



Escuela
Politécnica
Superior

Empleo de materiales filtrantes para la eliminación de metales pesados en aguas de escorrentía urbana



Máster Universitario en Gestión Sostenible y
Tecnologías de Agua

Trabajo Fin de Máster

Autor:

Marlon Mederos Corrales

Tutor/es:

María de la Concepción Pla-Bru

David Benavente García

Octubre 2021



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Justificación y Objetivos:

La urbanización de las cuencas y el crecimiento poblacional, provocan la impermeabilización del terreno y, con ello, la infiltración se compromete y aumenta el escurrimiento superficial. Algunas de las consecuencias que esto trae consigo, es el arrastre de los metales pesados presentes en los suelos, carreteras, techos, materiales de construcción, entre otros. La existencia de estos contaminantes en las aguas pluviales constituye un peligro para la salud de los seres vivos y la calidad de los recursos hídricos, debido a que pueden llegar a ser tóxicos en bajas concentraciones y no degradables en el ambiente.

El presente trabajo busca demostrar la efectividad del empleo de materiales filtrantes, concretamente del árido ligero “Filtralite”, en la eliminación del níquel (Ni) presente en disoluciones acuosas. Con este objetivo se realiza una búsqueda bibliográfica para seleccionar los parámetros implicados en el proceso experimental y se elabora un esquema de trabajo y metodología a seguir. Los experimentos se realizan en flujo continuo, empleando columnas de lecho fijo rellenas de Filtralite, a escala de laboratorio. En estas columnas se hace circular una disolución contaminada con Ni a distintas concentraciones y se determina la concentración de la disolución una vez atravesado el medio granular. Las técnicas analíticas empleadas para determinar la concentración de Ni son la espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) y la espectrofotometría. Con estas técnicas se desarrolla la puesta a punto de una metodología de análisis mediante la obtención de distintas rectas de calibrado.

El estudio demuestra que la columna rellena de Filtralite es capaz de eliminar el 93,50 % del metal inyectado. De esta forma se confirma la elevada eficiencia del Filtralite como material poroso para la eliminación del níquel en aguas de escorrentía urbana.

Palabras clave: columnas de lecho fijo; escorrentía; Filtralite; níquel; trazador.

Abstract:

The urbanization of the basins and the population growth, cause the waterproofing of the land and, with this, the infiltration is compromised and the surface runoff increases. As a result, some consequences can bring about like the dragging of heavy metals present in soils, roads, roofs, construction materials, and other. The presence of these pollutants in rainwater constitutes a danger to the health of living beings and the quality of water resources, since they can become toxic in low concentrations and not degradable in the environment.

The present work seeks to demonstrate the effectiveness of using the filter materials, specifically the lightweight aggregate (LWA) "Filtralite", in the elimination of nickel (Ni) from aqueous solutions. With this objective, a bibliographic search was carried out to select the parameters involved in the experimental process and a protocol for the experimental methodology was developed. The experiments were carried out in continuous flow , using fixed bed columns packed with Filtralite, at laboratory scale. In these columns, a solution contaminated with Ni is circulated at different concentrations and the concentration of the solution is determined once it has passed through the granular medium. The analytical techniques used to determine the Ni concentration are inductive coupling plasma mass spectrometry (ICP-MS) and spectrophotometry. With these techniques, the development of an analysis methodology is developed by obtaining different calibration lines.

The study shows that the Filtralite packed column is able to remove 93.50% of the injected metal. In this way, the high efficiency of Filtralite as a porous material for the removal of nickel in urban runoff waters is confirmed.

Keywords: fixed bed columns; runoff; Filtralite; nickel; tracer.

Agradecimientos:

En ocasiones las grandes cosas son productos de la unión de muchos pequeños detalles: para llegar a este punto he contado con muchísima ayuda y a todos ellos, mencione o no, les estoy infinitamente agradecido.

Primeramente, agradecer a mi Dios, sin él nada puede suceder.

A mis padres por toda la confianza y el cariño del mundo y una vez más a Dios por tener más de una madre.

A la Maec Atecid por darme justo lo que necesitaba: un "sí". Siempre me esforzaré por merecer tal confianza.

Gracias a mis tutores Conchi y Javier por tanta paciencia, por transmitirme toda su experiencia y por aceptar el infortunio de tenerme como diplomante.

Gracias Yailin por ayudarme a conseguir mis sueños y seguirlos a donde quiera que nos lleven.

Gracias a Jiuba por ser incondicional y tan bella persona... qué bonito conocerte. Gracias por hacerme las preguntas necesarias y por darle forma cuando esto no parecía una tesis.

Gracias a mis compañeros del máster y a mis profesores por ayudarme a comprender el nuevo mundo en el que me adentraba.

Gracias Elizabetha y Alejandro por aparecer, no en Cuba sino en España y brindarme vuestra amistad.

Gracias Noreilis por cruzar el Atlántico por mí, creo que no hay mayor muestra de amor.

A las personas que dejé atrás pero que contribuyeron con un granito de arena a construir este castillo de ilusiones frente a un mar de nuevas oportunidades.

Dedicatoria:

A mi hermanita, para que nunca deje de creer y superarse.

Citas:

No importan los “no”, sólo necesitas un “sí”

Índice de Contenidos

Justificación y Objetivos:	I
Agradecimientos:.....	III
Dedicatoria:	IV
Citas:.....	V
1 Introducción	1
2 Marco teórico o estado del arte	5
2.1 Avance de las investigaciones sobre filtración de metales pesados	5
2.2 Modelos y métodos de filtración empleados en las tecnologías para eliminación de metales pesados en aguas de escorrentía urbana.....	8
3 Objetivos:	16
4 Metodología	17
4.1 Caracterización del material filtrante.....	17
4.2 Caracterización del flujo a través del Filtralite	20
4.2.1 Diseño experimental	20
4.2.2 Desarrollo experimental	22
4.3 Determinación de la eficiencia del Filtralite para eliminar Ni.....	28
4.3.1 Inyección del metal a una velocidad determinada.....	28
4.3.2 Lavado de la columna contaminada	29
5 Resultados y discusión:	30
	VI

5.1	Resultados de la calibración de los patrones	30
5.2	Inyección del trazador a diferentes velocidades y determinación de la curva de calibrado siguiendo un método analítico	32
5.3	Comparación de las rectas de calibrado obtenidas por los 3 métodos.....	35
5.4	Inyección del metal a una velocidad determinada	36
5.5	Lavado de la columna contaminada.....	37
5.5.1	Análisis del comportamiento del Filtralite en un evento extremo.....	37
5.5.2	Análisis de las partículas sólidas retenidas en la Filtralite	38
6	Conclusiones	40
7	Bibliografía y referencias	42

Índice de figuras:

Listado de figuras del Capítulo 2:

Figura 2. 1: Hoja de ruta histórica para el desarrollo y la evolución de los enfoques de gestión de aguas pluviales.	6
Figura 2. 2: Columna de hormigón permeable.	12
Figura 2. 3: Esquema del sistema de recolección de agua de lluvia doméstica con un sistema de filtro GAC y UF.	15

Listado de figuras del Capítulo 4:

Figura 4. 1: Material filtrante empleado: Filtralite.	17
Figura 4. 2: Características morfológicas de la superficie del Filtralite.	19
Figura 4. 3: Representación esquemática de los dispositivos utilizados en los ensayos.	20
Figura 4. 4: Montaje experimental.	20
Figura 4. 5: Columna de suelo empleada y sus componentes.	21

Listado de figuras del Capítulo 5:

Figura 5. 1: Representación gráfica del barrido espectral.	30
Figura 5. 2: Recta de calibración de los patrones para el método discontinuo.	31
Figura 5. 3: Recta de calibración de los patrones para el método continuo.	32
Figura 5. 4: Curva de absorbancia del trazador a 2 rpm.	33
Figura 5. 5: Relación de las curvas de absorbancia del trazador según su velocidad. ...	33
Figura 5. 6: Recta de calibración de los patrones para el método analítico.	34

Figura 5. 7: Gráfico comparativo de las tres curvas de calibrado.	35
Figura 5. 8: Relación absorbancia vs concentración del trazador.	36
Figura 5. 9: Gráfico de concentración vs t del metal a 4 rpm.....	37
Figura 5. 10: Variación en el tiempo de la concentración de Ni.	38
Figura 5. 11: Distribución de Ni sobre el Filtralite tras la finalización de los ensayos..	39

Índice de tablas:

Listado de tablas del Capítulo 2

Tabla 2. 1: Promedio de eliminación de la concentración para trazas de metal (TM) por medio de modelos GS y GFS.	11
Tabla 2. 2: Tasa de eliminación para metales pesados por MF y UF en agua de escorrentía urbana.	14
Tabla 2. 3: Niveles de eliminación para metales pesados en sistemas combinados de filtro GAC y UF.....	15

Listado de tablas del Capítulo 4

Tabla 4. 1: Composición mineralógica del Filtralite.	18
Tabla 4. 2: Preparación de las disoluciones de los patrones.....	24

Listado de tablas del Capítulo 5

Tabla 5. 1: Resumen del resultado del barrido de longitud de onda	30
Tabla 5. 2: Resultados de la absorbancia por el método discontinuo.....	31
Tabla 5. 3: Resultados de la absorbancia por el método continuo.	32
Tabla 5. 4: Resultados de la absorbancia por el método analítico.....	34
Tabla 5. 5: Resumen de los parámetros y resultados de la inyección del trazador.	35
Tabla 5. 6: Resumen de los parámetros y resultados de la inyección del metal.....	37

Índice de abreviaturas, siglas y símbolos:

- **Abs**: absorbancia
- **BET**: método Brunauer-Emmett-Teller
- **FESEM**: microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
- **GAC**: carbón granular activado
- **GI**: infraestructura verde
- **GS-GFS**: extensiones de césped y franjas de filtro de césped
- **ICP-MS**: espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo
- **LID**: desarrollo de bajo impacto
- **LWA**: agregado ligero
- **M**: molaridad = mol/L
- **MF**: microfiltración
- **MIP**: porosimetría de intrusión de mercurio
- **Ni**: níquel
- **PFBNa**: pentaflúorbenzoato sódico
- **PPS**: sistema de pavimento permeable
- **PVC**: policloruro de vinilo
- **SSA**: superficie específica
- **SSF**: bio-slow sand filtration
- **SSTTI-UA**: servicios técnicos de investigación de la Universidad de Alicante
- **SUDS**: sistema de drenaje urbanos sostenible
- **UF**: ultrafiltración
- **XRD**: difracción de rayos X

1 Introducción

La aridez estival que caracteriza a la mayor parte del territorio español y el crecimiento poblacional incita a preservar las fuentes de agua disponible y a promover el uso de aguas regeneradas de nivel industrial, agrario y doméstico. Con el crecimiento poblacional y la urbanización de las cuencas, se impermeabiliza el terreno y con esto, se dificulta la infiltración, aumentando el escurrimiento superficial (Wang et al. 2017). En terrenos naturales aislados de la acción antrópica y con poca presencia de eventos climáticos extremos, la escorrentía superficial es del 10 % y el volumen de agua infiltrado a través del suelo es del 50 %, aproximadamente (FISRWG 1998), recargando los acuíferos subterráneos. Por el contrario, en zonas altamente urbanizadas, la superficie impermeable aumenta hasta del 75 % al 100 %, generando volúmenes de escorrentía superiores al 55 % y volúmenes de infiltración inferiores al 15% (FISRWG 1998). La expansión de las áreas urbanas afecta no solo la cantidad de agua sino también su calidad y distribución durante la circulación hidrológica (Dallman y Spongberg 2012). A esto se le suma el aumento de la frecuencia de los eventos extremos (Kharin et al. 2007), que se verán exacerbados debido al cambio climático (IPCC 2013). La escorrentía pluvial arrastra altos valores de contaminantes antropogénicos, incluidos aceites, fertilizantes, nutrientes, metales pesados, etc., que se encuentran en las carreteras (Boving y Neary 2007). El detrimento de la calidad del agua debido al deficiente control de las aguas de escorrentía urbana, es la causa fundamental de la contaminación difusa del medio acuático (Zgheib et al. 2012). La necesidad de contribuir al cuidado del medio ambiente ha llevado a la regeneración de agua de escorrentía, mediante la eliminación de contaminantes como los metales pesados.

El aumento del escurrimiento superficial provoca el arrastre de metales pesados presentes en los suelos, carreteras, techos y pavimentos. El escurrimiento, desgaste de neumáticos, el asfalto de las carreteras, la erosión de los materiales de construcción y los gases de escape de los automóviles, son algunas de las principales fuentes de metales pesados (Reddy et al. 2014). Estos pueden encontrarse disueltos en soluciones acuosas o en forma de precipitados. La primera constituye un gran riesgo debido a que los metales disueltos discurren por las carreteras, llegando por infiltración a las aguas subterráneas en forma de iones metálicos libres, por descomposición y volatilización, afectando la vida acuática. Por otro lado, la

eficacia de la eliminación de metales pesados es más baja cuando estos se disuelven en agua en lugar de encontrarse ligados a partículas (Maniquiz-Redillas y Kim 2016). Los metales pesados, presentes en las aguas superficiales, pueden llegar a ser tóxicos en bajas concentraciones y no degradables en el ambiente y sus niveles aumentan en las aguas provenientes de industrias y debido al transporte (Ricco et al. 2015). Según (Mousavi et al. 2018), debido a su impacto en los sistemas ecológicos y en la salud humana, los metales pesados son considerados críticos, entre los diferentes contaminantes presentes en las aguas pluviales. Estas sustancias perjudican la salud humana, pues se acumulan en los organismos al no ser biodegradables, por tanto, es evidente la necesidad de eliminarlas del medio.

Dentro de los metales en cuestión, el níquel es un elemento que se encuentra en el medio ambiente en pequeños niveles, sin embargo, es empleado para diferentes aplicaciones. La más común es su uso como ingrediente del acero y otras aleaciones metálicas, pudiendo ser encontrado en productos metálicos comunes como joyas. Uno de los daños más frecuentes que arroja su empleo sobre la salud humana son las erupciones cutáneas producto de una reacción alérgica tras un largo período de contacto directo con piezas que contengan Ni, como las joyas (Zamarripa 2011). La ingesta de soluciones con altas concentraciones de Ni puede provocar dolor estomacal, aumento de la cantidad de glóbulos rojos y/o aumento de proteínas en la orina afectando los riñones (Izquierdo 2010). Respirar prolongadamente níquel puede causar bronquitis crónica, reducción de la función pulmonar y/o cáncer de pulmón (Alomá et. al. 2013). Según (ASTDR 2005), la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer de Estados Unidos ha concluido que algunos compuestos derivados del níquel son carcinogénicos para los humanos. También es tóxico para la vida acuática, aunque su peligrosidad depende de su forma química y de su biodisponibilidad (OMS 2005).

Existen diversos mecanismos de eliminación de metales, ejemplo de ello es la precipitación química, la coagulación química, el intercambio iónico, los métodos electroquímicos, los procesos de adsorción, las tecnologías de membranas y la filtración (Abdullah et al. 2019; Barakat 2011). Son distintas las tecnologías mediante las cuales se pueden extraer los metales pesados de las aguas de escorrentía. En todas ellas es fundamental garantizar una alta tasa de infiltración para reducir la tasa de escorrentía de agua sobre la superficie terrestre. La implementación de sistemas de drenaje urbano sostenible (SUDS), permite el control de la escorrentía de aguas pluviales (Bockhorn et al. 2017). El uso de los SUDS como elementos

filtrantes para reducir la carga contaminante existente en los caudales de escorrentía urbana, es un aspecto que no se ha investigado en detalle y que se debería plantear como una buena práctica ambiental a implementar. Aunque no específicamente aplicado a sistemas de drenaje, el empleo de materiales porosos que actúan como elementos filtrantes de efluentes contaminados ha sido empleado con éxito en distintos campos. Por ejemplo, (Manzano et al 2016), demostraron que se podía reducir la movilidad de contaminantes (As, Pb, Cu y Zn) en suelos mineros, utilizando agua con alto contenido en hierro y compost. Se ha demostrado la eficiencia en la desinfección de caudales de agua domésticos mediante filtros de arena multicapa (Latrach et al. 2016), reduciéndose la carga orgánica y mejorando determinados parámetros físicos del efluente. Por otro lado, (Ollivier et al. 2013) comprobaron que la calidad del agua residual mejoraba tras su paso por elementos filtrantes con alto contenido en manganeso. En resumen, los SUDS disminuyen considerablemente el peligro de inundaciones por lluvia y mejoran la calidad del agua, así como aumentan los espacios verdes en la planificación urbana de la ciudad (Woods-Ballard et al. 2015).

