

# Prólogo

La importancia del agua, se aprecia al considerar su enorme consumo en los países desarrollados, alcanzándose, en medios urbanos, valores globales de hasta 650 litros por habitante y día, exigiéndose que el total de esa cantidad cumpla con la estricta normativa de alimento, aunque la mayor parte de esa cantidad de agua se destine a otros usos.

Uno de los problemas más importantes de los países del llamado tercer mundo, radica en la carencia de un abastecimiento de agua seguro.

El agua en su uso se carga de sustancias, que le confieren propiedades perjudiciales para la salud de los organismos superiores, de modo que ha de ser descontaminada, en tal extensión que al ser devuelta a los cauces receptores, su impacto sea de mínima perturbación en el cauce natural receptor.

La tecnología para depurar las aguas continúa renovándose en investigación y desarrollo, con nuevas aportaciones de procedimientos, materiales e instrumentación que mejoran los procesos de descontaminación existentes.

En este libro se exponen los cálculos de los procesos de descontaminación, que ocurren en las aguas, ya en ríos, ya en plantas depuradoras, realizando su modelización matemática, y su resolución informática, de la forma más sencilla para que técnicos de diferentes formaciones, que convergen en el ámbito de las aguas, puedan comprenderlos sin mayores dificultades, suministrándose las ecuaciones de aplicación y los programas que las resuelven, ya numérica o gráficamente, haciendo uso de MatLab, Simulink y Maple, los programas de cálculo numérico y simbólico de mayor difusión.

El Capítulo 1 suministra datos físicos del agua, así como de una sinopsis de la química del agua, exponiendo la teoría básica, apoyada con ejemplos numéricos.

El Capítulo 2 trata del oxígeno disuelto, exponiéndose el fundamento de la instrumentación de su medida y los temas de cálculos técnicos de regulación de los vertidos en los ríos, y autodepuración. El tema de regulación de vertidos da respuesta a los fundamentos de la normativa de vertidos, en base a la calidad del cauce receptor que se quiere preservar en un determinado nivel de calidad. La autodepuración, materializada en ecuaciones, indica la capacidad que tiene un cauce para eliminar de forma natural los vertidos contaminantes incorporados, y en que extensión se percibe la influencia del

vertido en el cauce receptor.

Los Capítulos 3 y 4 tratan de la  $DBO_5$  y la DQO, desarrollando ampliamente los fundamentos de estos principales indicadores generales de contaminación, y sus determinaciones experimentales.

En los Capítulos 5 y 6 se realizan estudios, basados en el análisis y simulación de tanques de ecualización y sedimentadores de sólidos floculentos, exponiendo los cálculos y los programas, desde lo más simple, hasta la modelización completa, aplicados a estados estacionarios y dinámicos, con el objetivo de la obtención del diseño y la operación de los tanques de ecualización y sedimentadores.

En el Capítulo 7, se presenta una síntesis de los fundamentos de la Ingeniería de las Reacciones Químicas, suficiente para comprender el análisis, diseño y operación de los reactores discontinuos y continuos, ya de mezcla perfecta o de flujo pistón, con problemas aplicados a los procesos de las aguas.

El Capítulo 8 trata de la modelización del tratamiento secundario de las depuradoras de aguas residuales. Se expone la obtención de las ecuaciones del modelo matemático, así como su aplicación a estados estacionario y dinámico.

Se finaliza este libro con un capítulo sobre respirometría de lodos activos, técnica muy útil en el análisis de operación rutinario en las depuradoras de aguas residuales, técnica que permite disponer de rápida alerta ante incidencias en las depuradoras, evaluación rápida de toxicidad y evaluaciones rápidas de la DBO y de la toxicidad de efluentes.

Se incluyen dos apéndices de las recetas de cálculo diferencial y su solución informatizada, cálculos que se utilizan a lo largo de esta obra.

La nomenclatura y los modelos matemáticos utilizados siguen las recomendaciones de la IWA, *International Association on Water*.

Deseo agradecer a los equipos directivos del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y a las autoridades académicas, por permitir mi estancia en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos Canales y Puertos de la Universidad Politécnica de Madrid.

Manuel Gil Rodríguez

*Destacando que el agua es fundamental para el desarrollo sostenible, en particular para la integridad del medio ambiente y la erradicación de la pobreza y el hambre, y que es indispensable para la salud y el bienestar humanos.*

Decenio Internacional para la Acción: "El agua, fuente de vida", 2005-2015. Asamblea General de Naciones Unidas, 9/II/2004.

