguimiento del proceso de combustión han mostrado un comportamiento cualitativamente similar, aunque diferente cuantitativamente, hecho que confirma el interés de llevar a cabo este tipo de tests antes de proceder a su combustión.

## 7.5 BIBLIOGRAFÍA

**Albertson, O. E.; Bruno, J. M.; Copeland, B.; Crumm, J.; Homoki, G. G.; Koch, C. M.; Low, B.; Maberry, J.; Noriega, M. D.; Okey, R.W.; Seiler, G. S.; Semon, J. A.; Wester, B. C. & Zang, R. B. (1992).** Sludge Incineration: Thermal destruction of residues. *Water Environment Federation*, Alexandria, USA.

**Albrink, B.; Hanssen, H; Nicolai, V (1992).** Operation of Hamburg's sewage sludge dewatering and drying plant. *Abwassertechnik, Abfalltechnik und Recycling*, 43<sup>rd</sup> Edition, vol. 10, p. 65-92.

**Aleman, L. J.; Larrubia, M. A.; Jiménez, M. C. y Blasco, J. M. (1998).** Revalorización de las cenizas de combustión. *Ingeniería Química*, marzo 1998, p169-174.

**Brown, S. D. & Thomas, K. M. (1993).** A comparison of NO release from coals and entrained-flow reactor chars during temperature-programme combustion *Fuel*, vol. 72, 359.

**Conesa, J. A.; Marcilla, A.; Moral, R.; Moreno-Caselles, J. & Pérez-Espinosa, A. (1998).** Evolution of the gases in the primary pyrolysis of different sewage sludges. *Thermochimica Acta*, 313, p 63-73.

**Cumming, J. W. & Mclaughlin, J. (1982).** The thermogravimetric behaviour of coal; *Thermochimica Acta*, vol.57, p 253-272.

**Cumming, J. W. (1984).** Reactivity Assesment of Coals via a Weighted Mean activation Energy. *Fuel*, 63, p 1436-1440.

**Davini, P.; Ghetti, P.; Bonfanti, L. & De Michele, G. (1996).** Investigation of the combustion of Particles of Coal. *Fuel*, 75(9), p 1083-1088.

**González, R. (1998).** Tecnologías para la combustión de biomasa y residuos. *Tecnologías de Combustión*. Colección Ciencia y Técnica. Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha.

**Hall, J. E. (1992).** Treatment and use of sewage sludge in EC. *The treatment and handling of wastes*. London: Chapman and Hall.

**Hein, K. R. G. & Bemtgen, J. M. (1998).** EU clean coal technology; co-combustion of coal and biomass. *Fuel Processing Technology*, vol. 54, p 159-169.

**Hidalgo, R. E.; Giráldez, J. V. y Ayuso, J. (1997).** Uso de las cenizas de incineración de lodos de depuradoras. Comunicación I+D. Consejería de Agricultura y Pesca.

**Kök, M. V.; Ozbas, E.; Hicyilmaz, C. & Krcan, Ö. (1997).** Effect of particle size on the thermal and combustion properties of coal. *Thermochemica Acta* vol. 302, p 125-130.

**Lue-Hing, C.; Matthews, P.; Nàmer, J.; Okuno, N. & Spinosa, L. (1996).** Sludge management in highly urbanized areas. *Water Science and Technology*, vol. 34, n<sup>o</sup>3-4, p 517-524.

**Luts, D.; Devoldere, K.; Laethem, B.; Bartholomeeusen, R. & Ockieer, P. (1999).** Co-incineration dried sewage sludge in coal fired power plants: a case study. Proc: *Disposal and Utilisation of sewage Sludge: Treatment Methods and Application Modalities*. Athens, 1999.

**Ndaji, F. E.; Ellyatt, W. A. T.; Malik R. & Thomas, K. M. (1999).** Temperature programmed combustion studies of the co-processing of coal and waste materials. *Fuel*, 78, p 301-307.

**Norton, G. A. (1993).** A Review of derivative Thermogravimetric Technique (Burning Profile ) for Fuel Combustion Studies. *Termochemica Acta*, 214, p 171- 182.

**Pis, J. J.; de la Puente, G.; Fuente, E.; Morán, A.; Rubiera, F. (1996)** .Study of self-heating of fresh and oxidized coals by differential thermal analysis, *Thermochimica Acta*, vol. 279, 93-101.

