



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

**TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE  
MATERIALES BASADOS EN GRAFITO PARA  
LA ACTIVACIÓN DE OZONO EN  
PROCESOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS  
RESIDUALES EMPLEANDO SISTEMAS  
MODELO**

AUTOR: ANTÓN LÓPEZ FRANCÉS

TUTOR: SERGIO NAVALÓN OLTRA

COTUTORA: CRISTINA VALLÉS GARCÍA

**Curso Académico: 2018-19**

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer a mi tutor, Sergio Navalón Oltra, toda la ayuda proporcionada y durante el transcurso del presente trabajo.

También me gustaría agradecer a mi tutora de laboratorio, Cristina Vallés García, y al resto de los presentes en el laboratorio, toda la ayuda, consejos y conocimientos transmitidos durante la realización de la parte experimental del trabajo.

Finalmente me gustaría agradecer a mi familia el apoyo obtenido y la confianza transmitida.

## **RESUMEN**

Actualmente, se ha demostrado que los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales urbanas no son eficientes para llevar a cabo la desinfección de algunos microorganismos resistentes y/o para la eliminación de contaminantes orgánicos tóxicos, recalcitrantes y/o poco biodegradables. En este sentido, los procesos de oxidación avanzada son la tecnología más adecuada para abordar este problema, mediante la generación de especies con un elevado poder oxidante como son los radicales hidroxilos e hidropéroxilos. En estos procesos la ozonización catalítica empleando óxidos metálicos es una alternativa económicamente viable para su implantación a escala industrial. Sin embargo, también presenta inconvenientes como la lixiviación de metales de transición del catalizador heterogéneo al medio de reacción pudiendo causar problemas de contaminación. Algunos estudios han descrito la posibilidad de llevar a cabo el proceso de ozonización catalítica empleando catalizadores libres de metales como el carbón activo. Más recientemente se ha descrito que materiales basados en grafeno presentan una elevada actividad catalítica para actuar como catalizadores heterogéneos de ozonización aunque presentan como principal inconveniente su reducida estabilidad bajo las condiciones de reacción.

En el presente trabajo fin de grado se ha estudiado la actividad catalítica de materiales basados en grafito como catalizadores heterogéneos libres de metales para el proceso de degradación de contaminantes modelo en agua mediante el proceso de ozonización catalítica. El catalizador más activo de los probados en este trabajo ha sido un grafito de elevada área superficial. Su actividad catalítica ha resultado ser superior respecto al uso de grafito de baja área superficial, carbón activo, óxido de grafeno reducido e incluso que la obtenida empleando óxidos metálicos comúnmente empleados en el proceso de ozonización catalítica. El catalizador de grafito de elevada área superficial actúa como un catalizador heterogéneo capaz de retener más del 50 % su actividad catalítica después de 5 usos. Cabe destacar que el catalizador parcialmente desactivado puede recuperar su actividad catalítica inicial mediante un simple tratamiento de pirólisis. El catalizador, además, puede emplearse para la degradación de contaminantes con estructura aromática como el ácido 4-hidroxibenzoico. Experimentos adicionales han demostrado que el catalizador transforma el ozono de modo selectivo en radicales hidropéroxilo. Los datos obtenidos experimentalmente han sido empleados para un diseño simplificado para llevar el proceso de ozonización catalítica heterogénea a escala piloto.

**Palabras clave:** ozonización catalítica, catálisis heterogénea, carbocatálisis, tratamiento de aguas residuales urbanas, materiales basados en grafito.