Son varios los trabajos que han evaluado la capacidad de distintos materiales para eliminar metales pesados en las aguas de escorrentía. (Márquez et al. 2004) ha evaluado el uso de las arcillas, (Rahimi y Mahmoudi 2020) de las zeolitas, mientras que, los adsorbentes nanofibrosos han sido estudiados por (Sountharajah et al. 2017) y los biopolímeros por (Mao 2020). Otros materiales menos comunes son el caso de las resinas, abordadas por (Naushad y Alothman 2015) y los adsorbentes preparados a partir de desechos agrícolas (Ghasemi et al. 2014). Entre los más eficientes, se encuentran los ricos en carbono (Ahn et al. 2009). Por otro lado, estudios como los de (Petrella et al. 2019), demuestran la capacidad de materiales lignocelulósicos reciclados como adsorbentes en condiciones de flujo. Otros, como (Valencia et al. 2018) han estudiado mecanismos de sorción de cobre, plomo y zinc en aguas pluviales a escala de laboratorio mediante columnas rellenas con una mezcla de fibra de coco, arcilla expandida y astillas de llantas. Sin embargo, materiales como la zeolita no es aconsejado como material filtrante en sistemas urbanos, debido a que anteriormente no cumplen con los requisitos hidráulicos (Hong et al. 2016).

Entre los materiales filtrantes, el empleo de agregados ligeros (LWA-LowWeight Aggregates) ha mostrado resultados alentadores. Los LWA son materiales granulares de

origen mineral que incluyen áridos naturales, y áridos fabricados a partir de materiales naturales, subproductos de procesos industriales o materias primas recicladas (UNE-EN 13055-1 / AC: 2004 2004). Los LWA fabricados con arcilla expandida ligera, representan la rama fundamental de la ingeniería civil. Sin embargo, en la bibliografía del tema, no se registra ampliamente la eliminación de metales, mediante el empleo de los LWA, los cuales son caracterizados por una alta conductividad hidráulica. Según (Johansson 1997) la porosidad y conductividad hidráulica de los LWA, los hace cumplir con los rendimientos hidráulicos requeridos para su empleo en infraestructuras urbanas hidráulicas como los SUDS en el tratamiento de aguas. Los LWA son empleados para una amplia variedad de tratamientos del agua, como la eliminación de la turbidez (Gholikandi, 2012), la descontaminación del agua potable (Haque et al. 2008), la mejora de la calidad de la escorrentía (Vijayaraghavan y Badavane 2017) y tratamiento de aguas residuales (Camaño Silvestrini et al. 2019). El Filtralite es clasificado como un agregado de arcilla de expansión ligera (LECA). Este material posee excelentes propiedades hidráulicas según (Mlih 2020), lo que sugiere su idoneidad para la filtración en SUDS reales. Incluso frente a otros agregados livianos, como la Arlita, ha mostrado mejores resultados en la eliminación de metales pesados (Pla et al. 2021b).

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la eficiencia del Filtralite, como tecnología propuesta dentro de los SUDS, para eliminar metales pesados (níquel) en las aguas pluviales de escorrentía urbana. El empleo de LWA para abordar este tema no es una práctica extendida, por ello la novedad investigativa radica, justamente, en el logro del objetivo principal. Para esto se determinan, primeramente, las propiedades fisicoquímicas del LWA seleccionado y luego se emplean ensayos de flujo continuo a escala de laboratorio, utilizando columnas rellenas de Filtralite. Se pretende evaluar la eficiencia del material poroso empleado en la remoción del metal y la estabilidad del proceso de descontaminación, pensando en una posible aplicación en los SUDS. La comprobación de la reversibilidad del proceso de descontaminación se efectúa mediante el lavado del material contaminado, simulando las tormentas urbanas y analizando muestras acuosas y partículas sólidas.

2 Marco teórico o estado del arte

2.1 Avance de las investigaciones sobre filtración de metales pesados

El medio ambiente y los sistemas hidrológicos se han visto afectados, en las últimas décadas, por los efectos negativos que trae consigo el aumento de la población y su consecuente aumento de las superficies permeables. Los dos grandes efectos perjudiciales, asociados a lo descrito anteriormente, son los riesgos por inundaciones y colapsos en sistemas de drenaje y la sobrecarga de contaminantes en las aguas de escorrentía y la contaminación a fuentes superficiales y acuíferos (Bell et al. 2016). Esta situación genera la necesidad de proponer estrategias para la eliminación y el control de los contaminantes en las aguas pluviales y, de esta forma, reutilizarlos o redirigirlos a la recarga de acuíferos.

En el estudio de (Fletcher 2014) se explica la evolución de la terminología empleada en el drenaje urbano, cuando se refiere al manejo integral de las aguas pluviales. El término desarrollo de bajo impacto (LID) fue utilizado por primera vez por (Barlow et al. 1977) en un informe sobre planificación del uso de la tierra en Vermont, Estado Unidos. El término diseño urbano sensible al agua (WSUD) comenzó a usarse en la década de 1990 en Australia, siendo la primera referencia conocida la de (Mouritz 1992). El concepto de gestión integrada del agua urbana (GIAU) se usó por primera vez en la (Geldof 1995). Se cree que fue Jim Conlin de Scottish Water quien acuñó por primera vez en octubre de 1997, el término sistemas de drenaje urbano sostenible (SUDS) para describir la tecnología de aguas pluviales. También en los Estados Unidos, el término buenas prácticas de manejo (BMP) se acuñó, aunque nunca se definió explícitamente, como parte de la Ley de Agua Limpia en 2011, cuando se redactó originalmente en 1972. Por otro lado, el término infraestructura verde (IG) surgió en los Estados Unidos en (Walmsley 1995) y es un concepto que va mucho más allá de las aguas pluviales. Por consiguiente, según sea el autor, los términos LID, WSUD, GIAU, SUDS, BMP e IG se usan indistintamente (Struck et al. 2010). En este trabajo en lo adelante, será referido como SUDS a todo sistema que considere la sostenibilidad del drenaje urbano. El progreso y los principales componentes en la operación de los SUDS, como mecanismo de manejo para las aguas pluviales, son presentados en (Li et al. 2019), quien hace un barrido por las políticas de los SUDS en diferentes países, desde el punto de vista hidrológico. La Figura 2. 1 presenta la línea del tiempo del desarrollo y

evolución de las tecnologías sostenibles para la gestión del agua. Las siglas empleadas hacen alusión a distintas regiones: NA (Norteamérica); U.S.A (Estados Unidos de América); U.K (Reino Unido); AU (Australia).

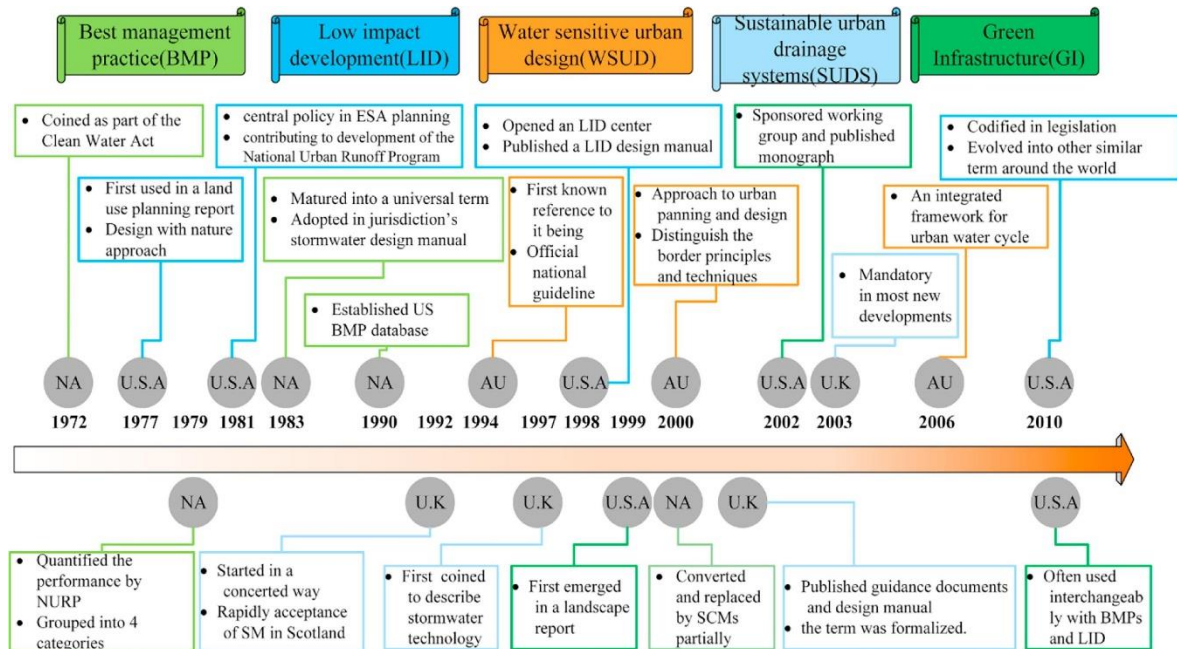


Figura 2. 1: Hoja de ruta histórica para el desarrollo y la evolución de los enfoques de gestión de aguas pluviales. Fuente: Li et al. (2019)

Las extensiones de césped y franjas de filtro de césped (GS-GFS) han sido investigados por (Gavrić et al. 2019), quienes realizaron una revisión sistemática de diferentes artículos desde el punto de vista de la calidad del agua de escorrentía. Mientras que, (Joseph et al. 2019), han resumido las investigaciones sobre materiales absorbentes de bajo costo y fácil adquisición en la eliminación de metales pesados, lo cual es llamativo para países en desarrollo. Establece 4 categorías de materiales absorbentes: residuos agrícolas, suelos naturales y depósitos minerales, biomasa acuática y terrestre y, por último, otros materiales de desecho disponibles localmente.

Las propiedades de lixiviación y retención de metales como el cobre, plomo, cadmio y zinc, en aguas pluviales sintéticas del hormigón permeable, han sido estudiadas por (Vadas et al. 2017). Estos investigadores realizaron un ensayo piloto a través de columnas de hormigón permeable, evaluando la eficiencia de este material dispuesto en el medio para la recolección de agua de lluvia. Otra tecnología analizada es el sistema de pavimento de asfalto poroso en presencia de materiales adsorbentes como basalto, piedra caliza y basalto más piedra caliza,

por (Zhao et al. 2014). Se midieron continuamente parámetros de pH, conductividad eléctrica, concentración de plomo y zinc, en aguas almacenadas durante 29 días, confirmando la eficiencia del uso de pavimentos de asfalto poroso para la retención de sustancias contaminantes.

Los filtros lentos de arena para filtrar contaminantes en aguas pluviales han sido investigados por (Liu et al. 2019), comprobando la eficiencia y el rendimiento de estos en la eliminación de contaminantes como metales pesados, amoníaco, microorganismos, materia orgánica y turbidez. Por otro lado, (Ortega et al. 2019) emplea las técnicas de microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF), para controlar los contaminantes del efluente que pasan por estas. Las mencionadas técnicas de filtración permiten reutilizar las aguas pluviales provenientes de carreteras, techos y estacionamientos, para riego de jardines, protección contra incendios, usos ornamentales... siguiendo los criterios de calidad admisibles de la normativa. Con la meta de eliminar concentraciones de turbidez, microorganismos y metales pesados, (Kus et al. 2013) filtraron aguas pluviales, partiendo de una filtración en un lecho de carbón granular activado (GAC) y una membrana de UF, en una planta de tratamiento a escala piloto. El sistema fue empleado por 120 días, evaluando el rendimiento y mejorando la calidad del agua.

El empleo de pavimentos permeables, que han demostrado su efectividad en la disminución de la carga contaminante de los caudales, permitiría un drenaje sostenible de las aguas de escorrentía urbana generadas, así como el uso de determinados materiales de desecho que, instalados en los SUDS, mejorarían la calidad del agua recogida. Estos elementos filtrantes actuarían, por ejemplo, como barreras reactivas, que conseguirían la retención de los metales pesados que entran disueltos en los efluentes cuando estos, por cambios en las condiciones del medio, precipitan y se transforman en iones metálicos sólidos que quedan adsorbidos o retenidos en la matriz granular. La eficiencia de estas técnicas ha sido demostrada en otros campos de estudio, por lo que su traslado al empleo en SUDS podría dar resultados satisfactorios, siempre y cuando el material empleado fuese adecuado y se tuviesen en cuenta posibles problemas que disminuyan la eficiencia en el tratamiento del volumen de agua contaminado, como la disolución del material empleado, o la alteración física del material reactivo, que causaría la reducción de su permeabilidad o su pasivación.

2.2 Modelos y métodos de filtración empleados en las tecnologías para eliminación de metales pesados en aguas de escorrentía urbana

Sistemas de drenaje urbanos sostenible (SUDS)

Los SUDS se originan con el fin de mejorar la gestión y la calidad de las aguas de lluvia, para usos agrarios, industriales y domésticos, paliar el impacto de las inundaciones y reducir los efectos perjudiciales de la infiltración del agua de lluvia contaminada sobre el suelo bajo un enfoque hidrológico. (Sussams et al. 2015) los define como una red interconectada con elementos naturales, que proporciona múltiples beneficios ecológicos, sociales y económicos. Su implementación alrededor del mundo ha sido mediante diferentes métodos como la absorción química, filtración y procesos biológicos. A través de la combinación en el uso del suelo, vegetación y topografía, se alcanza la diversidad hidrológica en los cuerpos receptores donde es vertida al agua. De esta forma se reduce la cantidad de agua pluvial y se disminuyen las concentraciones de nutrientes, sustancias tóxicas y metales pesados, siendo una tecnología de bajo costo de inversión y mantenimiento.

Mecanismos de implementación de los SUDS

Según (Woods-Ballard et al. 2015) existen diversos mecanismos de implementación de los SUDS, todos enfocados en el tratamiento de la escorrentía pluvial antes de su ingreso en acuíferos, embalses u otros cuerpos receptores. Algunos de ellos son: biorretención; colector de lluvia; techos verdes; zanja de infiltración; sistemas de tratamiento propietarios; filtros de desagües; filtro de caja de árbol; cunetas; sistema de pavimentos permeables; tanques de almacenamiento de atenuación; cuencas de detención; estanques y humedales. A continuación, se abordan investigaciones sobre este tema.

La biorretención trata de la utilización de diferentes procesos químicos, físicos y biológicos en una depresión ajardinada formada por 3 capas filtrantes: vegetación, suelo y almacenamiento. Su objetivo es eliminar contaminantes disueltos por la escorrentía urbana, reducir el flujo de las aguas y generar un aumento de la evapotranspiración (Mangangka et al. 2015). (Liu et al. 2020) realizaron experimentos de laboratorio a través de dos columnas de biorretención de forma rectangular, operándolas durante 121 días con dimensiones 15 cm x 15 cm x 50 cm. Divididas en 5 capas: siembra (5 cm), suelo del jardín (10 cm), zeolita y

cerámica (30 cm), arena de cuarzo y grava y drenaje (2 cm). El agua de lluvia simulada presentaba una concentración de 0,4 mg/L de plomo. Se comprobaron estudios previos que afirmaban que el plomo fundamentalmente se retiene en la capa superior y se constató la eficiencia de eliminación que fue superior al 78 %.

Según (Li et al. 2019) el sistema de Pavimento Permeable (PPS) se constituye con una superficie de pavimento poroso y permeable, un sistema de almacenamiento abierto y un drenaje subterráneo. Tienen la meta de recargar los acuíferos y es una opción para reducir el volumen máximo de las aguas pluviales en el período húmedo. Se deben considerar aspectos como el modelo a desarrollar, indicadores de infiltración, depresión, evaporación y caudal máximo, cuando se pretenda implementar esta tecnología. Un PPS fue empleado por (Lin et al. 2020) para evaluar el riesgo potencial de contaminación por metales pesados en aguas subterráneas. Se formó un pozo de 0,8 m x 0,8 m x 1,5 m y compuesto por 16 ladrillos permeables y diferentes capas: arcilla (1,0 m), arena rugosa (2,0 cm), grava (15 cm) y roca volcánica, escoria de carbón, limaduras de hierro y grava. El agua de lluvia se preparó con una concentración inicial de cobre 0,4 mg/L, de zinc 0,6 mg/L y de plomo 0,5 mg/L, tomando muestras cada 10 minutos durante 2 horas. Los resultados mostraron que, tanto el cobre (0,1 mg/L) como el zinc (0,05 mg/L), se encuentran dentro de los límites de admisión para aguas subterráneas; mientras que, el plomo (0,1 mg/L) aunque con mayores valores de concentración, también se encuentra límites establecidos por la normativa. Se demuestra, por tanto que, los metales pesados tienden a adherirse en las partículas suspendidas y esto facilita su eliminación en las primeras capas de los dispositivos de filtración (Lin et al. 2020).