## CAPÍTULO 1

# QUÍMICA DEL AGUA

### 1.1. Introducción

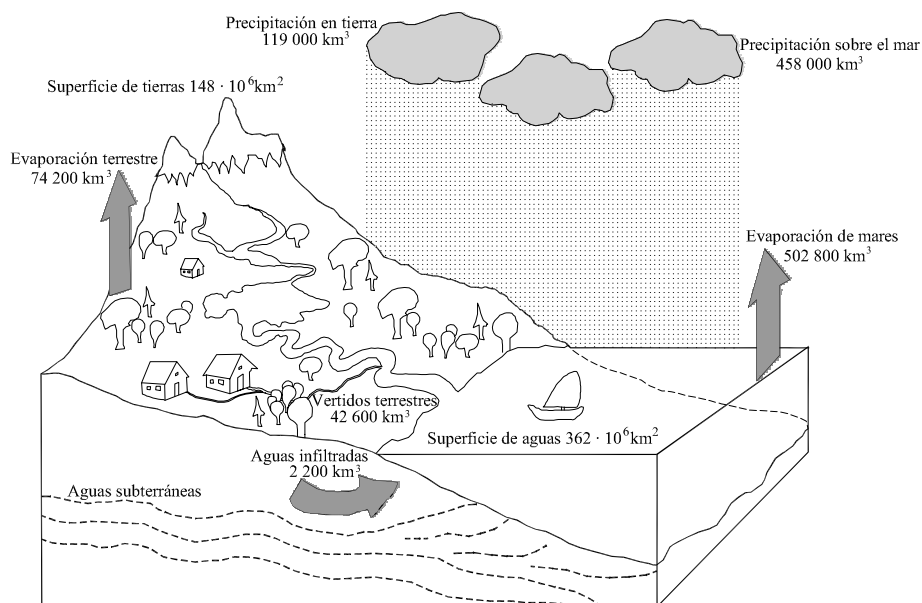
El agua es el compuesto químico que nos es más familiar, el más abundante y el de mayor significación para nuestra vida. Su excepcional importancia desde el punto de vista químico, reside en que la casi totalidad de los procesos químicos que ocurren en la naturaleza, no sólo en los organismos vivos, animales y vegetales, sino en la superficie no organizada de la tierra, así como los que se llevan a cabo en los laboratorios y en la industria, tienen lugar entre sustancias disueltas en agua, esto es, en disolución acuosa.

El agua, aunque no se considera alimento, ya que su ingesta no genera calorías, es indispensable para la vida, pues aunque no se ingiera alimento alguno, un humano puede sobrevivir varias semanas tomando únicamente agua, pero muere a los 5 – 10 días si es privado de agua. Las necesidades humanas de agua son de 2 a 5 litros diarios, entre la ingerida como tal y la incorporada en los alimentos. El agua generada por el metabolismo diario de una persona media de 2400 kilocalorías por día, produce 300 mL de agua por biocombustión.

Los antiguos consideraron el agua como uno de los cuatro elementos, siendo el aire, la tierra y el fuego los demás. Esta teoría al ser aceptada por Aristóteles, perduró durante 2000 años.

Hasta finales del siglo XVIII no se reconoció que el agua era una sustancia compuesta. En 1781, Cavendish se mostró sorprendido al obtener agua en la combustión de hidrógeno en el aire, y Lavoisier pudo mostrar poco después que el agua era un compuesto formado únicamente por hidrógeno y oxígeno.

El agua se encuentra ampliamente repartida por la tierra de manera muy diversa, pero presente en todas partes.



**Figura 1.1.—** Ciclo del agua, cantidades anuales estimativas.

En estado sólido, en forma de hielo o nieve, cubre las regiones más frías de la Tierra.