## **RESUM**

Actualment, s'ha demostrat que els processos convencionals de tractament d'aigües residuals urbanes no són eficients per dur a terme la desinfecció d'alguns microorganismes resistents i/o per a l'eliminació de contaminants orgànics tòxics, recalcitrants i/o poc biodegradables. En aquest sentit, els processos d'oxidació avançada són la tecnologia més adequada per abordar aquest problema, mitjançant la generació d'espècies amb un elevat poder oxidant com són els radicals hidroxils i hidroperoxils. En aquests processos l'ozonització catalítica emprant òxids metàl·lics és una alternativa econòmicament viable per a la seva implantació a escala industrial. No obstant això, també presenta inconvenients com la lixiviació de metalls de transició del catalitzador heterogeni al medi de reacció i pot causar problemes de contaminació. Alguns estudis han descrit la possibilitat de dur a terme el procés d'ozonització catalítica emprant catalitzadors lliures de metalls com el carbó actiu. Més recentment s'ha descrit que materials basats en grafé presenten una elevada activitat catalítica per actuar com a catalitzadors heterogenis d'ozonització tot i que presenten com a principal inconvenient la seva reduïda estabilitat sota les condicions de reacció.

En el present treball fi de grau s'ha estudiat l'activitat catalítica de materials basats en grafit com a catalitzadors heterogenis lliures de metalls per al procés de degradació de contaminants model en aigua mitjançant el procés d'ozonització catalítica. El catalitzador més actiu dels provats en aquest treball ha estat un grafit d'elevada àrea superficial. La seva activitat catalítica ha resultat ser superior respecte a l'ús de grafit de baixa àrea superficial, carbó actiu, òxid de grafé reduït i fins i tot que l'obtinguda emprant òxids metàl·lics comunament emprats en el procés d'ozonització catalítica. El catalitzador de grafit d'elevada àrea superficial actua com un catalitzador heterogeni capaç de retenir més del 50% la seva activitat catalítica després de 5 usos. Cal destacar que el catalitzador parcialment desactivat pot recuperar la seva activitat catalítica inicial mitjançant un simple tractament de piròlisi. El catalitzador, a més, pot emprar-se per la degradació de contaminants amb estructura aromàtica com el àcid 4-hidroxibenzoic. Experiments addicionals han demostrat que el catalitzador transforma l'ozó de manera selectiva en radicals hidroperoxil. Les dades obtingudes experimentalment han estat emprats per a un disseny simplificat per portar el procés d'ozonització catalítica heterogènia a escala pilot.

**Paraules clau:** ozonització catalítica, catàlisi heterogènia, carbocatàlisis, tractament d'aigües residuals urbanes, materials basats en grafit.

## **ABSTRACT**

Currently, it has been shown that conventional urban wastewater treatment processes are not efficient to carry out the disinfection of some resistant microorganisms and/or for the elimination of toxic, recalcitrant and/or poorly biodegradable organic pollutants. In this sense, advanced oxidation processes are the most appropriate technology to address this problem, through the generation of species with high oxidizing power such as hydroxyl and hydroperoxyl radicals. In these processes catalytic ozonation using metal oxides is an economically viable alternative for its implementation on an industrial scale. However, it also has drawbacks such as the leaching of transition metals from the heterogeneous catalyst into the reaction medium, which can cause contamination problems. Some studies have described the possibility of carrying out the process of catalytic ozonation using metal-free catalysts such as activated carbon. More recently it has been described that graphene-based materials have a high catalytic activity to act as heterogeneous ozonation catalysts although their reduced stability under the reaction conditions is the main drawback.

In the present end-of-degree project has been studied the catalytic activity of graphite-based materials based as metal-free catalysts for the degradation of model pollutants in water by catalytic ozonation. The most active catalyst tested in this work has been a high surface area graphite. Its catalytic activity has been superior respect to the use of a low surface area graphite, activated carbon, reduced graphene oxide and even that obtained using metal oxides commonly used in the catalytic ozonation process. The high surface area graphite acts as a heterogeneous catalyst able to retain more than 50% its catalytic activity after 5 uses. It should be noted that the partially deactivated catalyst can recover its initial catalytic activity by means of a simple pyrolysis treatment. The catalyst can also be used for the degradation of pollutants with an aromatic structure such as 4-hydroxybenzoic acid. Additional experiments have shown that the catalyst selectively transforms ozone into hydroperoxyl radicals. The obtained experimental data have been used for a simplified design of the heterogeneous catalytic ozonation at pilot scale.