(Maniquiz-Redillas y Kim 2016) profundizaron sobre los principales procesos anteriores, los cuales permiten capturar y eliminar metales pesados presentes en las aguas de escorrentía. Para ello tomaron muestras de agua durante 82 eventos de tormenta entre 2010 y 2013 en cada uno de los sistemas. El diseño de estos consiste en un lecho de entrada, medio de filtración, unidades de almacenamiento y la salida, teniendo una capacidad de almacenamiento que oscila entre 1,76 y 9,6 m³ y un tiempo de retención de 1 a 3,6 horas para el proceso de filtración. Las concentraciones medidas de los metales analizados fueron: hierro (0,97 - 15,06 mg/L) y zinc y (0,17 - 1,04 mg/L), mientras que, para plomo, cromo, cobre y níquel (0,1 - 0,4 mg/L). Los resultados mostraron que, en la escorrentía, el Cu, Cr y

Ni tienen mayores niveles de solubilidad y son más difíciles de eliminar, lo cual pudiera ser revertido mediante el empleo de aniones para formar carbonatos insolubles o adsorbentes, para la formación de partículas suspendidas y así podrían ser inmovilizados por las capas de sustrato. A pesar que, en algunos casos el Pb, Fe y Zn se dividieron entre las fases disueltas, estos metales se encontraron unidos a partículas en un 40 – 90 % de los casos, lo que resulta conveniente para los sistemas empleados ya que estas partículas se retienen en las primeras capas de sustrato. (Maniquiz-Redillas y Kim 2016) demostraron que los metales se adhieren a los sólidos suspendidos aumentando su concentración, lo cual revela que estos pueden elevarse cuando la escorrentía presenta niveles de turbidez elevados.

Extensiones de césped y franjas de filtro de césped (GS-GFS)

Estos modelos están conformados por instalaciones modernas, utilizando materiales como redes geosintéticas, hierba, arena, grava, limo y arcilla. Su función es controlar las aguas pluviales y eliminar contaminantes a través de la sedimentación, la eliminación de la fracción disuelta por adsorción, precipitación química, degradación microbiana y absorción por plantas. Su proceso principal es la adsorción, la cual depende de la composición del área y del contaminante, del pH, la conductividad eléctrica, la temperatura y del potencial redox.

Diferentes diseños de GS-GFS fueron comparados por (Gavrić et al. 2019) para reducir las concentraciones de las trazas de metal, derivadas de actividades industriales, tráfico, deposición atmosférica, lixiviación de la corteza terrestre y el mantenimiento de carreteras. Se registraron concentraciones iniciales de Cu y Zn del 24 % y 22 %, respectivamente, para el agua de lluvia a tratar, no así para los demás metales analizados. Los parámetros a considerar son: la pendiente para GFS (5-52 %) y GS (0,73-7,3%), la superficie vegetativa, su altura y densidad, y la compactación inicial del suelo. En la Tabla 2. 1, se muestra el porcentaje promedio de reducción para las trazas de metal totales y disueltas en el agua de escorrentía tratada, con rangos de eliminación de metales pesados entre 60-90 % (Ni y Cr), 55 % (Cd), 58 % (Cu), 60 % (Pb), 69 % (Zn) y 81 % (Fe), para tiempos de retención de 40-400 s. Estos resultados se deben a la retención que se ejerce en las primeras capas de las franjas de césped, mientras que las trazas de metal disueltas se reducen por la adsorción de plantas y degradación microbiana.

Tabla 2. 1: Promedio de eliminación de la concentración para trazas de metal (TM) por medio de modelos GS y GFS.
 Fuente: Villa (2020)

Trazas de metal (TM)	Reducción de TM total (%)	Reducción de TM disuelto (%)
Zinc (Zn)	69	52
Plomo (Pb)	60	42
Cobre (Cu)	58	28
Cadmio (Cd)	55	43
Hierro (Fe)	81	37
Manganeso (Mn)	76	-
Aluminio (Al)	60-90	5-29
Níquel (Ni)	60-90	5-29
Cromo (Cr)	60-90	5-29

Implementación de materiales adsorbentes de bajo costo

Esta tecnología de eliminación de metales mediante materiales adsorbentes de bajo costo, se lleva a cabo a través de 2 formas: la adsorción de la superficie y la adsorción intersticial. La primera se logra mediante las fuerzas de Van Der Waals, las interacciones dipolares o la unión de hidrógeno y en ella los iones de las trazas de metal migran por difusión a la superficie del adsorbente, donde se le une. La segunda forma de eliminación se genera a través de adsorbentes microporosos (Zhang 2011) y en ella los iones de metales se difunden hacia el adsorbente y se adsorben a las superficies en el interior del material.

(Joseph et al. 2019) investigaron sobre este tema y presentaron tres categorías de materiales adsorbentes de bajo costo: residuos agrícolas, suelos naturales y depósitos minerales y, por último, biomasa acuática y terrestre. Demuestran que los residuos agrícolas, en primer lugar, son efectivos adsorbentes para la eliminación de metales en aguas. Entre los más eficientes identifican el compost de estiércol lácteo, demostrando que este puede eliminar metales como el Zn (II) hasta 15,5 mg/L, el Cu (II) hasta 27,2 mg/L y el Pb (II) hasta 95,3 mg/L. También señalan que los desechos residuales del arroz son eficientes en la eliminación de Ni (II), Zn (II), Cd (II), Mn (II), Co (II), Cu (II) y Pb (II), con una adsorción máxima de 5,5-58,1 mg/L. Para el Cr (VI) demuestran una tasa de eliminación mayor al 95 %, con una capacidad máxima de adsorción de 8,5 mg/L. En segundo lugar, los suelos naturales y depósitos minerales, como la zeolita, roca de fosfato o bentonita, tienen la capacidad de formar precipitaciones de carbonatos e hidróxidos metálicos. Evidencian que, para Pb, Cd y Cu se lograron capacidades de eliminación de 88,7-118,7 mg/L, 32,0-50,2 mg/L y 25,4-31,4 mg/L, respectivamente. En tercer lugar, la biomasa acuática y terrestre se basa en la

biorremediación por medio de árboles, plantas y otros materiales de origen terrestre y acuático. Por ejemplo, la *Moringa oleífera*, se ha utilizado para el tratamiento de aguas, con una tasa de eliminación mayor al 90 %, para Cd (II), Fe (II), Cr (III), Zn (II) y Cu (II). Determinan que se alcanzan capacidades de adsorción de 7,6 mg/L, 10,6 mg/L y 39,8 mg/L para Zn (II), Cu (II) y Pb (II), respectivamente.

Columnas de hormigón permeable

Este material es un elemento característico de las BPM, diseñado para proporcionar un almacenamiento de agua a corto plazo, aumentar la infiltración y reducir la escorrentía. Se diferencia del hormigón convencional por la limitación de finos en su mezcla. Es capaz de reducir las partículas suspendidas en más de un 80 %, mejorando la calidad del agua pluvial que es filtrada a través de él. Por otro lado, los pavimentos permeables pueden eliminar hasta un 70 % de las partículas de metales disueltos como Cu, Zn o Pb, (Sansalone et al. 2012).

Los estudios de (Vadas et al. 2017) refieren el empleo de 9 columnas de hormigón permeable, insertadas en una tubería de policloruro de vinilo (PVC) de 20,2 cm de longitud y 10,2 cm de diámetro exterior. Cada una fue sellada por la parte superior con una gota de silicona, para asegurar que no hubiese flujo preferencial y que el agua pasara solo a través de la matriz de hormigón permeable. Se hizo pasar agua de lluvia sintética a través de cada columna, utilizando una bomba peristáltica, como se muestra en la Figura 2. 2. Se bombearon 150 ml de disolución a través de la columna a una velocidad de flujo fija, tomando como referencia dos tipos de agua simulada: la primera con condiciones de estacionamiento abierto y la segunda de un garaje de estacionamiento. Los límites mínimos de detección de los metales fueron de 0,1 $\mu\text{g/L}$ para Cu, Zn y Cd y 0,01 $\mu\text{g/L}$ para Pb.

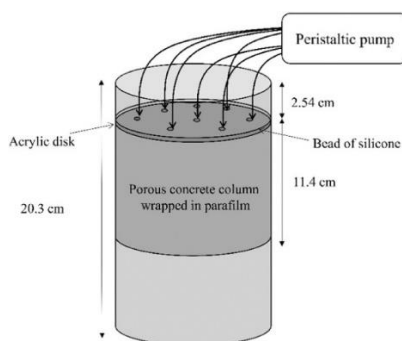


Figura 2. 2: Columna de hormigón permeable.
Fuente: Vadas et al. (2017)

Se señala que el hormigón permeable tuvo una retención del 80 % para partículas menores a 2 mm. Las eficiencias de eliminación para las columnas con partículas de estacionamiento fueron del orden de 85-95 % para Cu, 30-95 % para Zn, 60-90 % para Cd y del 95 % para Pb, siendo muy similar con las partículas de garaje. Estos resultados confirman que el hormigón permeable pueda ser eficiente, debido a que las partículas suspendidas de menor tamaño tienden a tener mayor adherencia de metales y por ende la filtración de los metales resulta ser más efectiva. Se obtuvo en general una retención de partículas mayor al 98 % (Vadas et al. 2017).

Bio-Slow Sand Filtration (SSF)

La filtración lenta de arena presenta nivel operacional sencillo, bajo mantenimiento y costos de instalación y alta efectividad de filtración de contaminantes. En sus inicios fue implementado en Gran Bretaña y posteriormente en la India, Sudamérica y Europa, demostrando gran efectividad en la filtración de contaminantes presentes en el agua como virus, quistes de esporas de giardia y otros microorganismos patógenos (Liu et al. 2019).

En la investigación desarrollada por (Liu et al. 2019) sobre la filtración lenta de arena para mejorar los SSF convencionales, se construyeron columnas con tres componentes importantes: un tranque de admisión, una bomba peristáltica y un filtro lento de arena. Se utilizaron tres reactores llenos de arena de cuarzo y con un diámetro inferior de 0,2 m y altura de 1,5 m. El tamaño de grano efectivo fue de 0,18, 0,38 y 0,98 mm, y una porosidad de 40,5, 43,2 y 42,3%, respectivamente. El estudio se realiza con agua de lluvia con concentraciones iniciales de 2,74 mg/L de Cu^{2+} , 1,58 mg/L de Fe^{2+} , 4,8 mg/L de Zn^{2+} , 0,29 mg/L de Cd^{2+} , 1,85 mg/L de Mn^{2+} y 0,39 mg/L de Pb^{2+} .

La efectividad constatada en la eliminación de metales pesados fue: 96 % (Cu^{2+}), 95 % (Cd^{2+}), 95 % (Fe^{2+}), 80 % (Zn^{2+}), 70 % (Mn^{2+}) y 60 % (Pb^{2+}), para 150 días de experimentación. En la eliminación de nitrógeno amoniacal, la efectividad fue del 95 %; sin embargo, para partículas de carbono orgánico, osciló entre el 20 % y el 30 %. Esto indica la eficiencia de esta tecnología en la eliminación de metales pesados y otros contaminantes, pero presenta un inconveniente con la carga de turbidez y sugiere usar una filtración adicional para la eliminación de la misma (Liu et al. 2019)

Filtración por membranas de microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF)

La MF y UF son técnicas de filtración por membranas que emplean la presión como fuerza impulsora y se diferencian por el tamaño del poro y el tipo de sustancias que son capaces de separar. La MF emplea una presión más baja que la empleada en la UF, no superior a 2 bares y permite la retención de partículas suspendidas en un rango de 0,02-10 μm . Se emplea en la purificación y filtración estéril de soluciones sensibles al calor, producción de agua pura y tratamiento de aguas residuales. En la UF los tamaños de los poros de la membrana se encuentran en un rango de 0,001-0,1 μm y opera con presiones no superiores a 10 bares, permitiendo purificar o eliminar partículas en suspensión (Vera 1998).

En las investigaciones de (Ortega et al. 2019) se recolectan aguas pluviales de una superficie de asfalto de 1.177,18 m^2 y pendiente promedio de 7 %, mediante seis tanques de almacenamiento, durante 2 meses. Se tomaron 6 muestras fisicoquímicas y microbiológicas y se utilizaron membranas de fibra hueca de MF y UF, de poliamida y polietersulfona, con una longitud de 0,25 m y un diámetro de 0,075 m. Los resultados indican que las membranas de MF tienen una disminución de flujo inicial del 50 %, porque son más propensas a ensuciarse rápidamente; mientras que, las membranas de UF muestran un comportamiento más uniforme y un flujo de permeado más estable después del retrolavado (Ortega et al. 2019). Las membranas UF presentaron tasas de eliminación más altas para metales pesados como Fe (92,14%) y Ni (61,90%). Los investigadores determinaron que los rellenos de calcita, zeolita y hierro pueden lograr eficiencias de eliminación de 90–100 % para Cd, Cu, Pb, Ni, Cr y Zn. Por otro lado, las membranas de MF, presentan niveles de eliminación más altos en Zn (51,41 %) y Fe (73,96 %), como se muestra en la Tabla 2. 2.

Tabla 2. 2: Tasa de eliminación para metales pesados por MF y UF en agua de escorrentía urbana.
Fuente: (Ortega et al. 2019)

Parámetros	Concentración inicial	Tasa de eliminación MF	Tasa de eliminación UF
Cd (mg/L)	0,01-0,06	0,027	0,23
Cu (mg/L)	8,75	-	-
Ni (mg/L)	0,05-0,10	0,05	0,07
Pb (mg/L)	0,18-0,22	0,18	0,18
Zn (mg/L)	0,06-0,23	0,09	0,08
Fe (mg/L)	1,81-10,68	0,57	0,57
Cr (mg/L)	0,15-0,39	0,27	0,27

Sistemas de filtración de GAC y membrana de UF por gravedad

La investigación de (Kus et al. 2013) consistió en recolectar aguas de lluvia contaminada por el lavado de las superficies del techo, basura, descomposición de hojas, materia fecal animal y por la corrosión de las tuberías empleadas. El sistema cuenta con una columna horizontal con un filtro GAC de 0,3 mm para la eliminación de partículas suspendidas y el plomo adherido a las mismas, además de la reducción de turbidez en agua. El agua circula posteriormente por una segunda columna que presenta una membrana UF, con un área superficial de 0,4 m² y un tamaño de poro de 0,1 µm. Las columnas de 0,4 L, operaron por gravedad durante 120 días y se seleccionó un tanque PVC residencial con un volumen de 3.000 L. Estos sistemas, mostrados en la Figura 2. 3, fueron lavados a contracorriente para determinar el rendimiento de los filtros en condiciones de mantenimiento.

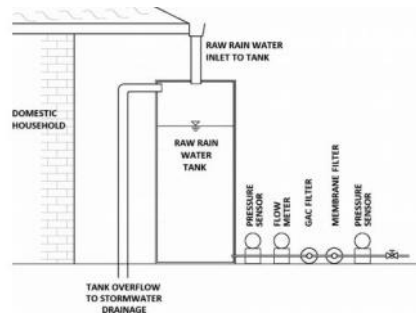


Figura 2. 3: Esquema del sistema de recolección de agua de lluvia doméstica con un sistema de filtro GAC y UF.
 Fuente: Kus et al. (2013).

Los resultados no arrojaron restos de Cd, Se, Ag y Hg en ninguna de las muestras. Otros metales como Al, As, Cu, Fe, Mn y Ni se encontraron en concentraciones inferiores a los límites admisibles. El plomo fue el metal más destacado debido a que su concentración después de pasar por el filtro GAC fue superior a los niveles permitidos, pero al pasar por la membrana UF sus niveles se redujeron a 0,005 mg/L, ubicándose por debajo de los 0,01 mg/L para este metal. Los niveles de eliminación de metales se muestran en la Tabla 2. 3.

Tabla 2. 3: Niveles de eliminación para metales pesados en sistemas combinados de filtro GAC y UF.
 Fuente: Kus et al. (2013).

Parámetros	Límite ADWG	Límite de detección	Agua cruda	Filtro GAC	Filtro GAC y UF	(%) de eliminación
Al mg/L	0,2	0,005	0,011	0,01	<0,005	>55
Cu mg/L	2	0,001	0,004	0,018	0,027	-
Fe mg/L	0,3	0,005	0,006	0,01	<0,005	>16
Mn mg/L	0,1	0,001	0,002	0,002	<0,001	>50
Pb mg/L	0,01	0,001	0,011	0,005	0,005	55
Zn mg/L	-	0,001	0,033	0,514	0,504	-

3 Objetivos:

El objetivo general del presente trabajo es comprobar la eficiencia del Filtralite, como material filtrante para aplicar en los procesos de eliminación de metales pesados en aguas de escorrentía urbana. En este estudio, por tanto, se ha evaluado la efectividad de este árido ligero para eliminar, específicamente, el Níquel. Previamente se desarrolla una revisión bibliográfica para exponer los principales métodos de eliminación de metales pesados en aguas de escorrentía urbana. Posteriormente se caracteriza el LWA seleccionado con distintas técnicas de laboratorio y luego se diseña el sistema experimental para, de esta forma, estar en condiciones de realizar los últimos ensayos que puedan dar respuesta al objetivo principal.