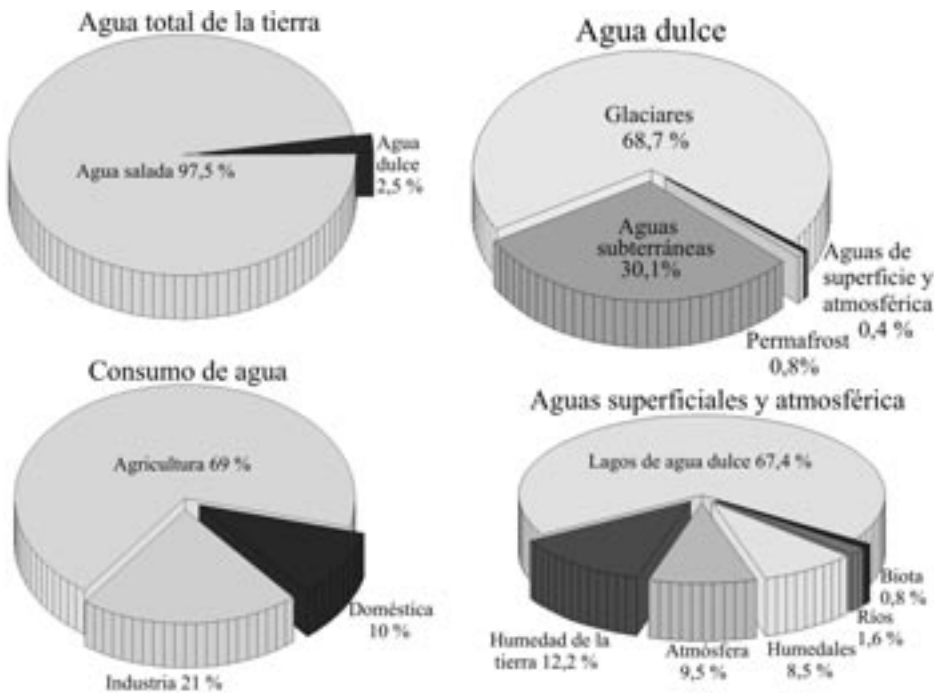
En estado líquido, ríos, lagos y mares, cubre casi las tres cuartas partes de la superficie terrestre, en una profundidad que llega a rebasar en ciertos puntos once kilómetros, con un valor medio de 3865 m.

En estado de vapor se encuentra en la atmósfera, en una cantidad que varía según el lugar y la época del año, pero que normalmente puede alcanzar unas 50 000 ton en el aire que gravita sobre  $1\text{ km}^2$ , de la superficie de la Tierra, según estimaciones diferentes a las de la Tabla 1.1.

Agua de mares y océanos	$1,35 \cdot 10^9 \text{ km}^3$
Agua dulce de ríos, lagos y subterráneas	$7,5 \cdot 10^5 \text{ ''}$
Agua de hielo polar y de cumbres	$2,5 \cdot 10^7 \text{ ''}$
Agua de vapor atmosférico	$5,1 \cdot 10^4 \text{ ''}$
Agua total de la hidrosfera	$1,4 \cdot 10^9 \text{ ''}$

**Tabla 1.1.**— Cantidad y distribución del agua en la tierra.

La materia viva contiene agua en cantidad importante, siendo de un 70 % la constituyente del cuerpo humano. Los alimentos contienen agua en proporción que varía desde un 7,3 % en la harina de avena, a un 94,7 % en la lechuga.



**Figura 1.2.**— Proporciones del agua en la tierra.

Atmósfera	9 – 10	días
Ríos	5 – 20	”
Lagos	1 – 100	años
Acuíferos	300	”
Océanos	3000	”

**Tabla 1.2.—** Tiempos de retención del agua en los distintos tramos del ciclo del agua en la naturaleza.

### Problema 1.1.

En el juicio a Jesucristo, Poncio Pilato se lavó las manos, utilizando medio litro de agua. Suponiendo que esa cantidad de agua utilizada, con el correr de los tiempos, se mezcló perfectamente en el contenido global del agua terrestre, y si el total del agua de la tierra no ha variado, calcúlese el número de moléculas de aquella agua que están contenidas en un vaso de 200 mL lleno de agua actual. Número de Avogadro  $6,025 \cdot 10^{23}$  moléculas/mol.

### Solución

Volumen del agua de la tierra:  $1,4 \cdot 10^{21} + 5,1 \cdot 10^{12} \approx 1,4 \cdot 10^{21}$  litros.

Moles del agua de Pilato:  $500/18 = 27,78$  moles.