**Puente Robles de la, G. (1994)**. Modificación del comportamiento de los carbones en los procesos de pirólisis y combustión como consecuencia de su oxidación, *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo.

**Reimann, D.O. (1995)**. Process for sewage sludge disposal. *Umwelt Bd*, vol. 25, n<sup>os</sup> 5-6, p 238-241.

**Römer, R. (1991)**. Thermal treatment of sewage sludge- combustion, drying energy recovery, emissions. *Klärschlamm Entsorgung 1, Daten-Dioxine, Entwässerung, Verwertung, Entsorgungsvorschläge*. Düsseeldorf: VDI GbmH, p 250-271.

**Rumprst, M.P. & Ringel, H.D. (1994)**. Pyrolysis of sewage sludge and use of pyrolysis coke. *Journal of Analitical and Applied Pyrolysis*, vol 28, p 137-155.

**Storm, C.; Rüdiger, H.; Spliethoff, H. & Hein, K. R. G. (1999)**. Co-pyrolysis of coal/biomass and coal/sewage sludge. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 121, p 55-63.

**Vesilind, P. A. & Ramsey , T. B. (1992)**. Effect of drying temperature on fuel value of wastewater sludge. *Wastewater Management and Research*, vol. 14, p 189-196.

**Wagoner, C. L. & Duzy, A. F. (1967)**. Burning profiles for solids fuels. *The annual meeting and Energy Systems Exposition of American Society of Mechanical Engineering for Power*, April, 1967, p 119-123.

**Werther, J. & Ogada, T. (1999)**. Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 25, p 55-116.

**Zheng, G. & Kozinski, J. A. (2000)**. Thermal events occurring during combustion of biomass residue. *Fuel*, vol. 79, p 181-192.

## **8 . CONCLUSIONES GENERALES**



A partir de los resultados obtenidos, expuestos en los capítulos anteriores, se pueden extraer las siguientes conclusiones generales:

1.- Debido al proceso de mineralización que tiene lugar durante el tratamiento de estabilización, se produce un aumento en el residuo de la combustión del lodo a medida que este es más estable. El perfil DTG realizado en atmósfera oxidante correspondiente a los lodos sin estabilizar puede mostrar uno o dos picos de pérdidas de peso. Conforme avanza la estabilización hay una clara tendencia hacia una menor pérdida de peso relativa a bajas temperaturas (primer pico), para aumentar la importancia de las pérdidas de peso a temperaturas crecientes (segundo pico). Cuando la estabilización está ya avanzada, incluso la materia combustible más resistente ha sido ya consumida, por lo que la pérdida de peso comienza también a disminuir a altas temperaturas.

2.- En cuanto al DTA en atmósfera oxidante, según avanza el proceso de estabilización, el calor desprendido es cada vez más pequeño a baja temperatura; a temperaturas superiores a los 450°C los lodos muestran un pico cada vez más exotérmico según aumenta la estabilidad. Los datos de espectrometría de masas muestran una emisión de CO<sub>2</sub> que sigue un perfil similar al DTA, lo que confirma que cuanto mayor es la estabilidad menor es la combustión a bajas temperaturas.

3.- En el caso de la señal DTA, representando el % del área del pico de energía desprendida frente a la temperatura se obtiene un gráfico que permite seguir el desarrollo de la estabilización. A partir de este gráfico y para cada tipo de lodo se puede fijar un valor en el % del área para el cual se pueda considerar como suficiente el grado de estabilidad alcanzado. Para los lodos estudiados cuando estos alcanzan una estabilidad aceptable según la normativa US EPA, 1992; Part. 503, el porcentaje del área del DTA a 500°C es inferior al 50%, pudiendo tomarse este valor como parámetro de estabilidad. Por tanto, se puede concluir que el análisis térmico puede ser utilizado como método de seguimiento del proceso de estabilización.

4.- Los lodos muestran diferente comportamiento como adsorbentes según cual sea su origen, el tratamiento recibido y el tamaño de partícula empleado, así como en función del adsorbato que se trate. En cuanto al origen, los mejores resultados de adsorción se pueden relacionar con un menor porcentaje en cenizas y un mayor contenido en carbono, como ocurre con los lodos LLE, de origen urbano, respecto a los Len, procedentes de una industria agroalimentaria.