La realización de este último proceso experimental consta de dos etapas: la primera está enfocada en determinar la efectividad del Filtralite en la eliminación de Ni. Para esto es esencial caracterizar el movimiento del fluido a través del medio poroso empleado, utilizando la espectrofotometría.

La segunda etapa experimental comprueba la irreversibilidad del proceso de descontaminación y, por tanto, la viabilidad del posible empleo del material propuesto en los SUDS y garantizar la eliminación de contaminantes de los caudales de escorrentía urbana.

A manera de resumen, se puede decir que, la parte experimental consiste en el desarrollo de experimentos en condiciones dinámicas, como es el caso de los ensayos de flujo y transporte en columnas de adsorción de lecho fijo rellenas de Filtralite. Por otro lado, también radica en análisis de laboratorio de las muestras recogidas con las técnicas disponibles en el Laboratorio de Ingeniería Hidráulica y los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante (SSTTI-UA).

4 Metodología

Las investigaciones encuentran en la metodología, un instrumento certero para alcanzar los objetivos del trabajo. Este capítulo se divide en 3 secciones: I) caracterización del material filtrante; II) caracterización del flujo a través del Filtralite; III) determinación de la eficiencia del Filtralite para eliminar Ni. El trabajo en el laboratorio consta de varias etapas como: preparación de muestras, ensayos experimentales, determinaciones analíticas, calibración y puesta a punto de los diferentes equipos empleados; análisis de los resultados.

A continuación, se detalla la metodología desarrollada, específicamente para esta línea de investigación, en la que se utiliza un sistema de columna rellena con un material filtrante poroso (Filtralite), para la eliminación de metales pesados contenidos en aguas de escorrentía urbana.

4.1 Caracterización del material filtrante

El material filtrante empleado para evaluar la eliminación de metales pesados es un árido ligero constituido por una arcilla expandida y conocido como Filtralite (Figura 4. 1). Se trata de una arcilla expandida con alta porosidad, que es consecuencia de la expansión a altas temperaturas. El material es lavado con agua desionizada y secado al aire antes de su caracterización inicial. Se considera oportuno especificar que, la granulometría seleccionada es de 1 mm.



Figura 4. 1: Material filtrante empleado: Filtralite.

Fuente: Company Saint-Gobain Brand.

Disponible en: <https://www.filtralite.com/es/productos/filtraliter-pure-hc-08-16>.

Para su caracterización, antes y después de haber realizado los ensayos, se emplean diferentes técnicas de análisis. La composición mineralógica del material filtrante se determina mediante difracción de rayos X (XRD), utilizando un difractómetro Philips PW con radiación Cu K α . La interpretación de los diagramas de difracción se realiza con el software X Powder (Martin 2004), para analizar cuantitativamente las fases identificadas. La composición mineralógica del Filtralite, incluye cuarzo, plagioclasa, feldespato K, Wadsleyita y en menor proporción calcita, como se muestra en la Tabla 4. 1.

Tabla 4. 1: Composición mineralógica del Filtralite.

Composición mineralógica semicuantitativa de la Filtralite						
Mineral	Cuarzo SiO ₂	Anortita (Ca,Na)Al ₂ Si ₂ O ₈	Feldespato potásico (K,Na)(Si,Al) ₄ O ₈	Wadsleyita (Mg,Fe) ₂ SiO ₄	Calcita CaCO ₃	Fases amorfas
%	20,4	22,8	18,7	18,7	5,9	13,5

Con la porosimetría de intrusión de mercurio (MIP) se obtiene el valor de la porosidad conectada. El intervalo de radios de poros que se puede determinar a partir de esta técnica comprende desde 0.002 a 100 μ m. El porosímetro que se ha utilizado es un PoreMaster 60 GT (Quantachrome Instruments) de los SSTTI-UA. La superficie específica (SSA) es determinada mediante la técnica de adsorción de nitrógeno, según el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Rouquerol et al. 1994). El material presenta altas porosidades intrapartícula y entre partículas, de 62 % y 43 %, respectivamente y una SSA de 1,60 m²/g. Estos valores son similares a los de otros LWAs y corresponden a los de materiales macroporosos, según (Albuquerque y Labrincha 2008). Sin embargo, la SSA para este agregado ligero fue mucho más baja que las SSA de adsorbentes típicos como arcillas (22,0 m²/g (Márquez et al. 2004)), zeolitas (15,8 m²/g (Sountharajah et al. 2017)) y carbón activado (849 m²/g (Cuong et al. 2019)), que limita comparativamente, su reactividad superficial para reacciones de sorción.

La conductividad hidráulica se determina con el módulo KSAT, comercializado por Meter Environment. Esta caracterización permite confirmar que los tamaños de partículas característicos se traducen en propiedades hidráulicas excepcionales, en comparación con los de otros adsorbentes, reportando una conductividad hidráulica de 1,15 cm/s.

Complementariamente se emplea microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) mediante el dispositivo ZEISS Merlin VP Compact para determinar la microestructura del Filtralite. Con esta técnica se realiza el estudio textural (morfológico) del Filtralite, así como una discriminación mineralógica y análisis geoquímicos semicuantitativos posteriores a la finalización de los ensayos de columna. Las imágenes de FESEM de la Figura 4. 2 muestran la gran porosidad intrapartícula del Filtralite y también revelan una superficie rugosa de los materiales sólidos del filtro. Quedan vinculados, de esta forma, los resultados de las tablas anteriores y la morfología de la superficie de la partícula para el material filtrante.

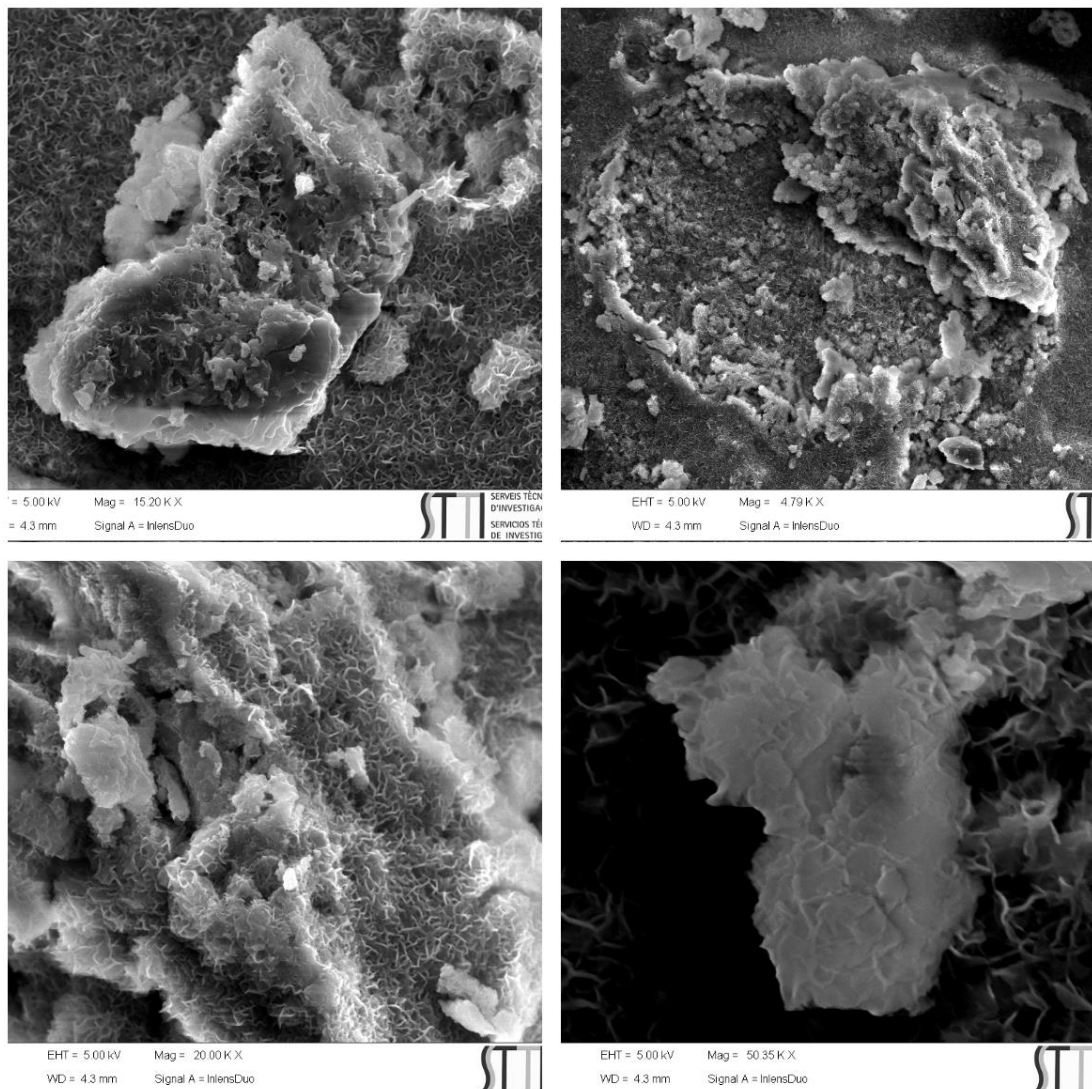


Figura 4. 2: Características morfológicas de la superficie del Filtralite.
 Fuente: Resultados del ensayo de laboratorio.

4.2 Caracterización del flujo a través del Filtralite

4.2.1 Diseño experimental

El procedimiento experimental consiste en la circulación de una disolución acuosa, impulsada por una bomba peristáltica, a través de una columna rellena de Filtralite. En esta primera fase se evalúa el flujo del trazador pentafluorbenzoato sódico (PFBNa) a través del Filtralite. Para ello se emplea un espectrofotómetro que detecta la presencia del trazador, en una determinada longitud de onda y una balanza digital, que permite calcular el caudal de circulación del fluido (Figura 4. 3 y Figura 4. 4).

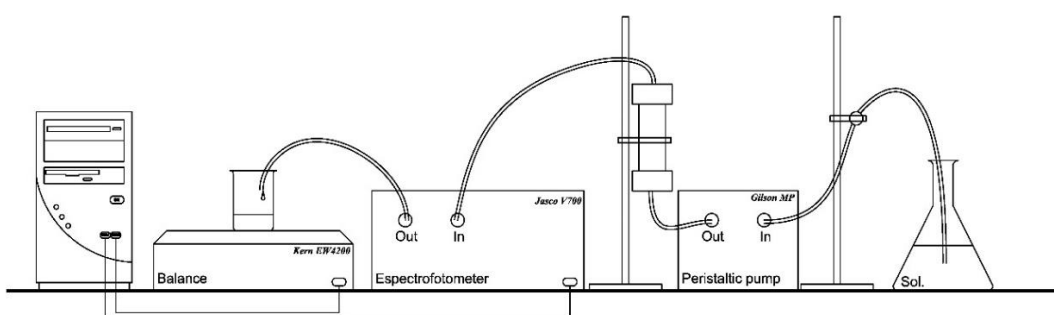


Figura 4. 3: Representación esquemática de los dispositivos utilizados en los ensayos.
Fuente: EGU General Assembly 2018.

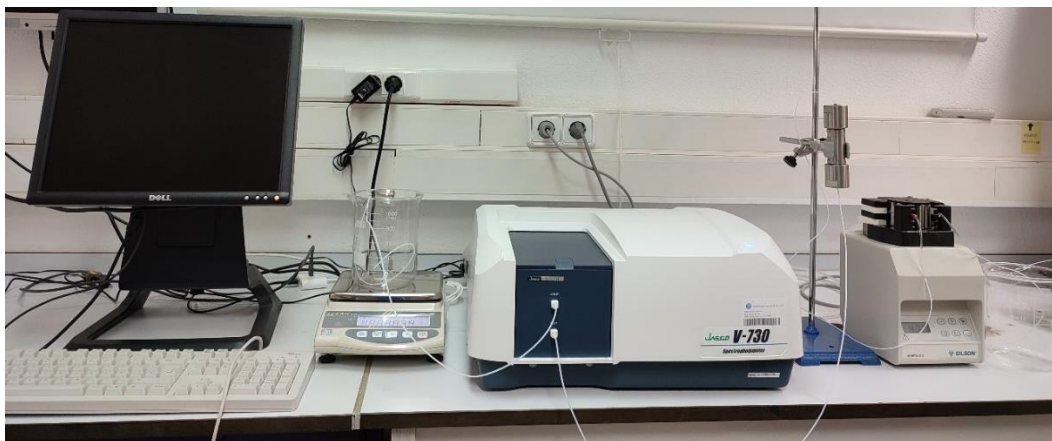


Figura 4. 4: Montaje experimental.
Fuente: elaboración propia.

La entrada de fluido a la columna se garantiza con una bomba peristáltica Gilson, modelo Minipuls 3, con velocidad de giro ajustable que permite ajustar el caudal al valor deseado. La peristáltica puede bombear desde 0,3 $\mu\text{L}/\text{min}$ hasta 40 mL/min , con velocidades desde 0,01 hasta 48 rpm, operando con temperaturas del líquido entre 4 y 40 $^{\circ}\text{C}$.

Para los ensayos en continuo, se emplearon columnas de lecho fijo a escala de laboratorio, pues permiten compactar las muestras en su interior y lograr las condiciones deseadas de densidad para los ensayos de flujo y transporte de soluto. La entrada de la disolución es ascendente, para que el fluido recorra toda la columna sin crear caminos preferenciales ni queden resquicios con aire. Estas columnas son construidas de acero inoxidable y con una capa interior de PVC para evitar el efecto redox durante el ensayo. Contienen dos filtros de 25 micras de politetrafluoroetileno (PTFE), formados por anillos concéntricos en ambos extremos, para garantizar que el líquido ascienda manera uniforme y otras dos piezas del mismo material, que aseguran la estanqueidad del medio y evitan variaciones en las condiciones del ensayo. Se sitúa, además, un papel de filtro de modelo Whatman 1442-150, de 200 μm de grosor y 2,5 μm de tamaño de poro, con el fin de evitar el tamizado de las partículas. Las columnas tienen 1,6 cm de diámetro interno y 10 cm de longitud y su selección corresponde a las empleadas en (Teijón et al. 2014; Condesso 1996; Rao 1991). El proceso de empaquetamiento se realizó bajo los principios de obtener una densidad uniforme y evitar la existencia de vías preferenciales, posteriormente la columna de suelo es saturada y equilibrada con solución de CaCl_2 10 mM, de acuerdo con (OECD 2004).

En la Figura 4. 5 se muestran los principales componentes de la columna:



*Figura 4. 5: Columna de suelo empleada y sus componentes.
Fuente: elaboración propia.*

El efluente de la columna pasa por el espectrofotómetro y, de esta forma, se garantiza un control continuo de la concentración de la disolución. El modelo del equipo es V-730 UV-Visible Spectrophotometer y permite la lectura de solutos que tengan señal en el rango de longitudes de onda comprendido entre 200 a 800 nm.

Mediante la balanza digital de modelo KERN® EW4200, se puede medir de manera constante, el peso acumulado del flujo de salida. Con el empleo de un software específico desarrollado en lenguaje MATLAB® para la parte experimental, es factible determinar el caudal de circulación. Este programa se nutre de los datos registrados por la balanza digital, midiendo el peso en gramos a lo largo del tiempo.

Todas las conexiones entre los diferentes dispositivos se realizaron con tubos de politetrafluoroetileno (PTFE), siguiendo las recomendaciones de (Condeso 1996), excepto los tubos de la peristáltica, que son de polietileno, de marca comercial Tygon.

4.2.2 Desarrollo experimental

Los siguientes pasos conforman la metodología desarrollada específicamente para la primera fase experimental y se desarrolla a partir del montaje experimental previamente descrito:

4.2.2.1 Saturación de la columna de suelo

La saturación del suelo se realiza pasando disolución electrolítica, a una velocidad relativamente alta a través de la columna. La disolución electrolítica es una mezcla de agua con algún compuesto y se utiliza para evitar que la inyección pura de agua destilada pueda generar fenómenos como la dispersión de las arcillas. En (Selim et al. 1987) se emplean 10 mM de CaCl_2 que, en la Normativa (OCDE 2004), recibe el nombre de “artificial rain” y en este trabajo se maneja el software Hydrus. En (Rodríguez-Pacheco 2002) se emplea 0.01mM de KNO_3 ; por otro lado, en (Condeso 1996) y en (Teijón et al. 2014), se hace referencia a 0,5 mM de CaCl_2 ; mientras que, en (Alvarez-Benedi 1999), el CaCl_2 como solución de electrolitos se utilizó también para preparar la solución final de PFB 5 mM inyectada por pulsos de 0,1 ml.

Se escoge la propuesta de (Selim et al. 1987), pensando en posibles simulaciones futuras en Hydrus, empleando una disolución 10 mM de CaCl_2 a partir de cloruro cálcico hidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Panreac).