**Keywords:** catalytic ozonation, heterogeneous catalysis, carbocatalysis, urban sewage treatment, graphite-based materials.

## ÍNDICE

### Documentos contenidos en el trabajo final de grado

- Memoria
- Presupuesto

### Índice de la memoria

<b>Capítulo 1: Objetivos, introducción, antecedentes, normativa, motivación y justificación .....</b>	<b>9</b>
1. Objetivos .....	10
1.1. Objetivo general .....	10
1.2. Objetivos particulares.....	10
2. Introducción .....	11
2.1. Importancia del agua .....	11
2.1.1 Evolución histórica .....	11
2.1.2 Ciclo integral del agua.....	13
2.1.3 El tratamiento convencional de aguas residuales .....	20
2.1.4 Alternativas al tratamiento convencional .....	21
2.1.4.1 Uso de ozono .....	21
2.2. Procesos de oxidación avanzada. ....	23
2.2.1 Generalidades de los procesos de oxidación .....	23
2.2.2 Ozonización catalítica homogénea .....	24
2.2.3 Ozonización catalítica heterogénea .....	27
2.2.4 Carbocatálisis .....	28
2.2.4.1 Definición .....	28
2.2.4.2 Carbocatálisis en química orgánica .....	28
2.2.4.3 Carbocatálisis en procesos de oxidación avanzada.....	29
3. Antecedentes .....	30
4. Normativa .....	31
5. Motivación .....	32
6. Justificación .....	32
<b>Capítulo 2: Procedimiento experimental.....</b>	<b>34</b>
1. Materiales.....	35
1.1. Modificación de materiales carbonosos .....	35
1.1.1 Funcionalización con ácido nítrico.....	35

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo	
1.1.2. Funcionalización por tratamientos térmicos.....	35
1.2. Técnicas de caracterización.....	35
2. Estudio de la actividad catalítica .....	36
2.1. Reacciones de ozonización catalítica .....	36
2.1.1 Ácido oxálico como contaminante modelo .....	36
2.1.2 Ácido 4-hidroxibenzoico como contaminante modelo.....	37
2.2. Toma de muestras.....	37
2.3. Reúso de los catalizadores.....	38
2.4. Técnicas de análisis para el seguimiento de la reacción .....	38
2.5. Limpieza del material de vidrio .....	39
2.6. Curvas de calibración.....	39
<b>Capítulo 3: Resultados y discusión .....</b>	<b>41</b>
1. Materiales carbonosos empleados como carbocatalizadores.....	42
2. Proceso de ozonización catalítica del ácido oxálico .....	42
2.1. Estudio de la actividad catalítica de catalizadores basados en grafito .....	43
2.2. Estudio de la actividad catalítica de óxidos metálicos y óxido de grafeno .....	44
2.3. Estudio de la estabilidad de un grafito de elevada área superficial en el proceso de ozonización catalítica .....	44
3. Proceso de ozonización catalítica del ácido 4-hidroxibenzoico .....	46
4. Estudio de los mecanismos de reacción.....	47
<b>Capítulo 4: Planta piloto .....</b>	<b>50</b>
<b>Capítulo 5: Conclusiones .....</b>	<b>52</b>
<b>Capítulo 6: Anejo 1.....</b>	<b>54</b>
1. Técnicas cromatográficas .....	55
1.1. Cromatografía de líquidos de alta eficacia en fase reversa .....	55
1.2. Cromatografía iónica.....	56
2. Análisis elemental por combustión CHSN .....	57
<b>Capítulo 7: Bibliografía .....</b>	<b>58</b>
<b>Índice del presupuesto</b>	
<b>Capítulo 1: Introducción.....</b>	<b>66</b>
<b>Capítulo 2: Presupuesto del proceso .....</b>	<b>68</b>
1. Mediciones y presupuesto.....	69
2. Resumen y coste total .....	75