5.- La utilización de altas temperaturas finales en la etapa de pirólisis para la obtención de adsorbentes mediante activación química ha supuesto en general una disminución de los niveles de adsorción alcanzados por los materiales resultantes. Por tanto, las pirólisis en los procesos posteriores de preparación de adsorbentes se han realizado hasta cubrir completamente la primera y más intensa pérdida de volátiles que tiene lugar bajo calentamiento en atmósfera inerte.

6.- Los lodos secos son los que mejores niveles de adsorción han alcanzado, tanto en los ensayos en discontinuo y con agitación magnética cuando el adsorbato era el azul de metileno, como en los ensayos realizados para la obtención del índice de yodo. Sin embargo, no han podido utilizarse en los trabajos en lecho fijo y en continuo debido a que dan lugar a problemas de inundación en las columnas. Por otra parte, el tamaño de partícula no parece haber tenido influencia sobre la capacidad de adsorción alcanzada, si bien los tiempos de equilibrio disminuyen cuando se utilizan menores tamaños de partícula.

7.- Los lodos activados con ácido sulfúrico han mostrado también gran capacidad de adsorción en las pruebas realizadas bajo agitación magnética y en discontinuo tanto con azul de metileno como en los trabajos para el cálculo del índice de yodo, aunque en los dos casos esta capacidad ha sido inferior a la obtenida con los lodos secos. Sin embargo, los lodos activados han resultado eficaces en lecho fijo, mostrando ser capaces de adsorber cantidades considerables de azul de metileno antes de alcanzarse en el efluente un nivel perceptible de este compuesto. En cuanto a la influencia del tamaño de partícula sobre la activación, los niveles de adsorción alcanzados por los materiales obtenidos son variables pero no se ha observado ninguna tendencia.

9.- El área superficial de los adsorbentes obtenidos sólo se ha calculado para los lodos activados con ácido sulfúrico, obteniéndose un área BET ( $N_2$ , 77 K) de  $390 \text{ m}^2/\text{g}$ . En el caso de los lodos secos no se ha podido llevar a cabo una desgasificación adecuada para poder obtener el área BET ( $N_2$ , 77 K). La determinación de la superficie accesible al adsorbato en función de la capacidad de adsorción en fase líquida por parte de los diferentes materiales estudiados ha dado lugar a diferentes resultados según el adsorbato considerado. Tanto para los lodos secos como para los activados, la superficie accesible calculada es mayor cuando se considera la adsorción de yodo que la del azul de metileno. En cualquier caso, para los lodos activados, la superficie obtenida en fase gas a partir del cálculo del área BET ( $N_2$ , 77 K) es superior a los  $203 \text{ m}^2/\text{g}$  o los  $21 \text{ m}^2/\text{g}$  calculados respectivamente como superficies accesibles al yodo y al azul de metileno en fase líquida. A pesar de las diferencias cuantitativas, desde un punto de vista cualitativo, los resultados obtenidos a partir de la adsorción de diferentes adsorbatos son indicativos de las calidades relativas de los materiales producidos.

10.- La combustión a temperatura programada de los lodos es diferente a la del carbón ya que comienzan a desprenderse materias volátiles a menores temperaturas. Por otro lado, la pérdida de masa asociada a este proceso tiene lugar en dos etapas y no en una como en el caso del carbón.

11.- En las mezclas de lodos con carbón, hay que señalar que se produce un cierto adelanto de la combustión respecto a la del carbón, aunque el hecho de que la liberación de volátiles comience a menores temperaturas puede ser ventajoso a la hora de iniciar la combustión. En mezclas con un alto porcentaje en peso de lodo podría ser necesario disponer de sistemas de alimentación independientes así como evitar la presencia conjunta de ambos materiales en los molinos de carbón cuando en éstos la temperatura sea similar a la  $T_v$  del lodo utilizado. Esta circunstancia no tendría lugar en el caso de que se emplearan lodos previamente pirolizados, cuya combustión, si bien menos energética, es más parecida a la del carbón.

12.- Se observa un gran paralelismo entre las curvas de emisión de  $\text{CO}_2$  y los perfiles de pérdida de peso y DTA. El desprendimiento de NO durante la combustión de los lodos se produce de una manera continua a lo largo del proceso, aunque se pueden diferenciar dos etapas de mayor emisión, como ocurre en la pérdida de peso. En la combustión del carbón se produce, por el contrario, una emisión de NO más intensa que tiene lugar a mayores temperaturas y durante un estrecho rango de temperaturas. Las emisiones de  $\text{SO}_2$  también son menores cuando se queman fangos mezclados con carbón que en la monocombustión de carbón, puesto que la cantidad de azufre presente en los lodos es inferior.