4.2.2.2 Comprobación de la saturación del material filtrante

El programa desarrollado en Matlab recoge los datos de peso, medidos por la balanza a lo largo del tiempo. Posteriormente realiza una serie de cálculos para determinar el caudal promedio por hora y el caudal instantáneo, ambos en mL/min. Estos resultados son empleados, entre otras cosas, para comprobar la saturación del suelo dentro de la columna. Se confirma entonces, la estabilización del caudal instantáneo y la no variación de la pendiente en el comportamiento del peso registrado con la balanza digital. Esto ocurre cuando el peso conserva una recta creciente sin cambios de pendiente o cuando el caudal se mantiene constante.

4.2.2.3 Establecimiento de la velocidad del ensayo y estabilización del equipo

Se deben emplear velocidades de ensayo que, si bien no sean tan altas que puedan provocar inestabilidad en el andamiaje experimental, tampoco deben ser tan bajas que sea excesivo el tiempo de residencia del contaminante en la columna. De esta manera y para simular lo más próximo posible a las velocidades de escurrimiento, se utilizaron velocidades de 2, 4 y 8 rpm.

La saturación de la columna de suelo, como se menciona anteriormente, se realiza con una velocidad de la peristáltica relativamente alta. Una vez que se ha comprobado la constancia del caudal instantáneo, se reduce hasta la velocidad de ensayo y se mantiene durante unos minutos antes de iniciar el ensayo, para que el espectrofotómetro se estabilice.

4.2.2.4 Elaboración de los patrones para determinar las curvas de calibrado del trazador (PFBNa)

En este tipo de experimentos, el trazador más empleado es ión Bromuro (Teijón 2012), sin embargo, debido al empleo de CaCl_2 como solución electrolítica, su determinación se dificulta. Se ha seleccionado el pentaflúorbenzoato sódico ($\text{C}_7\text{HF}_5\text{O}_2$) como soluto conservativo y un pulso de $100 \mu\text{L}=0,1\text{mL}$, siguiendo las recomendaciones de (Condesso 1996). El empleo de este ha sido constatado tanto a nivel de campo (Becker & Shapiro 2000), como a nivel de laboratorio (Álvarez et al. 1995; Moret-Solá 2006), con recuperaciones de masa superiores al 90%. También ha sido utilizado en (Teijón et al. 2014) a 25 mM y en

(Rodríguez-Pacheco 2002), con una concentración de 20 mM y un pulso de 0,041 volúmenes de poros, equivalente a un volumen de solución de 0,55 L. Una de las principales ventajas de empleo del PFBNa como trazador, es su capacidad para absorber ondas electromagnéticas, lo cual repercute en que su concentración en el efluente puede ser detectada y cuantificada mediante un espectrofotómetro.

Se prepararon 125 mL de PFBNa (20 mM) empleando la disolución electrolítica 10 mM de CaCl_2 previamente elaborada, una disolución de 0.1 M NaOH (Panreac) y 0,53 g de ácido pentafluorbenzoico (Sigma Aldrich). A partir de esta disolución, se prepararon los patrones para obtener las curvas de calibrado concentración-absorbancia, para en última instancia conocer, en función del tiempo, la concentración de trazador que circula por el medio poroso.

Preparación de los patrones

Los patrones, en este caso, son disoluciones con una concentración conocida de trazador y se elabora un conjunto de estos para cubrir un rango suficiente que incluya las concentraciones esperadas de las muestras desconocidas. Se eligen concentraciones de 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 y 2,0 mM.

Las disoluciones patrones se prepararon añadiendo un volumen determinado de trazador en una probeta, según la concentración de patrón deseada y enrasando hasta 20 mL con disolución electrolítica. En la Tabla 4. 2, se muestran los resultados:

Tabla 4. 2: Preparación de las disoluciones de los patrones.

Disolución V= 20 mL		
PFB (mmol/L)	PFB (mL)	CaCl_2 (mL)
0,10	0,10	19,9
0,20	0,20	19,8
0,50	0,50	19,8
0,80	0,80	19,2
1,00	1,00	19
1,25	1,25	18,75
2,00	2,00	18

4.2.2.5 Determinación de las curvas de calibrado por diferentes metodologías

Uno de los primeros pasos a realizar es la determinación de la longitud de onda para la cual se observa el máximo de absorción. Esta será la longitud de onda fijada para hacer el

seguimiento del PFBNa. Generalmente, para la espectrofotometría de absorbancia, son utilizadas las regiones ultravioleta (UV cercano, de 195-400 nm) y visible (400-780 nm). En (Moret-Solá 2006) se plantea realizar un barrido con el espectrofotómetro para el rango de longitudes de 195 a 300 nm. En este caso, el rango de longitudes de onda seleccionado, para realizar el barrido espectral es de 200 a 500 nm.

En química analítica, son empleadas frecuentemente las curvas de calibración con el fin de establecer la concentración de una sustancia determinada en una muestra desconocida, especialmente en disoluciones. Se establece, así una relación proporcional entre la concentración y una propiedad, que, en este caso. Conocida esta relación, es posible calcular la concentración a partir de la medida de esta propiedad. Una propiedad ampliamente utilizada es la absorbancia (abs) o absorción lumínica, que mantiene una relación lineal con la concentración de solutos en disoluciones. La elaboración de la curva de calibrado depende de la preparación de las disoluciones patrón y de la relación propiedad (absorbancia) – concentración. A continuación, se exponen los métodos empleados para la obtención de esta, una vez que haya sido identificada la longitud de onda que registra el máximo de absorbancia. En este trabajo se desarrollan ad-hoc 3 métodos distintos para obtener las curvas de calibrado.

a. Método discontinuo

El método discontinuo consiste en medir en el espectrofotómetro, patrones preparados de forma independiente. Se prepararon patrones con concentraciones de 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 y 2,0 mM de trazador diluidas en solución electrolítica y depositados en cubetas espectrofotométricas de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Para este método no se hace uso de la columna con Filtralite, sino que, la absorbancia de cada muestra es medida directamente en el equipo. Antes de obtener la lectura de cada patrón, se realiza la lectura del patrón estándar (solución electrolítica sin trazador).

b. Método continuo

El objetivo de usar el método continuo es obtener la curva de calibración con el mismo sistema experimental en el que se realizan los ensayos de inyección del metal. Para obtener

la calibración por el método continuo se utilizó el montaje experimental mostrado en la Figura 4.4. Se inyectan patrones con concentraciones de trazador de 0,2; 0,5; 1,0 y 2,0 mM en la columna montada durante 10 minutos, para determinar el valor constante de absorbancia frente a cada concentración conocida de patrón. La velocidad de la bomba peristáltica, para este ensayo es de 4 rpm.

Previamente, la columna debe ser saturada y equilibrada con solución electrolítica. Para ello se hace uso del vaso de precipitado y de la balanza digital que recoge la variación de masa de líquido en el tiempo. En el momento que se obtiene una pendiente constante, se entiende que el caudal instantáneo no varía, lo cual significa que la columna se ha saturado. Los datos de tiempo y masa son recogidos y es calculado el caudal instantáneo y promedio mediante un programa de Matlab referido anteriormente.

Antes de realizar la inyección de cada patrón, se deja que el espectrofotómetro se estabilice durante 5 minutos. Posteriormente se continúa inyectando la solución electrolítica y seguidamente cada patrón durante 10 minutos. Al finalizar se pasa solución electrolítica durante 35 minutos con el objetivo de limpiar la columna y garantizar que el trazador ha salido en su totalidad.

c. Método analítico

Este método es efectuado a posteriori de las primeras inyecciones del trazador y a partir de los resultados del método continuo. Se utiliza lo mejor del método continuo, que es la similitud de esquema experimental y, por otro lado, se nutre de resultados reales de inyección para, de esta forma, realizar un análisis matemático y obtener una curva de calibrado que garantice la recuperación del 100% del PFB. Con la pendiente, el punto de corte en el eje de las ordenadas y las absorbancias obtenidas se recalculan las concentraciones de los patrones.

4.2.2.6 Inyección del trazador

La inyección del trazador es necesaria para conocer el comportamiento del metal en el material filtrante y poder ajustar y preparar el sistema experimental para la inyección del contaminante. Una vez establecida la mejor curva de calibrado, se procede a la inyección del trazador, variando las velocidades (2 rpm, 4 rpm y 8 rpm). Se realizan las mediciones y el

tratamiento de los valores observados de cada curva por separado, para luego unirlos y analizar los resultados. Debe destacarse que, este es un proceso de prueba y error, corrigiendo grandes o pequeños aspectos en la inyección y en el procesamiento de los valores obtenidos. Cada ensayo debe repetirse tantas veces como sea necesario, hasta que se logre la “puesta a punto” del experimento y todo quede listo para la posterior inyección del metal. Se considera oportuno especificar que, para la estabilización del suelo, antes de cada ensayo, se emplea solución electrolítica.

4.2.2.7 Obtención de la curva de absorbancia

El espectrofotómetro registra, para una determinada longitud de onda fijada previamente, producto del barrido espectral, los valores de absorbancia en el tiempo. Cada ensayo tiene una duración de 3 horas a partir de la estabilización del equipo; mientras que, la absorbancia es medida cada minuto. Con estos resultados se puede representar la curva de absorbancia.

4.2.2.8 Corrección de la curva de absorbancia

Una vez representados los valores de absorbancia vs. tiempo, extraídos del espectrofotómetro, se observa una variación de deriva incremental de la absorbancia. Este efecto es producto del uso del equipo y debe ser corregido, mediante métodos analíticos, para garantizar la veracidad de los resultados.

4.2.2.9 Cálculo de la concentración de salida

Corregida la curva de absorbancia, es posible determinar la concentración de trazador que sale de la columna de suelo, a partir de la mejor curva de calibrado y de la absorbancia corregida.

4.2.2.10 Comprobación de la Ley de Lambert-Beer

Determinadas las concentraciones para sus respectivos valores de absorbancia para las distintas velocidades de inyección, se procede a comprobar el cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer. Esta ley es la base teórica de la espectrofotometría y relaciona la intensidad de luz entrante en un medio (en este caso el trazador empleado) con la intensidad saliente

después de que en el mismo se produzca absorción de luz. Esta ley explica que hay una relación exponencial entre la transmisión de luz a través de una sustancia y la concentración de la sustancia, así como también entre la transmisión y la longitud del cuerpo o sustancia que la luz atraviesa. Por tanto, plantea que, cuando un medio absorbente es atravesado por un rayo de luz, disminuye de manera exponencial su intensidad, así como aumenta la concentración del medio absorbente (Plummer 2004). En otras palabras, refiere que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a su concentración: a mayor número de moléculas, mayor interacción de la luz con ellas. Esto puede observarse en la siguiente ecuación:

$$I = I_0 * e^{-k_l c l} \quad \text{Ecuación 1}$$

Fuente: Plummer, 2004

donde:

- I_0 : intensidad inicial de luz incidente
- I : intensidad de luz transmitida
- l : longitud del medio absorbente
- c : concentración de la solución absorbente
- $-k_l$: coeficiente molar de extinción

4.3 Determinación de la eficiencia del Filtralite para eliminar Ni

4.3.1 Inyección del metal a una velocidad determinada

La disolución contaminante se preparó utilizando el compuesto químico comercial NiCl_2 (Sigma Aldrich) y con una concentración de 1.000 ppm, según las recomendaciones de (Pla et al. 2021a y Pla et al. 2021b).

Como no se tiene certeza de la fotosensibilidad del Ni y el hecho de poder determinarlo hubiese requerido de un tiempo de análisis prolongado (fuera del objetivo de este trabajo), se optó por utilizar Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo para cuantificar las concentraciones de este elemento a la salida de la columna. La ICP-MS es capaz de determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos presentes en la tabla periódica que tengan un potencial de ionización menor que el potencial de ionización del

argón a concentraciones muy bajas. Se basa en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente) y un método para separar y detectar los iones (espectrometría de masas), según (Argota et al. 2014). Se aprovechó el ensayo de flujo con trazador para conocer el movimiento del fluido a través de la columna de material filtrante. De esta forma, conociendo los tiempos de avance del fluido a través de la columna de Filtralite, en función de la velocidad de ensayo seleccionada, se establecieron las pautas para la recogida de muestras para análisis por ICP en la inyección de metal.

Los ensayos previos de trazador, descritos en el apartado anterior, se utilizan, por tanto, como base para diseñar la parte experimental de inyección del contaminante. En este caso, se inyecta Ni con una concentración de 1.000 mg/L, durante 2,5 minutos a 4 rpm, midiendo los datos en este caso, cada 2 minutos, teniendo cada ensayo una duración de 3 horas. Las muestras se envían al laboratorio y son analizadas con ICP-MS. Producto del análisis de los resultados, se puede determinar la eficiencia de retención del metal en el Filtralite.

4.3.2 Lavado de la columna contaminada

Este es un análisis complementario, en el que se pretende comprobar, una vez obteniendo el resultado de la eliminación del Ni, la viabilidad del empleo del Filtralite como material de filtro. Se pretende realizar un primer experimento en el que se realice un lavado de la columna con agua destilada, con el objetivo de evaluar el efluente y conocer si efectivamente, el Filtralite es capaz de retener el metal o lo libera en caso de que se produjese un aporte de caudal o un proceso de lavado sobre el material filtrante.

En primer lugar, se satura previamente la columna con el metal y se realiza un lavado de esta con agua destilada durante 2 horas a 4 rpm, tomando muestras cada 2 minutos, para un total de 60 muestras. Estos análisis son enviados al laboratorio para analizarlos mediante ICP-MS y posteriormente estudiar sus resultados: de esta forma se comprueba o no la irreversibilidad del proceso de descontaminación.

El segundo ensayo consiste en el mapeo de la distribución de elementos en el material filtrante mediante FESEM y en el análisis de la superficie de las partículas, una vez que se desmonta la columna.

5 Resultados y discusión:

5.1 Resultados de la calibración de los patrones

Siguiendo la metodología propuesta en el apartado 4.2.2, una vez saturada la columna de suelo y comprobada su saturación, establecida la velocidad del ensayo, estabilizado el espectrofotómetro y elaborados los patrones, se continúa a partir del paso 4.2.2.5, para determinar las curvas de calibrado del trazador por diferentes metodologías.

a. Método discontinuo

En la Tabla 5. 1 se hace un resumen de los valores de absorbancia para algunas longitudes de onda como resultado del barrido espectral. Debe recordarse que este ensayo no hace uso de la columna rellena de Filtralie.

Tabla 5. 1: Resumen del resultado del barrido de longitud de onda

0,10 mmol/L		0,20 mmol/L		0,25 mmol/L		0,50 mmol/L		0,80 mmol/L		1,00 mmol/L		2,00 mmol/L	
λ	abs	λ	abs	λ	abs	λ	abs	λ	abs	λ	abs	λ	abs
500	0,001	500	0,007	500	0,012	500	0,007	500	0,007	500	0,006	500	0,016
400	0,000	400	0,010	400	0,010	400	0,009	400	0,009	400	0,008	400	0,014
300	-0,007	300	0,017	300	0,006	300	0,012	300	0,020	300	0,011	300	0,007
262	0,050	262	0,165	262	0,162	262	0,352	262	0,562	262	0,695	262	1,285
200	0,942	200	2,903	200	10	200	10	200	10	200	10	200	10

En la Figura 5. 1 se puede observar, de manera gráfica, el resultado del barrido por las diferentes longitudes de onda. El pico de onda es donde se registran la máxima eficiencia de absorbancia y en este caso ocurre en la longitud de onda 262 nm.

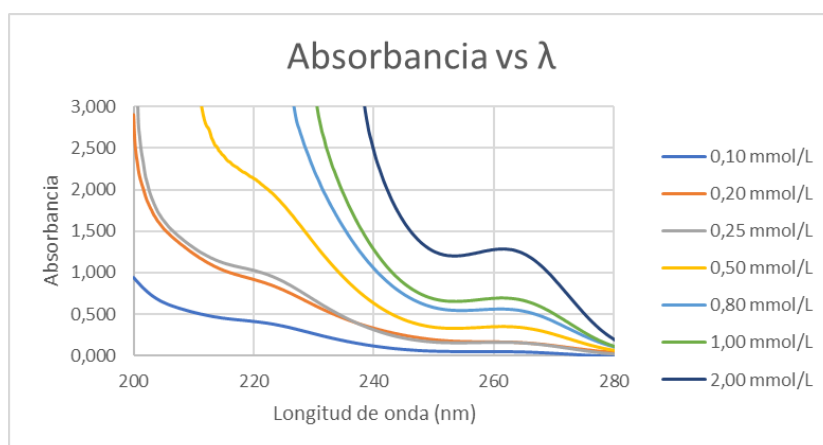


Figura 5. 1: Representación gráfica del barrido espectral.

La Tabla 5. 2 recoge el resultado de la absorbancia para las diferentes concentraciones de los patrones para el método discontinuo y, posteriormente se muestra de manera gráfica, donde aparece la recta de calibrado.