Conc. del agua de Pilato en la total de la hidrosfera:

$$\frac{27,78 \text{ moles}}{1,4 \cdot 10^{21} \text{ L}} = 1,98 \cdot 10^{-20} \frac{\text{moles}}{\text{litro}}$$

$$\text{Núm. de moléculas} = 6,025 \cdot 10^{23} \frac{\text{moléc.}}{\text{mol}} \cdot 0,2 \text{ L} \cdot 1,98 \cdot 10^{-20} \frac{\text{moles}}{\text{L}} = 2386.$$

## 1.2. Composición del agua

La determinación de la composición exacta del agua, ha sido objeto de muchísimas investigaciones, utilizándose dos métodos generales, análisis y síntesis.

En el primero, se parte de un peso conocido del compuesto, que se descompone en sus elementos constituyentes, determinando sus pesos respectivos.

En el método de síntesis, se determinan las proporciones en que los elementos se combinan para formar el compuesto.

Las primeras determinaciones más exactas de la relación ponderal en que se combinan el hidrógeno y el oxígeno, para formar el agua, se deben al químico americano Edward W. Morley (1838-1923) de la Universidad Western Reserve de Ohio, cuyos trabajos de investigación abarcaron de 1883 a 1895.

Morley utilizó el método de síntesis para la determinación de la composición del agua. El hidrógeno y el oxígeno se pesaban separadamente, el hidrógeno adsorbido en paladio y el oxígeno en globos de unos 15 a 20 litros. Los gases reaccionaban en un aparato especial, provisto de electrodos de platino entre los cuales se hacía saltar una chispa eléctrica; el agua formada se condensaba y se pesaba. Como resultado de once ensayos, Morley encontró que 16,000 partes en peso de oxígeno, se unían con 2,0154 partes en peso de hidrógeno, esto es, una relación de 16,000 a  $2 \cdot 1,0077$ . La relación actual, más rigurosamente encontrada, es de 15,9994 a  $2 \cdot 1,00797$ , siendo 15,9994 y 1,00797 las masas atómicas del oxígeno y del hidrógeno.

La electrolisis del agua muestra, que la relación de combinación en volumen del hidrógeno al oxígeno es de 2 a 1.

La combinación del oxígeno con el deuterio, isótopo del hidrógeno de masa 2, forma el agua pesada,  $D_2O$ .

El hidrógeno y el oxígeno, se unen también en la relación ponderal de 31,9988 partes de oxígeno por 2,01594 partes de hidrógeno, y originan el peróxido de hidrógeno,  $H_2O_2$ .

### 1.3. Propiedades físicas del agua

El agua pura es un líquido inodoro, insípido, transparente y prácticamente incoloro, pues sólo en grandes espesores presenta un tono débilmente azul-verdoso. Las propiedades físicas del agua se resumen en la Tabla 1.3.

La densidad del agua aumenta anormalmente al elevar la temperatura de 0 a 4 °C (exactamente 3,98 °C), en que alcanza su valor máximo de 1 g/mL. Por encima o por debajo de esta temperatura, el agua se dilata y la densidad disminuye, según se observa en la Tabla 1.4, en la que se incluye la densidad del hielo con fines comparativos.

Las anomalías del comportamiento de la densidad del agua, con relación a las demás sustancias, que se dilatan regularmente con la temperatura, son su considerable expansión al pasar al estado sólido, y la localización del máximo de su densidad.

El agua congela a 0 °C y se convierte en hielo, y como su densidad disminuye, 0,917 g/mL, el hielo que se forma flota sobre el agua. Este fenómeno es sumamente raro, puesto que casi todas las demás sustancias se contraen en la solidificación. La densidad del hielo aumenta al bajar su temperatura.

P. molecular	18,015	Cal. de formación	-68,3 kcal/mol
P. congelación	0,0 °C	Cal. fusión	79,7 cal/g
P. ebullición	100,0 "	Cal. vapor. a 20 °C	585,5 "
Temp. crítica	374,2 "	Cal. vapor. a 100 °C	539,5 "
Pres. Crítica	218,4 atm	Calor específico	1,0 "

**Tabla 1.3.—** Propiedades físicas del agua.

Este comportamiento especial del agua es muy conveniente, pues si ocurriese con ella lo mismo que con la inmensa mayoría de los líquidos, los mares, lagos y ríos de zonas frías, al congelarse el agua en su superficie, lo congelado iría al fondo, de modo que al llegar el verano, el hielo acumulado del fondo persistiría, a causa de la resistencia térmica del medio, lo cual modificaría totalmente el medio acuático tal como lo conocemos.