## **9 . ANEXOS**





ANEXO I. CUMPLIMIENTO DE LOS LÍMITES DE CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS VIGENTES EN ESPAÑA (R.D. 1310/1990) POR PARTE DE LOS LODOS EMPLEADOS EN LAS EXPERIENCIAS DE APLICACIÓN AGRÍCOLA.

*Tabla I.1. Contenido en metales pesados de los lodos empleados en las experiencias de aplicación a la agricultura comparado con los límites legales.*

Metal	Límite en Lodos (mg/kg) pH suelo<7	Límite en Lodos (mg/kg) pH suelo>7	LB (mg/kg)	LB (mg/kg)	LK (mg/kg)
Cadmio	20	40	1,2	1,8	0,1
Cromo	1000	1500	52	56	15
Cobre	1000	1750	365	426	32
Plomo	750	1200	163	204	12,6
Mercurio	16	25	1,6	1,9	0,8
Níquel	300	400	35	17	10
Zinc	2500	4000	726	768	150



## ANEXO II. CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA DE SUELO PREVIA A LA REALIZACIÓN DE LAS EXPERIENCIAS DE APLICACIÓN AGRÍCOLA DE BIOSÓLIDOS

*Tabla II.1. Concentración (mg/kg) de metales pesados en el suelo de las parcelas antes de la siembra de trigo.*

parcela	Cr	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd	Hg
PB&PL	33	82	26	20	15	0,22	0,09
PAP	28	83	24	28	15	0,10	0,18

*Tabla II.2. Concentración (mg/kg) de nutrientes en el suelo de las parcelas antes de la siembra de trigo.*

parcela	P	Mg	Ca	Na	K
PB&PL	344	3220	6695	859	8479
PAP	366	2982	6222	650	6359

*Tabla II.3. Concentración inicial (mg/kg) de metales pesados en la tierra empleada en las macetas y en las bandejas de siembra.*

tierra	Cr	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd	Hg
macetas de raygras y ornamentales	17	59	18	15	13	0,13	0,09
bandejas de siembra	10	66	17	16	4	0,19	0,06

*Tabla II.4. Concentración inicial (mg/kg) de nutrientes en la tierra empleada en las macetas y en las bandejas de siembra.*

tierra	P	Mg	Ca	Na	K
macetas de raygras y ornamentales	204	1974	3344	315	4313
bandejas de siembra	276	2219	4756	295	4384



ANEXO III. CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA DE SUELO Y TEJIDO VEGETAL POSTERIOR A LA REALIZACIÓN DE LAS EXPERIENCIAS DE APLICACIÓN AGRÍCOLA DE BIOSÓLIDOS

Tabla III.1. Concentración (mg/kg) de metales pesados en el suelo de las parcelas tras la recogida del trigo.

parcela	Cr	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd	Hg
PB	33,3	82,7	26,3	20,4	15,6	0,2	0,09
PL	17,5	59,9	18,7	15,4	15,8	0,2	0,1
PAP	32,8	82,1	25,4	19,7	13,9	0,1	0,07

Tabla III.2. Concentración (mg/kg) de nutrientes en el suelo de las parcelas tras la recogida del trigo.

parcela	P	Mg	Ca	Na	K
PB	362	1742	1662	823	6320
PL	381	2482	4471	819	6633
PAP	416	3319	5922	1163	9798

Tabla III.3. Concentración (mg/kg) de nutrientes en hojas de trigo de las distintas parcelas. Concentración referida a materia seca.

parcela	P	Ca	Mg	K	Na	Cu	Zn	B	Fe
PB	2085	10760	2751	8166	823	7,5	24,0	14,3	131,1
PL	2140	13221	3594	8258	1388	7,7	20,0	13,6	131,4
PAP	2104	9759	2868	8278	1460	8,0	21,0	11,5	100,0

Tabla III.4. Relaciones entre elementos nutritivos en hojas de trigo de las distintas parcelas.

nutriente	PB	PL	PAP	Relaciones	PB	PL	PAP
Ca (%)	1,08	1,32	0,98	K+Ca+Mg	2,17	2,49	2,07
Mg (%)	0,27	0,36	0,29	K/Ca	0,76	0,64	0,85
K (%)	0,82	0,83	0,83	K/(Ca+Mg)	0,61	0,50	0,66
Na (%)	0,08	0,14	0,15	K/Mg	3,04	2,39	2,93