Tabla 5. 2: Resultados de la absorbancia por el método discontinuo.

Longitud de onda 262 nm	
C (mmol/L)	Abs
0,10	0,050
0,20	0,165
0,25	0,155
0,50	0,352
0,80	0,562
1,00	0,695
2,00	1,285

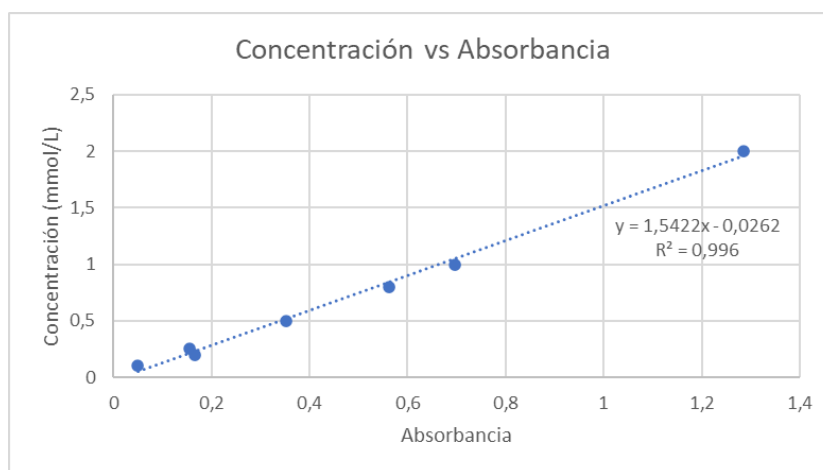


Figura 5. 2: Recta de calibración de los patrones para el método discontinuo.

Como se puede observar, para la longitud de onda que presenta el máximo de absorbancia, la recta de mejor ajuste para los valores registrados de las 7 concentraciones utilizadas presenta un coeficiente de determinación (R^2) de 0,996. Esto puede ser considerado como un buen resultado de partida. Se procede entonces al calibrado con flujo continuo.

b. Método continuo

Este método sí hace uso de la columna rellena de Filtralite, por ende permite simular los efectos que esta puede provocar en el resultado del experimento. El propósito es que la curva de calibrado del trazador se ajuste lo más próximo posible a las condiciones reales de la futura inyección del metal. A continuación, se exponen los resultados en la Tabla 5. 3 y Figura 5. 3, donde es mostrada la recta de calibrado obtenida con esta metodología.

Tabla 5. 3: Resultados de la absorbancia por el método continuo.

C (mmol/L)	Abs
0,20	0,165
0,50	0,337
1,00	0,702
2,00	1,612

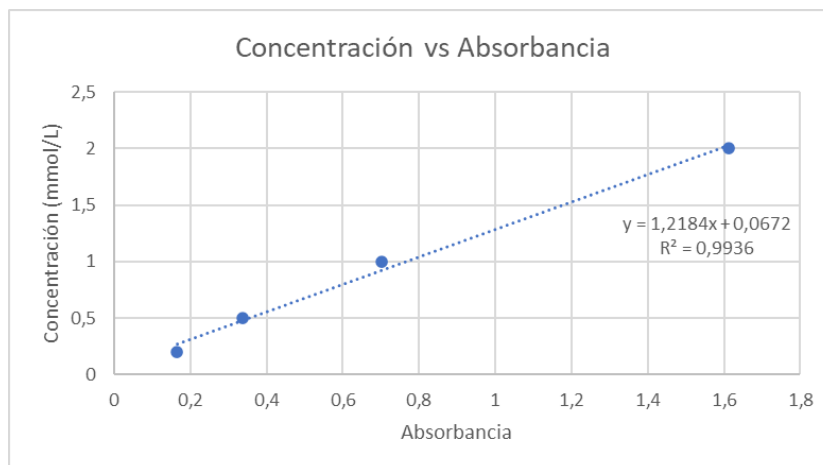


Figura 5. 3: Recta de calibración de los patrones para el método continuo.

Hasta aquí se han realizado los dos métodos experimentales: el primero sin el empleo de la columna, midiendo directamente la absorbancia de cada concentración utilizada; mientras que, el segundo método, siendo más fiel a las condiciones de inyección futura del metal, registra los valores de absorbancia en un flujo continuo. Sin embargo, los resultados por ambos métodos no muestran grandes diferencias, teniendo un valor del coeficiente R^2 , en ambos casos superior a 0,99.

5.2 Inyección del trazador a diferentes velocidades y determinación de la curva de calibrado siguiendo un método analítico

Una vez obtenidos los patrones tanto con el método continuo, como con el método discontinuo, se procede a realizar la inyección de trazador. Esta inyección se realiza variando la velocidad de la bomba peristáltica a 2 rpm, 4 rpm y 8 rpm. A partir de los valores de la absorbancia, para las diferentes velocidades seleccionadas, se manifiesta una deriva incremental, propia del espectrofotómetro y que es necesario corregir mediante una estimación lineal, como se ha explicado anteriormente. En la Figura 5. 4 se muestra la curva de absorbancia medida por el equipo; la recta de ajuste de la deriva y la curva corregida, para una velocidad de 2 rpm.

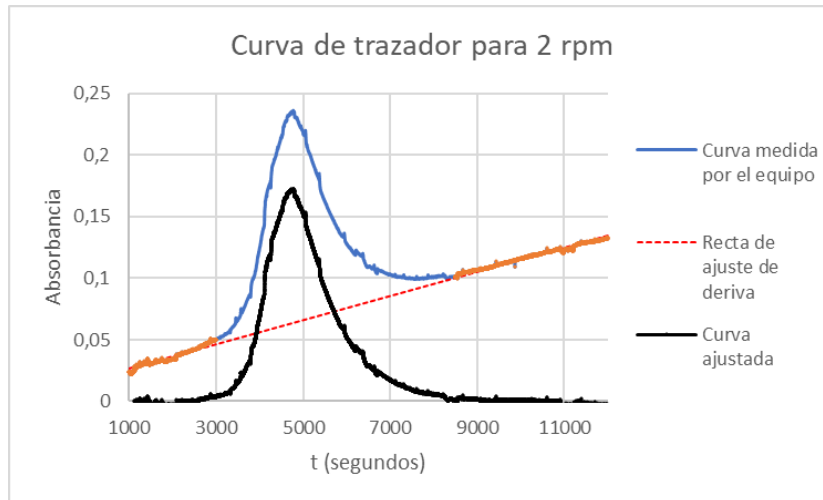


Figura 5. 4: Curva de absorbancia del trazador a 2 rpm.

La Figura 5. 5, muestra las 3 curvas obtenidas como resultado de la inyección del PFBNa a 2, 4 y 8 rpm y se evidencia que los resultados son semejantes.

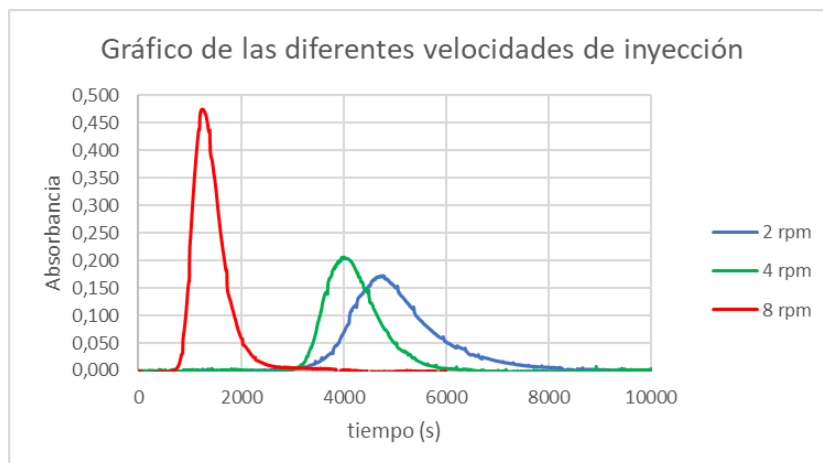


Figura 5. 5: Relación de las curvas de absorbancia del trazador según su velocidad.

En la Figura 5. 5 se puede observar que la curva de absorbancia del trazador presenta un solo pico y es sigmoidea, lo que permite asumir que el empaquetamiento de la columna es homogéneo, que no existen caminos preferenciales. De esta forma, los resultados muestran que no ocurre la adsorción, precipitación o la exclusión aniónica, durante el transporte del trazador a través de la columna de suelo. Evidencia además que, el ensayo se desarrolla con la ecuación de flujo, para condiciones de equilibrio. De esta forma, la simulación numérica se puede realizar considerando los mecanismos de advección-dispersión-difusión. El hecho de que la curva de paso del trazador en su salida sea tan vertical, es indicativo de que el flujo está controlado por la advección, fundamentalmente en el ensayo a velocidad más elevada.

Se puede apreciar que, a menor velocidad, se produce un incremento de las colas en la curva de llegada debido, fundamentalmente a la dispersividad. Por otro lado, ocurre un desplazamiento de las curvas en función del caudal del trabajo y de la inyección del trazador durante su paso por la columna para un volumen y granulometría constante en el material filtrante. A 8 rpm la absorbancia es mayor, casi el doble de la medida para las demás velocidades con un pico pronunciado. La dispersividad que tiene lugar cuando la inyección se realiza a menor velocidad (2 rpm y 4 rpm), es consecuencia de los menores valores de absorbancia alcanzados por estas curvas, en comparación con los alcanzados a 8 rpm.

El método continuo, como se explicó anteriormente, se realiza con el fin de simular, lo más cercano posible a la realidad, las condiciones de inyección futura del metal. Con esta meta en el horizonte y con la experiencia de los primeros ensayos con el trazador, se aplica un proceso analítico para obtener una curva de calibrado con un coeficiente de determinación igual a 1. En la Tabla 5. 4 y Figura 5. 6, se muestran los resultados obtenidos concentración-absorbancia después de aplicar las correcciones y ajustes previamente mencionados (Figura 5. 4) a las curvas obtenidas en las inyecciones de trazador desarrolladas a 2, 4 y 8 rpm.

Tabla 5. 4: Resultados de la absorbancia por el método analítico.

Concentración medida (mmol/L)	Concentración ajustada (mmol/L)	Absorbancia
0,20	0,184	0,165
0,50	0,366	0,337
1,00	0,749	0,702
2,00	1,705	1,612

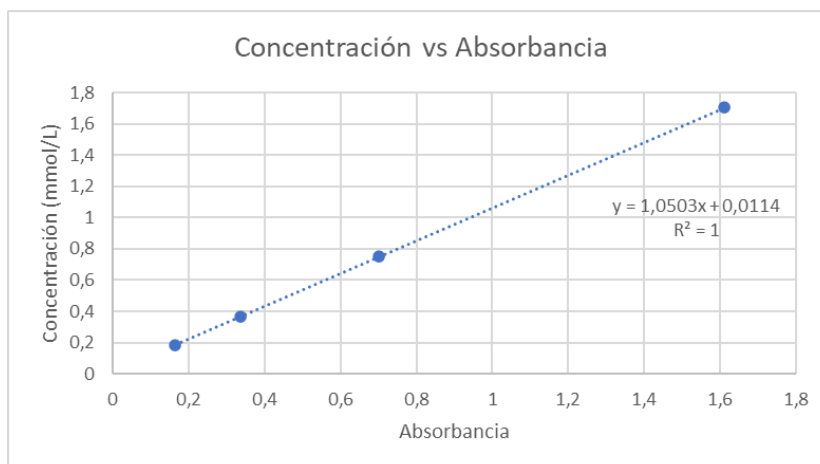


Figura 5. 6: Recta de calibración de los patrones para el método analítico.

La Tabla 5. 5 muestra los resultados finales de la inyección del trazador.

Tabla 5. 5: Resumen de los parámetros y resultados de la inyección del trazador.

Parámetros/velocidad	2rpm	4 rpm	8 rpm
Δt (s)	1	1	2
Tiempo inyección (s)	20	20	20
C inyección (mmol/L)	20	20	20
Q (mL/min)	0,20	0,40	0,78
Masa Obs (mmol)	0,001	0,003	0,005
Masa Inyec (mmol)	0,001	0,003	0,005
Recuperado	100,00%	95,03%	99,67%
C max	0,193	0,228	0,510

El porcentaje de masa recuperada media de las 3 velocidades es del 98,23 % \pm 2,78 (valor promedio \pm desviación estándar). Con el cálculo de la masa recuperada se aprecia que el flujo y transporte del PFBNa por la matriz del medio poroso, no sufre ningún tipo de proceso de absorción o degradación en el medio poroso. Estas pequeñas diferencias entre lo que se inyecta y se recupera, se debe a las limitantes en la instrumentación en la detección de bajas concentraciones de trazador. Se puede concluir que, el PFBNa se comporta como un trazador conservador y que no se encuentra sujeto a desequilibrio físico.

5.3 Comparación de las rectas de calibrado obtenidas por los 3 métodos

A continuación, se representa en un mismo gráfico, las tres rectas de calibrado. La curva seleccionada es la tercera (método analítico), debido a que en ella se encuentra lo mejor del método continuo, que es la semejanza del mecanismo de circulación con la inyección del metal y además se realizó un ajuste para que el coeficiente de determinación sea igual a 1.

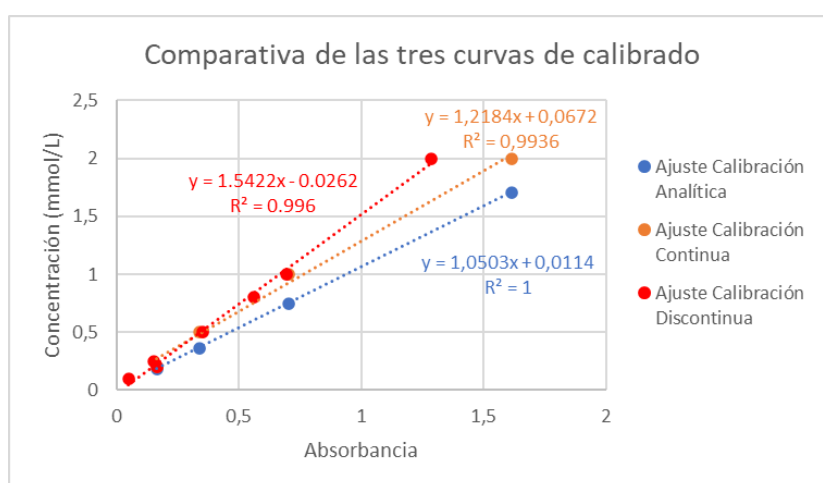


Figura 5. 7: Gráfico comparativo de las tres curvas de calibrado.

En la Figura 5. 8 puede observarse la curva estándar de la relación lineal que existe entre la concentración y la absorbancia producto de la Ley de Lambert-Beer, utilizando el método de espectrofotometría con la longitud de onda 262 nm a 3 velocidades distintas. Puede concluirse que, existe una relación entre la intensidad de la luz transmitida con la concentración de PFBNa que, a su vez, depende de la longitud de onda a la que se esté transmitiendo. Por otro lado, en la Tabla 5. 5 se resumen los aspectos más importantes y los resultados de la inyección a las 3 velocidades.

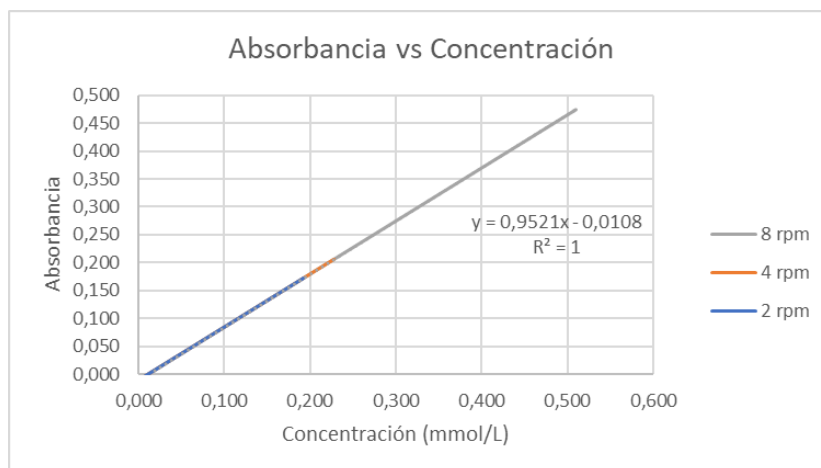


Figura 5. 8: Relación absorbancia vs concentración del trazador.

5.4 Inyección del metal a una velocidad determinada

Los resultados del laboratorio de la ICP-MS, producto de la inyección del níquel, son procesados considerando también los datos de inyección recogidos en la Tabla 5. 6 y se obtiene, para diferentes muestras a lo largo del tiempo, la concentración y masa recuperada. Para una concentración de metal de 1.000 mg/L, durante 2,5 minutos a 4 rpm (que representa una masa de 0.925 mg) y midiendo los datos cada dos minutos, se puede apreciar que se recupera el 6,50 %, por lo que la columna retiene un 93,50 % del metal inyectado. La masa medida es de apenas 0,06 mg, mientras que, la inyectada es de 0,93 mg.