Temp. °C	Densidad	Temp. °C	Densidad
Hielo -10	0,919	4	0,99997
Hielo 0	0,917	10	0,99970
Agua 0	0,99984	15	0,99910
1	0,99990	20	0,99820
3	0,99996	25	0,99704
3,98	1,00000	100	0,95836

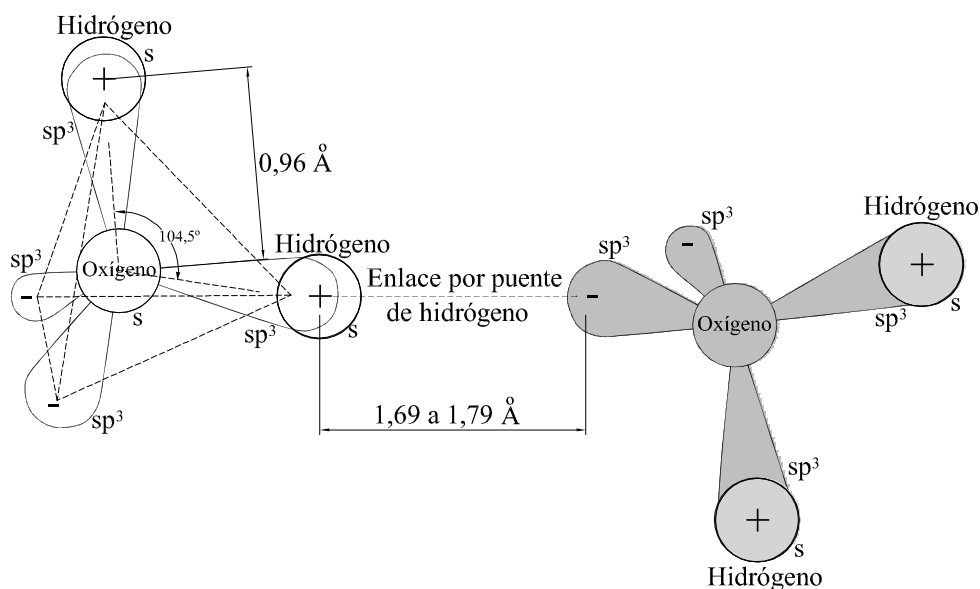
**Tabla 1.4.—** Variación de la densidad del agua con la temperatura.

El comportamiento especial del agua, en lo que respecta a la variación anormal de la densidad entre 0 y 4 °C, y en los valores elevados de los calores latentes de fusión y de vaporización, puede explicarse mediante la asociación de sus moléculas, determinada por el carácter peculiar de su enlace covalente, con participación iónica a través de puentes de hidrógeno, tal



como se muestra en la Figura 1.3, extendiéndose la asociación de moléculas por los puentes de hidrógeno a toda la masa de agua.

La asociación entre moléculas de agua, permite explicar los elevados puntos de fusión y de ebullición del agua, mucho más altos de lo que deberían esperarse por su fórmula molecular sencilla, en comparación con las combinaciones de los elementos de su mismo grupo con el hidrógeno, más volátiles, a causa de la ausencia de las asociaciones moleculares por puentes de hidrógeno. Si el enlace O–H fuese covalente puro, quizás el punto de fusión del agua fuese de  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 1.3.**— Estructura molecular del agua, y enlace por puentes de hidrógeno.

En el hielo, las moléculas de agua están distribuidas en un retículo espacial, en el que cada átomo de oxígeno está unido a otros cuatro átomos a través de puentes de hidrógeno dispuestos asimétricamente, por lo que las moléculas de agua mantienen su individualidad. Los enlaces de cada átomo de oxígeno están dirigidos a los vértices de un tetraedro, siendo sensiblemente iguales, por lo que cada molécula de agua está rodeada únicamente por

otras cuatro, determinando una estructura muy abierta, con los oxígenos separados a 2,76 Å. Cada seis átomos de oxígeno forman un anillo espacial, rodeado por otros seis en una simetría hexagonal.

Al fundir el hielo, se rompen las uniones de los enlaces por puentes de hidrógeno, quedando las moléculas de agua libres, y por tanto pueden distribuirse sin la rigidez de ese sólido, pero quedando aún fragmentos microcristalinos que se van rompiendo al calentar el agua desde 0 a 3,98 °C. Esta ruptura adicional de enlaces por puentes de hidrógeno, explica el aumento de densidad en este intervalo de temperatura. Esa estructura se deshace a temperaturas superiores, disminuyendo entonces la densidad progresivamente, acorde con el comportamiento general.