Tabla III.5. Concentración de metales pesados (mg/kg) en hojas de trigo de las distintas parcelas.

parcela	Cr	Zn	Ni	Cu	Pb	Hg	Cd
PB	<10	24	<10	7	13,2	0,072	0,13
PL	<10	20	<10	7	13,8	0,105	0,12
PAP	<10	21	<10	8	12,6	0,071	0,11

Tabla III.6. Concentración final (mg/kg) de metales pesados en la tierra de las macetas correspondientes a la experiencia con raygras.

tierra	Cr	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd	Hg
blanco	32	63	25	14	13	0,07	0,13
dosis A	29	64	26	13	12,5	0,07	0,11
dosis B	28	68	27	15	13,8	0,1	0,12

Tabla III.7. Concentración final (mg/kg) de nutrientes en la tierra de las macetas correspondientes a la experiencia con raygras.

tierra	P	Mg	Ca	Na	K
blanco	259	2791	3681	857	8702
dosis A	317	2549	3599	625	7045
dosis B	344	2714	4190	804	8137

Tabla III.8. Concentración de metales pesados (mg/kg) en hojas de raygras de las distintas macetas en el primer corte (transcurrido un mes desde la siembra)

maceta	Cr	Zn	Ni	Cu	Pb	Hg	Cd
blanco	8	54	<10	15	0,4	0,1	0,11
dosis A	4	58	<10	18	0,4	0,1	1,14
dosis B	<10	50	<10	15	0,2	0,1	0,15

Tabla III.9. Concentración de metales pesados (mg/kg) en hojas de raygras de las distintas macetas en el segundo corte (transcurridos dos meses tras la siembra)

maceta	Cr	Zn	Ni	Cu	Pb	Hg	Cd
blanco	<10	36	<10	9	0,2	<0,02	0,13
dosis A	<10	46	<10	14	0,2	<0,02	0,1
dosis B	<10	44	<10	14	0,2	<0,02	0,15

Tabla III.10. Concentración de metales pesados (mg/kg) en hojas de raygras de las distintas macetas en el tercer corte (transcurridos tres meses tras la siembra)

maceta	Cr	Zn	Ni	Cu	Pb	Hg	Cd
blanco	<10	73	<10	11	0,75	0,05	0,21
dosis A	<10	71	<10	10	0,38	<0,02	0,17
dosis B	<10	80	<10	10	0,31	<0,02	0,13

Tabla III.11. Concentración de nutrientes (mg/kg) en hojas de raygras de las distintas macetas en el primer corte (transcurrido un mes desde la siembra).

macetas	P	Ca	Mg	K	Na	Cu	Zn	B	Fe
blanco	5034	5064	2372	54984	1454	15	54	12	292
dosis A	6058	5363	3165	61741	3115	18	58	14	191
dosis B	3713	5975	3244	43023	5666	15	50	12	136

Tabla III.12. Concentración de nutrientes (mg/kg) en hojas de raygras de las distintas macetas en el segundo corte (transcurridos dos meses tras la siembra)

macetas	P	Ca	Mg	K	Na	Cu	Zn	B	Fe
blanco	4096	3990	1770	50380	562	10	36	13	84
dosis A	5728	4540	2210	49084	1508	14	46	14	103
dosis B	5575	5406	2443	46242	1604	14	44	19	138

Tabla III.13. Concentración de nutrientes (mg/kg) en hojas de raygras de las distintas macetas en el tercer corte (transcurridos tres meses tras la siembra)

macetas	P	Ca	Mg	K	Na	Cu	Zn	B	Fe
blanco	5440	7521	3182	52650	542	11	73	27	574
dosis A	5660	7396	2959	49750	579	10	71	15	196
dosis B	6266	7879	3501	46817	1070	10	80	14	183

Tabla III.14. Relaciones entre elementos nutritivos en hojas de raygras para cada dosis de aplicación de biosólidos. Primer corte (transcurrido un mes desde la siembra).

nutriente	blanco	dosis A	dosis B	Relaciones	blanco	dosis A	dosis B
Ca (%)	0,51	0,54	0,6	K+Ca+Mg	6,25	7,03	5,22
Mg (%)	0,24	0,32	0,32	K/Ca	10,78	11,42	7,17
K (%)	5,5	6,17	4,3	K/(Ca+Mg)	7,33	7,17	4,67
Na (%)	0,14	0,31	0,56	K/Mg	22,92	19,28	13,44