Tabla 5. 6: Resumen de los parámetros y resultados de la inyección del metal.

Parámetros de inyección del metal	
Δt (min)	2,000
Peristáltica (rpm)	4,000
Tiempo inyección (min)	2,500
C inyección (mg/L)	1.000,000
Q (mL/min)	0,370
Masa Obs Recuperada (mg)	0,060
Masa Inyec (mg)	0,925
Recuperado	6,50%
C max (ppm; mg/L)	8,984
Masa max (mg)	0,007

En la Figura 5. 9 se muestra, de manera gráfica, la relación concentración de níquel vs tiempo. Se puede observar que, la concentración máxima medida es de, aproximadamente, apenas 9,00 mg/L. A todo esto, se puede concluir que el árido empleado es efectivo ante la contaminación por níquel.

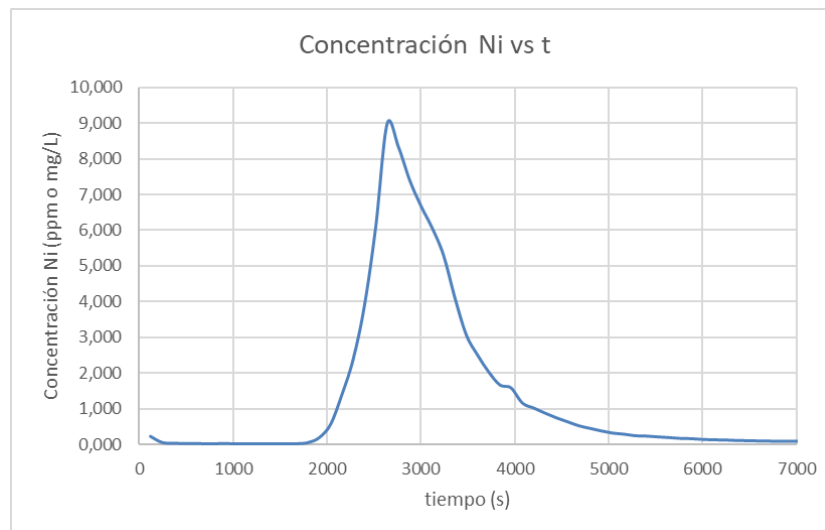


Figura 5. 9: Gráfico de concentración vs t del metal a 4 rpm.

5.5 Lavado de la columna contaminada

5.5.1 Análisis del comportamiento del Filtralite en un evento extremo

En caso de que ocurriese un evento extremo, es razonable comprobar la confiabilidad que supone el empleo del material de filtro estudiado. Es por esta razón, que se satura de metal la columna para luego realizar un proceso de lavado con agua destilada y analizar los niveles de contaminación del efluente. Los datos recogidos son procesados en el laboratorio, obteniendo la variación de la concentración de Ni en el tiempo, siendo representada en la Figura 5. 10.

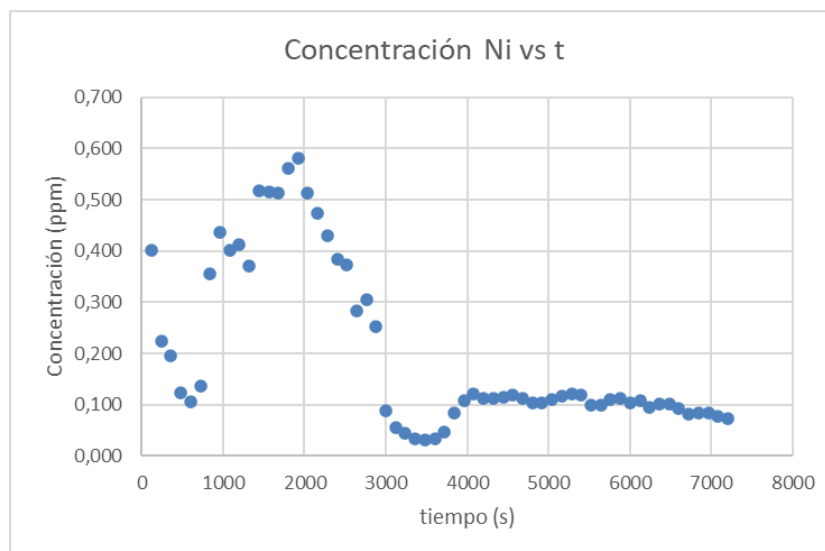
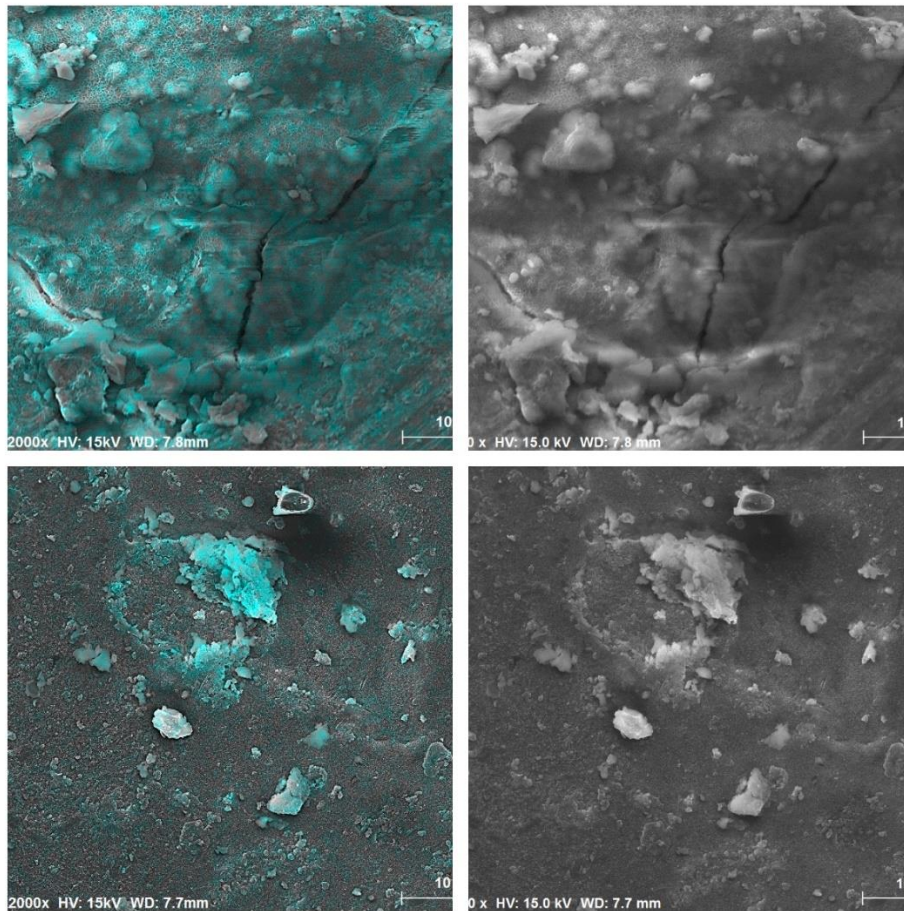


Figura 5. 10: Variación en el tiempo de la concentración de Ni.

Como se puede apreciar, la concentración máxima registrada es cercana a 0,6 mg/L, pero es sólo al inicio. Quizás se deba a la existencia de restos de disolución contaminada que no han interactuado completamente con el material poroso o debido a la presencia de metal remanente en los conductos del ensayo. No obstante, a partir de los 3.000 segundos la concentración se estabiliza a valores cercanos a cero, lo cual la sitúa dentro de los límites de vertidos permisibles establecidos por la normativa de aguas española, que es de 0,3 mg/L (MMA 2007). Esto indica que el metal se queda retenido en la columna y esta no lo desprende, sin importar el tiempo de lavado, mientras no cambien las condiciones iniciales. La ausencia de contaminantes en las muestras de agua luego del proceso de lavado, confirma que este proceso no contamina el flujo de agua una vez que los metales son atrapados por el filtro, por ende, la descontaminación es permanente y estable.

5.5.2 Análisis de las partículas sólidas retenidas en la Filtralite

Para este apartado se desmonta la columna, una vez que se termina la experimentación y se analiza el sólido que se extrae de esta. La Figura 5. 11 muestra la distribución del Ni (en color verde - azul) sobre la superficie del Filtralite (mapeo) realizado con FESEM tras la finalización de los ensayos. La imagen muestra la formación de precipitados sobre las partículas de los ensayos por lotes que contienen soluciones con Ni como contaminante.



*Figura 5. 11: Distribución de Ni sobre el Filtralite tras la finalización de los ensayos.
Fuente: Resultados del ensayo del laboratorio.*

Las imágenes de FESEM revelan la presencia de fases precipitadas del contaminante que cubren las partículas de Filtralite. Los precipitados presentan formas amorfas y no equilibradas como consecuencia de una nucleación y precipitación rápidas. Por consiguiente, el níquel es retenido por el Filtralite y no es desprendido de ella durante el proceso de lavado, mientras no cambien las condiciones de la reacción, como por ejemplo el pH. No obstante, debe estudiarse el proceso con mayor profundidad.

El experimento de limpieza de partículas contaminadas y el mapeo del LWA, luego de ser saturado de metal, demuestran la viabilidad del proceso de descontaminación. Con las mismas condiciones de pH, temperatura... el proceso no es reversible y el efluente no es contaminado nuevamente, sin importar qué tan grande sea el episodio de lluvia. Se demuestra, por tanto, la eficiencia que tendría el material analizado en la reducción de la contaminación por Ni en caudales de escorrentía urbana.

6 Conclusiones

Las diferentes actividades antropogénicas han ocasionado, entre otras situaciones, una contaminación de aguas subterráneas y superficiales por metales pesados procedente del tráfico de carretera, deterioro de la infraestructura urbana, lavado de calles y emisiones atmosféricas. La presencia de estos metales en las aguas pluviales significa un gran riesgo para los recursos hídricos y la vida acuática porque generan escasez del preciado líquido. El tratamiento de la calidad de las aguas debe considerar el manejo de las aguas de escorrentía en áreas urbanas. Este estudio demuestra las excelentes características y eficiencia del Filtralite en la reducción de la contaminación de las aguas de escorrentía, particularmente en la eliminación de metales pesados como el Ni, existente en soluciones acuosas.

Producto de la búsqueda de información relevante sobre el tema, se determina que las tecnologías más efectivas son los SUDS, los SSF, las columnas de hormigón permeable y los métodos de filtración por membranas (MF-UF). Estas tienen una eficiencia de eliminación de contaminantes metálicos del 95 % a 100 %, utilizando un método de filtración por capas, en su gran mayoría, y en algunos casos implementando pretratamientos como en la MF y UF. Dentro de los métodos revisados se destacan materiales adsorbentes como suelos naturales (carbón activado, zeolita, arcilla, grava...), siendo estos los más utilizados. Es importante destacar que, materiales adsorbentes de bajo costo como residuos agrícolas (salvado de arroz, cáscara de maní...), tienen una capacidad de adsorción mayor al 95 %. Por otro lado, materiales de origen terrestre o acuático como biomasa acuática, árboles y plantas, son capaces de eliminar hasta el 90 % de los metales presentes en el agua pluvial.

En este trabajo se estudia el Filtralite como posible material para tratar las aguas de escorrentía urbana contaminadas con metales pesados. La caracterización del Filtralite mostró una alta superficie específica de $1,60 \text{ m}^2/\text{g}$. Su conductividad hidráulica de $1,15 \text{ cm/s}$, demuestra que el material estudiado podría ser un firme candidato para el empleo de filtración para la reducción de concentración de la contaminación de la escorrentía urbana. Con el empleo del PFBNa como trazador y la técnica de espectrofotometría se llega a conocer la dinámica que tendría cualquier fluido conservativo a través del Filtralite. Posteriormente se utilizan distintos métodos para calibrar el paso de este trazador por el

medio poroso, buscando establecer una analogía con el mecanismo de circulación para la inyección del metal y obtener el mejor ajuste.

El metal inyectado (níquel) es recuperado en un 6,50 %, por lo que la columna retuvo un 93,50 %. La masa medida es de apenas 0,06 mg, mientras que, la inyectada es de 0,93 mg; siendo la concentración máxima de 9,00 mg/L. Del resultado del lavado de la columna de suelo, se puede apreciar que la concentración máxima registrada es muy baja (0,6 mg/L). Una vez concluidos los ensayos de inyección se realiza el análisis con FESEM y se muestra la distribución del Ni sobre la superficie del Filtralite, confirmando, de esta forma, la formación de precipitados sobre las partículas. Por consiguiente, el níquel es retenido por el Filtralite y no es desprendido de ella durante el proceso de lavado, mientras las condiciones (pH) se mantengan constantes. Entonces se puede afirmar que el proceso no es reversible y que el efluente no es contaminado nuevamente, sin importar el tamaño del episodio de lluvia. La experimentación realizada en laboratorio con Filtralite demuestra que este material es eficiente en la reducción de determinados metales pesados como el Ni, presentes en las aguas de escorrentía urbana. Por tanto, el empleo del material propuesto en sistemas urbanos reales es beneficioso y evita la migración adicional de contaminantes del material de filtro usado al agua no contaminada.

Recomendaciones y líneas de investigación futuras

- Modelar numéricamente el proceso de adsorción del Ni, empleando el software HYDRUS para determinar la dinámica del proceso a partir de los valores obtenidos en la experimentación.
- Determinar la eficiencia de descontaminación del Filtralite frente a otros metales pesados y comprobar la viabilidad de su empleo en los SUDS.
- Determinar la eficiencia del Filtralite modificando su granulometría y establecer la óptima, de acuerdo al porcentaje de eliminación.
- Modelización geoquímica para determinar de forma precisa los mecanismos que intervienen en la eliminación del contaminante en su paso por el material filtrante.

7 Bibliografía y referencias

1. Abdullah, N., Yusof, N., Lau, W.J., Jaafar, J., Ismail, A.F., 2019. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. *J. Ind. Eng. Chem.*, 76, 17–38.
2. Ahn, C.K., Park, D., Woo, S.H., Park, J.M., 2009. Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants. *J. Hazard. Mater.* 164 (2), 1130–1136.
3. Alomá, I., Blázquez-García, G., Mónica Calero-de-Hoces, M., Martín-Lara, M., Rodríguez, I., Ronda-Gálvez, A., 2013. Panorama general en torno a la contaminación del agua por níquel. La biosorción como tecnología de tratamiento. Vol. XXV, N.º 3, Universidad de Granada.
4. Álvarez-Benedí, J., García, D. Muñoz, R., Bolado, S., 2001. Aplicación de la técnica de interrupción de flujo al estudio del transporte de solutos en columnas de suelo: Zona no saturada, López y Quemada (eds.), Editado por la Universidad Pública de Navarra, 13-18.
5. Álvarez-Benedí, J., Herguedas, A., Atienza, J., 1995. Modelación numérica y estimación de parámetros para la descripción del transporte de solutos en columnas de suelo en laboratorio. Colección monografías INIA, número 91.69 pp.
6. Álvarez-Benedí, J., T. Isla, A. Cochetón, S. Bolado, 1999. Efecto de la velocidad de flujo en los parámetros de transporte de solutos. En: Muñoz-Cochepeña R., Ritter A., Tascón C., (eds.) Estudios de la zona no Saturada del Suelo. Pp: 157-161.
7. Appelo, C. A. J., Postma, D., 1993. *Geochemistry groundwater and pollution*. A. A. Balkema. Rotterdam. 521 pp.
8. Argota, G., Argota, H., Fernández, Á., 2014. Determination of Cu, Zn, Pb and Cd by Atomic Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma in Waters and Sediments from San Juan Ecosystem, Santiago de Cuba. *Revista Cubana de Química* vol.26 no.2. ISSN: 2224-5421, Santiago de Cuba.
9. ASTDR (Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades), 2005. Toxicological Profile for Nickel. U.S. Department of Health and Human Services, US. Disponible en: <http://www.atsdr.cdc.gov/>.
10. Barakat, M.A., 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab. J. Chem*, 4, 361–377.
11. Barlow, D., Burrill, G., Nolfi, J., 1977. Research report on developing a community level natural resource inventory system: Center for Studies in Food Self-Sufficiency. Disponible en: http://vtpeakoil.net/docs/NR_inventory.pdf.
12. Becker, M.W., Shapiro, A. M., 2000. Tracer transport I fractured crystalline rock: Evidence of non-diffusive breakthrough tailing. *Water Resour Res.* 36 (7), 1677-1686.
13. Bell, C. D., McMillan, S. K., Clinton, S. M., Jefferson, A. J., 2016. Hydrologic response to stormwater control measures in urban watersheds. *Journal of Hydrology*, 541, 1488–1500. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.08.049>.
14. Bockhorn, B., Klint, K.E.S., Locatelli, L., Park, Y.-J., Binning, P.J., Sudicky, E., Bergen Jensen, M., 2017. Factors affecting the hydraulic performance of infiltration based SUDS in clay. *Urban Water J.*,14, 125–133.