### Problema 1.2.

En el proceso de obtención de agua destilada mediante evaporación, se procede en etapas a contracorriente a presión reducida, en las que el calor de evaporación utilizado en una etapa se recupera en la cesión del calor de condensación de la etapa siguiente. Considerando despreciables otros calentamientos y que la eficacia de la recuperación de calor en las evaporaciones/condensaciones es del 80 %, calcúlese el coste de generar vapor de agua, correspondiente a 1 m<sup>3</sup> de agua líquida a 80 °C, mediante energía eléctrica, siendo el coste doméstico de ésta 0,083  $\frac{\text{€}}{\text{kWh}}$ . El calor de evaporación y densidad del agua a 80 °C son de 551 cal/g y 0,972 g/mL respectivamente.

#### Solución

$$\begin{aligned}
 Q_v &= m_{H_2O}(g) \cdot H_v(\text{cal/g}) = V \cdot d_{H_2O} \cdot H_v = \\
 &= 10^6 \frac{\text{mL}}{\text{m}^3} \cdot 0,972 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 551 \frac{\text{cal}}{\text{g}} = 5,36 \cdot 10^8 \frac{\text{cal}}{\text{m}^3} = \\
 &= 4,18 \frac{\text{J}}{\text{cal}} \cdot 5,36 \cdot 10^8 \frac{\text{cal}}{\text{m}^3} = 22,4 \cdot 10^8 \frac{\text{J}}{\text{m}^3} \\
 1 \text{ kWh} &= 1000 \frac{\text{J}}{\text{s}} \cdot 3600 \text{ s} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J} \\
 N_{kWh} &= \frac{22,4 \cdot 10^8}{3,6 \cdot 10^6} = 622 \text{ kWh} \\
 \text{Coste} &= (1 - 0,8) \cdot 622 \text{ kWh} \cdot 0,083 \frac{\text{€}}{\text{kWh}} = 10,32 \text{ €}.
 \end{aligned}$$

**Problema 1.3.**

Calcular la altura a que podría elevarse una masa de 100 kg, con la energía necesaria para vaporizar 1 kg de agua a 100 °C. El calor de evaporación del agua a 100 °C es de 539,5 cal/g.

**Solución**

$$Q_v = m_{H_2O}(g) \cdot H_v(\text{cal/g})$$

$$W = J(\text{J/cal}) \cdot Q_v = m \cdot g \cdot h$$

$$h = \frac{J \cdot m_{H_2O} \cdot H_v}{m \cdot g}$$

$$h = \frac{4,18 \cdot 1000 \cdot 539,5}{100 \cdot 9,8} = 2301 \text{ m.}$$

## 1.4. Sinopsis de la química del agua

El agua, hidruro de oxígeno, es la combinación química del hidrógeno, con estructura electrónica  $1s^1$ , con el oxígeno,  $1s^2, 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^1, 2p_z^1$ , o en su configuración de hibridación de los orbitales de la segunda capa, mediante cuatro orbitales  $sp^3$ , dirigidos desde el centro de un tetraedro a los vértices, con 6 electrones y dos vacantes para enlace. De modo que se induce que el ángulo Hidrógeno–Oxígeno–Hidrógeno sea ya de 90 o de 109,5°, correspondientes al estado normal o al de hibridación.

Las medidas experimentales de este ángulo conducen a 104,5°, lo que hace pensar que coexisten las dos estructuras, con mayor abundancia la que corresponde a la hibridación.

Si el enlace O–H fuese covalente puro, el agua sería un gas difícilmente licuable, presentando moléculas libres de la influencia de otras, en consonancia con los hidruros de los elementos de su mismo grupo, azufre, selenio y telurio.

Como el agua es un líquido en condiciones normales, la explicación se debe a que la unión O–H, no es un enlace covalente perfecto, participando en la unión una atracción electrostática, con distribución de carga, positiva en los hidrógenos y negativa en el oxígeno, con lo que el campo eléctrico establecido afecta y es afectado por las moléculas que la rodean, esto confiere una estructura de dipolos eléctricos encadenados, de modo que las distancias

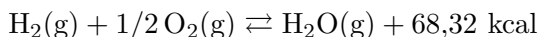
de cargas positivas,  $\delta+$  de cada hidrógeno, a las negativas,  $2\delta-$  del oxígeno, sean mínimas, y máximas para las cargas del mismo signo.