Tabla III.15. Relaciones entre elementos nutritivos en hojas de raygras para cada dosis de aplicación de biosólidos. Segundo corte (transcurridos dos meses desde la siembra).

nutriente	blanco	dosis A	dosis B	Relaciones	blanco	dosis A	dosis B
Ca (%)	0,4	0,57	0,55	K+Ca+Mg	5,62	5,70	5,41
Mg (%)	0,18	0,22	0,24	K/Ca	12,60	8,61	8,40
K (%)	5,04	4,91	4,62	K/(Ca+Mg)	8,69	6,21	5,85
Na (%)	0,05	0,15	0,16	K/Mg	28,00	22,32	19,25

*Tabla III.16. Relaciones entre elementos nutritivos en hojas de raygras para cada dosis de aplicación de biosólidos. Tercer corte (transcurridos tres meses desde la siembra).*

nutriente	blanco	dosis A	dosis B	Relaciones	blanco	dosis A	dosis B
Ca (%)	0,75	0,74	0,79	K+Ca+Mg	6,33	6,00	5,82
Mg (%)	0,32	0,29	0,35	K/Ca	7,01	6,71	5,92
K (%)	5,26	4,97	4,68	K/(Ca+Mg)	4,91	4,82	4,10
Na (%)	0,05	0,06	0,10	K/Mg	16,43	16,13	13,37

#### ANEXO IV. ESTIMACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE TRIGO EN LAS EXPERIENCIAS LLEVADAS A CABO EN PARCELAS (Flores, 1988).

El rendimiento se puede expresar como la producción de grano por unidad de superficie, haciendo una estimación a partir de la evaluación de la producción por metro de línea de siembra:

$$Q = q \times L \quad (1)$$

donde:

Q es el rendimiento en kg de grano/ hectárea.

q es la producción por metro lineal en kg de grano/metro.

L es el número de metros de líneas de siembra por hectárea en metros/hectárea.

La producción por metro lineal se estima, a su vez como el producto:

$$q = e \times p \quad (2)$$

donde:

e es una estimación del número medio de espigas por metro de línea de siembra.

p es la producción media por espiga.

A partir de una tabla de números aleatorios se localizan los puntos de muestreo en cada parcela (las parcelas son rectangulares y se pueden referenciar según un sistema de ejes cartesianos, escogiendo una de las esquinas como origen). La unidad de muestreo que para estimar el número medio de espigas por metro de línea de siembra es de  $\frac{1}{2}$  metro de longitud tomándose en tres líneas de siembra paralelas. En cuanto a la estimación de la producción media por espiga se hace a partir de una submuestra; se toma el peso de grano obtenido para las espigas recogidas de un segmento de  $\frac{1}{6}$  metro escogido al azar entre los nueve segmentos de  $\frac{1}{6}$  metro en que se podría dividir la unidad de muestreo primaria. Haciendo la media aritmética de los datos obtenidos de número de espigas y de pesada de granos se puede aplicar (2) y sustituir el valor de  $p$  correspondiente a cada parcela en (1), obteniendo así el siguiente rendimiento en kg por hectárea.



ANEXO V. CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN LOS LODOS DE DEPURADORA EMPLEADOS EN LA EXPERIENCIA DE ESTABILIZACIÓN. CUMPLIMIENTO DE LOS LÍMITES PARA SU APLICACIÓN AGRÍCOLA SEGÚN LA LEGISLACIÓN VIGENTE EN ESPAÑA (R.D. 1310/1990).

*Tabla V.1. Contenido en metales pesados de los lodos empleados en las experiencias de estabilización comparado con los límites legales.*

Metal	Límite en Lodos (mg/kg) pH suelo<7	Límite en Lodos (mg/kg) pH suelo>7	AS (mg/kg)	KR (mg/kg)	RO (mg/kg)
Cadmio	20	40	1,2	0,1	*
Cromo	1000	1500	32	15	82,4
Cobre	1000	1750	176	30	250
Plomo	750	1200	113	12,3	50,4
Mercurio	16	25	1,1	0,9	*
Níquel	300	400	17	11	64
Zinc	2500	4000	930	145	811

\* Por debajo del límite de cuantificación