15. Boving, T.B., Neary, K., 2007. Attenuation of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban stormwater runoff by wood filters. *J. Contam. Hydrol.*, 91 (1), 43–57.
16. Camaño Silvestrini, N.E., Maine, M.A., Hadad, H.R., Nocetti, E., Campagnoli, M.A., 2019. Effect of feeding strategy on the performance of a pilot scale vertical flow wetland for the treatment of landfill leachate. *Sci. Total Environ.*, 648, 542–549.
17. Condesso, M.T., 1996. *Laboratory studies of Glyphosate equilibrium and kinetic adsorption processes in soils of the Maresme region (Barcelona, Spain)*. TFM. Universidad Politècnica de Catalunya.
18. Cuong, D.V., Liu, N.-L., Nguyen, V.A., Hou, C.-H., 2019. Meso/micropore-controlled hierarchical porous carbon derived from activated biochar as a high-performance adsorbent for copper removal. *Sci. Total Environ.*, 692, 844–853.
19. Dallman, S., Spongberg, M., 2012. Expanding local water supplies: Assessing the impacts of stormwater infiltration on groundwater quality. *Prof. Geogr.*, 64, 232–249.
20. Estapé, P., Capdevila, O., González, S., Valero, F., 2021. Evaluación del medio filtrante Filtralite como alternativa a la arena en la ETAP Llobregat. *TecnoAqua*. <https://www.tecnoaqua.es/articulos/20210819/articulo-tecnico-evaluacion-medio-filtrante-filtralite-alternativa-arena-estacion-tratamiento-agua-potable-llobregat#.YS5NgI4zZPY>.
21. FISRWG (Federal Interagency Stream Restoration Working Group 10/1998), 1998. *Stream Corridor Restoration: Principles, Processes, and Practices*. US government.
22. Fletcher, T., Shuster, W., Hunt, W., 2014. SUDS, LID, BMP, WSUD y más: la evolución y aplicación de la terminología que rodea al drenaje urbano. *Urban Water Journal*. Volume 12, 2015 - Issue 7, Australia. Disponible en: <https://doi.org/10.1080/1573062X.2014.916314>.
23. Gavrić, S., Leonhardt, G., Marsalek, J., Viklander, M., 2019. Processes improving urban stormwater quality in grass swales and filter strips: A review of research findings. *Science of the Total Environment*, 669, 431–447. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.072>.
24. Geldof, G.D., 1995. Adaptive water management: integrated water management on the edge of chaos. *Water Science and Technology*, 32 (1), 7–13.
25. Ghasemi, M., Naushad, M., Ghasemi, N., Khosravi-Fard, Y., 2014. Adsorption of Pb (II) from aqueous solution using new adsorbents prepared from agricultural waste: adsorption isotherm and kinetic studies. *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (4), 2193–2199.
26. Gholikandi, B., 2012. Application of modified qualitative index for surveillance of water-filtration process in turbidity removal by different media. *Int. J. Environ. Sci.*, 9 (4), 691–700.
27. Guimares, L. J., 2002. *Análisis multicomponente no isoterma en Medios poroso deformable no saturado*. PhD thesis. Universidad Politècnica de Catalunya.
28. Haque, N., Morrison, G., Cano-Aguilera, I., Gardea-Torresdey, J.L., 2008. Iron-modified light expanded clay aggregates for the removal of arsenic(V) from groundwater. *Microchem. J.* 88 (1), 7–13.
29. Hong, C.S., Shackelford, C.D., Malusis, M.A., 2016. Adsorptive behavior of zeolite- amended backfills for enhanced metals containment. *J. Geotech. Geoenviron.* 142 (7), 04016021.

30. IPCC (Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático), 2013. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., Midgley, P.M., Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, UK; New York, NY, USA, p. 1535.
31. Izquierdo, M., 2010. *Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. evaluación de materiales y modelación del proceso*. PhD thesis. Universidad de Valencia. ISBN:978-84-370-7981-3. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/libro?codigo=763001>.
32. Johansson, L., 1997. The use of LECA (light expanded clay aggregates) for the removal of phosphorus from wastewater. *Water Sci. Technol.*, 35, 87–93.
33. Joseph, L., Jun, B. M., Flora, J. R. V., Park, C. M., Yoon, Y., 2019. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere*, 229, 142–159. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>.
34. Kharin, V., Zwiers, F., Zhang, X., Hegerl, G., 2007. Changes in temperature and precipitation extremes in the IPCC ensemble of global coupled model simulations. *J. Climate*, 20, 1419–1444.
35. Kus, B., Kandasamy, J., Vigneswaran, S., Shon, H. K., Moody, G., 2013. Household rainwater harvesting system - Pilot scale gravity driven membrane-based filtration system. *Water Science and Technology: Water Supply*, 13(3), 790–797. <https://doi.org/10.2166/ws.2013.067>.
36. Latrach, L., Ouazzani, N., Masunaga, T., Hejjaj, A., Bouhoum, K., Mahid, M., Mandi, L., 2016. Domestic wastewater disinfection by combined treatment using multi-soil-layering system and sand filters (MSL–SF): A laboratory pilot study. *Ecological Engineering* 91: 294-301.
37. Li, C., Peng, C., Chiang, P. C., Cai, Y., Wang, X., Yang, Z., 2019. Mechanisms and applications of green infrastructure practices for stormwater control: A review. *Journal of Hydrology*, 568 (November 2018), 626–637. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.10.074>.
38. Lin, Z. Z., Chen, H. M., Yang, H., 2020. The Potential Pollution Risk of Groundwater by a Ceramic Permeable Brick Paving System. *Water, Air, and Soil Pollution*, 231(7). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04740-6>.
39. Liu, C., Lu, J., Liu, J., Mehmood, T., Chen, W., 2020. Effects of lead (Pb) in stormwater runoff on the microbial characteristics and organics removal in bioretention systems. *Chemosphere*, 253, 126721. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126721>.
40. Liu, L., Fu, Y., Wei, Q., Liu, Q., Wu, L., Wu, J., Huo, W., 2019. Applying bio-slow sand filtration for water treatment. *Polish Journal of Environmental Studies*, 28(4), 2243–2251. Disponible en: <https://doi.org/10.15244/pjoes/89544>.
41. Mangangka, I. R., Liu, A., Egodawatta, P., Goonetilleke, A., 2015. Performance characterisation of a stormwater treatment bioretention basin. *Journal of Environmental Management*, 150, 173–178. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.11.007>.
42. Maniquiz-Redillas, M.C., Kim, L.H., 2016. Evaluation of the capability of low-impact development practices for the removal of heavy metal from urban stormwater runoff. *Environ. Technol.*, 37, 2265–2272.

43. Manzano, R., Silveti, M., Garau, G., Deiana, S., Castaldi, P., 2016. Influence of iron-rich water treatment residues and compost on the mobility of metal(loid)s in mine soils. *Geoderma* 283: 1-9.
44. Mao, J., 2020. Ion-imprinted chitosan fiber for recovery of Pd (II): obtaining high selectivity through selective adsorption and two-step desorption. *Environ. Res.* 182, 108995.
45. Márquez, G.E., Ribeiro, M.J.P., Ventura, J.M., Labrincha, J.A., 2004. Removal of nickel from aqueous solutions by clay-based beds. *Ceram. Int.*, 30, 111–119.
46. Martin, J.D., 2004. Using X Powder: A software package for Powder X-Ray diffraction analysis. D.L. GR 1001/04. Disponible en: <http://www.xpowder.com/download/QuickUserGuideForXPowderX.pdf>.
47. Mlih, R., 2020. Light-expanded clay aggregate (LECA) as a substrate in constructed wetlands – a review. *Ecol. Eng.* 148, 105783.
48. MMA (Ministerio de Medio Ambiente), 2007. Manual para la gestión de vertidos: Autorización de vertido. Dirección General del Agua del Ministerio de Medio Ambiente, Madrid.
49. Moret-Solá, S., 2006. *Desenvolupament de metodologia analítica per al seguiment d'herbicides fenoxiacètics i cafeïna en el medi ambient*. PhD thesis. University of Girona, Girona, España.
50. Mouritz, M., 1992. Sustainable urban water systems; policy & professional praxis. Perth, Australia: Murdoch University.
51. Mousavi, S.-F., Karami, H., Farzin, S., Teymouri, E., 2018. Effects of adding mineral adsorbents to porous concrete for enhancing the quality performance of urban runoff systems. *World J. Eng.* 15, 489–497.
52. Naushad, M., Alothman, Z.A., 2015. Separation of toxic Pb²⁺ metal from aqueous solution using strongly acidic cation-exchange resin: analytical applications for removal of metal ions from pharmaceutical formulation. *Desalin. Water Treat.* 53 (8), 2158–2166.
53. OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos), 2004. Directrices de la OCDE para las pruebas de sustancias químicas (p. 15). París: Ensayo número 312: Leaching in Soil Columns.
54. Ollivier, P., Surdyk, N., Azaroual, M., Besnard, K., Casanova, J., Rampoux, N., 2013. Linking water quality changes to geochemical processes occurring in a reactive soil column during treated wastewater infiltration using a large-scale pilot experiment: Insights into Mn behavior. *Chemical Geology*, 356: 109-125.
55. OMS (Organización Mundial de la Salud), 2005. Nickel in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinkingwater Quality. WHO/SDE/WSH/05.08/55. Disponible en línea: <http://www.who.int/en/>.
56. Ortega Sandoval, A. D., Barbosa Brião, V., Cartana Fernandes, V. M., Hemkemeier, A., Friedrich, M. T., 2019. Stormwater management by microfiltration and ultrafiltration treatment. *Jour. Journal of Water Process Engineering*, 30 (May 2017). Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.07.018>.
57. Pla, C., Benavente, D., Valdes-Abellan, J., Jodar-Abellan, A., 2021a. Recovery of Polluted Urban Stormwater Containing Heavy Metals: Laboratory-Based Experiments with Arlita and Filtralite. *Water* 2021, 13, 780. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/w13060780>.
58. Pla, C., Benavente, D., Valdes-Abellan, J., Kovacova, Z., 2021b. Effectiveness of two lightweight aggregates for the removal of heavy metals from contaminated urban stormwater. *Journal of Contaminant Hydrology*. Volume 239, 103778. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2021.103778>.

59. Plummer, D. 2004. Colorimetría y Espectrofotometría. Introducción a la bioquímica práctica, 94-100.
60. Rahimi, M., Mahmoudi, J., 2020. Heavy metals removal from aqueous solution by modified natural zeolites using central composite design. *Period. Polytech. Chem. Eng.* 64 (1), 106–115.
61. Reddy, K.R., Xie, T., Dastgheibi, S., 2014. Removal of heavy metals from urban stormwater runoff using different filter materials. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2, 282–292.
62. Ricco, R., Konstas, K., Styles, M. J., Richardson, J. J., Babarao, R., Suzuki, K., Falcaro, P., 2015. Lead (II) uptake by aluminium based magnetic framework composites (MFCs) in water. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(39), 19822–19831. <https://doi.org/10.1039/c5ta04154f>.
63. Rodríguez-Pacheco, R. L., 2002. *Estudio experimental de flujo y transporte de cromo, níquel y manganeso en residuos de la zona minera de Moa (Cuba): Influencia del comportamiento hidromecánico*. PhD thesis. Universidad Politécnica de Cataluña. España, 476 pp.
64. Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C., Everett, D., Haynes, J., Pernicone, N., Ramsay, J., Sing, K., Unger, K., 1994. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 66, 1739–1758.
65. Samper, J. F., 1991. Flujo de agua y transporte de masa en el medio no saturado. Estado del arte. CIHS. Hidrogeología, estado actual y perspectiva. Eds. Angita, F., Aparicio, I., Candela, L. y Zurbano, M. F.
66. Samper, J. F., 1993. Transporte de solutos. La zona No saturada y la contaminación de las aguas subterráneas. Teoría, medición y modelos. Eds Candela, L. y Varela, M. pp. 69-82.
67. Sansalone, J., Kuang, X., Ying, G., Ranieri, V., 2012. Filtration and clogging of permeable pavement loaded by urban drainage. *Water Research*, 46(20), 6763–6774. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.018>.
68. Selim, H. M. and Amacher, C., 1997. Reactivity and transport of heavy metals in soils. Lewis Publishers. New York, 201 pp.
69. Sountharajah, D., Loganathan, P., Kandasamy, J., Vigneswaran, S., 2017. Removing heavy metals using permeable pavement system with a titanate nano-fibrous adsorbent column as a post treatment. *Chemosphere*, 168, 467–473.
70. Struck, S.D., Field, R., and Pitt, R., 2010. Green infrastructure for CSO control in Kansas City, Missouri. In *Proceedings of Conference on Low Impact Development 2010: Redefining Water in the City*. Reston, VA: American Society of Civil Engineers.
71. Sussams, L. W., Sheate, W. R., & Eales, R. P., 2015. Green infrastructure as a climate change adaptation policy intervention: Muddying the waters or clearing a path to a more secure future? *Journal of Environmental Management*, 147, 184–193. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.09.003>.
72. Teijón, G. Á., 2012. *Estudio del comportamiento del antiinflamatorio Naproxeno en material acuífero y en condiciones de saturación*. PhD thesis. Universitat Politècnica de Catalunya.
73. Teijón, G., Candela, L., Šimůnek, J., Tamoh, K. & Valdes Abellán, J., 2014. Fate and Transport of Naproxen in a Sandy Aquifer Material: Saturated Column Studies and Model Evaluation, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 23:7, 736-750.
74. Tindall, J. A., Kunkell, J. R., and Anderson, D. E., 1999. *Unsaturated zone hydrology for scientists and engineers*. Prentice Hall, New Jersey, 624 pp.

75. UNE-EN 13055-1/AC:2004, 2004. Áridos ligeros. Parte 1: Áridos ligeros para hormigón, mortero e inyectado.
76. Vadas, T. M., Smith, M., Luan, H., 2017. Leaching and retention of dissolved metals in particulate loaded pervious concrete columns. *Journal of Environmental Management*, 190, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.047>.
77. Valencia, A., Kilner, J., Chang, N.-B., Wanielista, M.P.J.W., 2018. Air, and Pollution. Chemophysical evaluation of green sorption media for copper removal in stormwater runoff for improving ecosystem and human health. *Water Air Soil Pollut.* 230 (1), 2.
78. Vera Peña, L. M., 1998. Microfiltración de agua residual depurada. Mejora del flujo de permeado por inyección de gas.
79. Vijayaraghavan, K., Badavane, A., 2017. Preparation of growth substrate to improve runoff quality from green roofs: physico-chemical characterization, sorption and plant-support experiments. *Urban Water J.* 14 (8), 804–810.
80. Villa, M. V., 2020. *Revisión bibliográfica sobre el empleo de materiales filtrantes para la eliminación de metales pesados en aguas de escorrentía urbana*. TFM. Universidad de Alicante. Disponible en: <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/109495>.
81. Walmsley, A., 1995. Greenways and the making of urban form. *Landscape and Urban Planning*, 33 (1), 81–127.
82. Wang, M., Zhang, D. Q., Su, J., Trzcinski, A.P., Dong, J.W., Tan, S.K., 2017. Future Scenarios Modeling of Urban Stormwater Management Response to Impacts of Climate Change and Urbanization. *Clean – Soil, Air, Water*, 45:1700111.
83. Wang, W. Z., Brusseau, M. L. and Artiola, J., 1998. No-equilibrium and sorption during transport of cadmium, nickel and strontium through subsurface soils. *Adsorption of metals by Geomedia*. Ed. Jenne, E. A., Academic Press. New York, 583 pp. 427-443.
84. Woods-Ballard, B., Wilson, S., Udale-Clarke, H., Illman, S., Scott, T., Ashley, R., Kellager, R, 2015. *The SuDS manual*; CIRIA: London, UK, p. 937.
85. Zamarripa, J. L., 2011. *Eliminación de cobre y níquel de aguas residuales mediante hidrogeles de hidroxipropil celulosa (HPC)/poliacrilamida (PAAM)*. TFM. Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, México.
86. Zgheib, S., Moilleron, R., Chebbo, G., 2012. Priority pollutants in urban stormwater: Part 1 – Case of separate storm sewers. *Water Research*, 46: 6683-6692.
87. Zhang, M., 2011. Adsorption study of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) from simulated acid mine drainage using dairy manure compost. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 361–368. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.017>.
88. Zhao, Y., Zhao, C., 2014. Lead and zinc removal with storage period in porous asphalt pavement. *Water SA*, 40(1), 65–72. Disponible en: <https://doi.org/10.4314/wsa.v40i1.8>.