El enlace por puentes de hidrógeno también se da en los alcoholes, restándoles volatilidad. El producto de carga por distancia conforma el momento dipolar, que en el agua es de 1,85 Debye, siendo 1 D  $3,34 \cdot 10^{30}$  C·m. La energía del enlace por puentes de hidrógeno es de 3 a 7 kcal/mol, frente a 50 a 100 kcal/mol del enlace covalente.

Compuesto	Temp. fusión °C	Temp. ebul. °C	P. molecular
H <sub>2</sub> O	0	100	18,0
H <sub>2</sub> S	-86	-60	34,1
H <sub>2</sub> Se	-60	-42	81,0
H <sub>2</sub> Te	-51	-2	129,6

**Tabla 1.5.—** Temperaturas de fusión y ebullición de los hidruros de los elementos del grupo VIa.

El agua es un compuesto fuertemente exotérmico, y en consecuencia extraordinariamente estable. La reacción de su formación es:



La extraordinaria estabilidad del agua, se infiere de la consideración de que su disociación, comienza a ser apreciable en fase de vapor a temperaturas tan elevadas como 1600 °C.

#### 1.4.1. Solubilidad. Efecto del ión común

El agua es un buen disolvente de sustancias polares, debido a su fuerte momento dipolar, pero es mal disolvente de las sustancias orgánicas de enlaces únicamente covalentes. Es de utilidad el viejo refrán de *similis dissolvit similis*, «semejante disuelve a semejante».

Las sustancias iónicas denominadas insolubles, por poca solubilidad que tengan, siempre presentan sus iones, en la extensión que sea, en disolución, por lo que debiera hablarse de sustancias poco solubles en lugar de insolubles. Si un compuesto iónico  $A_mC_n$  es poco soluble, su mayor parte

permanece sólida y una pequeña cantidad se disuelve, manifestándose en forma totalmente ionizada. La condición de equilibrio iónico es:



Como se trata de sustancias muy poco solubles, el equilibrio estará muy desplazado a la izquierda, de modo que la pérdida relativa de materia por disolución es ínfima, por lo que la ley de acción de masas aplicada a este equilibrio toma la forma de:

$$K_s = [A^{n-}]^m \cdot [C^{m+}]^n \quad (1.1)$$

Expresión denominada producto de solubilidad, con las concentraciones expresadas en moles/litro. El producto de solubilidad sólo es aplicable a sustancias muy poco solubles. La constante del producto de solubilidad depende de la temperatura, y de la presencia de otras sustancias que reaccionen con sus iones.

Fórmula	pK <sub>S</sub>	K <sub>S</sub>	Fórmula	pK <sub>S</sub>	K <sub>S</sub>
CaCO <sub>3</sub>	8,35	4,5 · 10 <sup>-9</sup>	Cr(OH) <sub>3</sub>	29,8	1,6 · 10 <sup>-30</sup>
FeCO <sub>3</sub>	10,68	2,1 · 10 <sup>-11</sup>	Fe(OH) <sub>2</sub>	15,10	7,9 · 10 <sup>-16</sup>
MgCO <sub>3</sub>	7,46	3,5 · 10 <sup>-8</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub>	38,8	1,6 · 10 <sup>-39</sup>
MnCO <sub>3</sub>	9,30	5,0 · 10 <sup>-10</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub>	11,15	7,1 · 10 <sup>-12</sup>
CdCO <sub>3</sub>	13,74	1,8 · 10 <sup>-14</sup>	Mn(OH) <sub>2</sub>	12,8	1,6 · 10 <sup>-13</sup>
ZnCO <sub>3</sub>	10,00	1,0 · 10 <sup>-10</sup>	Ni(OH) <sub>2</sub>	15,2	6,0 · 10 <sup>-16</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub>	5,19	6,5 · 10 <sup>-6</sup>	CaSO <sub>4</sub>	4,62	2,4 · 10 <sup>-5</sup>

**Tabla 1.6.—** Productos de solubilidad de sustancias poco solubles.

La concentración  $[A_m C_n]$  correspondiente a la parte disuelta se denomina solubilidad, expresándose en g/L.

Se formará un precipitado en una disolución, cuando el producto de las concentraciones de los iones de una sustancia rebase el valor del producto de solubilidad.

La constante del producto de solubilidad, con notación análoga a la de pH, se expresa por el logaritmo de su inverso, pK<sub>s</sub>.