<b>Capítulo 3: Presupuesto de la planta piloto .....</b>	<b>76</b>
1. Mediciones y presupuesto .....	77
2. Resumen y coste total .....	78

### Índice de figuras

Figura 1. Evolución de los tratamientos de aguas residuales .....	13
Figura 2. Formas alotrópicas del carbono del carbono y materiales carbonosos como el carbón activo derivados de la biomasa empleados como carbocatalizadores. ....	29
Figura 3. Materiales basados en grafeno .....	31
Figura 4. Analizador de análisis elemental por combustión CHNS .....	35
Figura 5. a) Matraz de fondo redondo de 500 ml. b) pH-metro empleado para medir el pH de la disolución. c) Baño de ultrasonidos. d) Montaje equipo de ozonización .....	36
Figura 6. a) Pipeta usada para la toma de muestras. b) Jeringuilla con filtro acoplado usada para filtrar las muestras. c) Vial de 20 ml en el que se introduce la muestra a analizar. d) Vial de 2 ml en el que se introduce la muestra a analizar .....	37
Figura 7. Equipo de filtro a vacío para recuperar el catalizador.....	38
Figura 8. a) Equipo de cromatografía de intercambio iónico de altas prestaciones. b) Equipo de cromatografía de líquidos de alta eficacia en fase reversa .....	39
Figura 9. a) Recta de calibrado del ácido oxálico. b) Recta de calibrado del ácido 4-hidroxibenzoico .....	39
Figura 10. Recta de calibrado del ozonizador para obtener la riqueza en ozono del aire ozonizado en una disolución de 250 ml .....	40
Figura 11. Degradación del ácido oxálico empleando catalizadores basados en grafito como catalizadores de ozonización .....	43
Figura 12. Degradación del ácido oxálico empleando un grafito de alta área superficial, óxidos metálicos y óxido de grafeno reducido como catalizadores de ozonización .....	44
Figura 13. a) Estudio de la reusabilidad del óxido de grafeno reducido como catalizador de ozonización para la degradación del ácido oxálico b) Estudio de la reusabilidad de un grafito de elevada área superficial como catalizador de ozonización para la degradación del ácido oxálico.....	45
Figura 14. Degradación del ácido oxálico en presencia de un grafito de elevada área superficial como catalizador, tras haberlo filtrado a conversión del 40 % y en presencia de	

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono <u>en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo un grafito de elevada área superficial regenerado por pirólisis tras cuatro usos como catalizador</u> .....	46
Figura 15. Degradación del ácido 4-hidroxibenzoico en presencia y en ausencia de un grafito de elevada área superficial como catalizador de ozonización .....	47
Figura 16. Degradación del ácido oxálico empleando un grafito de elevada área superficial funcionalizado o no empleando ácido nítrico.....	48
Figura 17. Degradación del ácido oxálico con un grafito de elevada área superficial en como catalizador de ozonización en presencia y en ausencia de dimetilsulfóxido .....	49
Figura 18. Esquema simplificado de las partes principales de un equipo de cromatografía de líquidos de alta eficacia.....	56

### **Índice de tablas**

Tabla 1. Usos del agua a nivel mundial.....	14
Tabla 2. Procesos usados en pretratamiento .....	14
Tabla 3. Procesos usados en tratamiento primario .....	15
Tabla 4. Procesos usados en tratamiento secundario.....	16
Tabla 5. Procesos usados en tratamiento terciario.....	18
Tabla 6. Parámetros aplicados en las Autorizaciones de Vertido a cauce (RD 509/1996) .	33
Tabla 7. Lista de materiales empleados como catalizadores de ozonización.....	42
Tabla 8. Mediciones y precios unitarios de capítulo 1 .....	69
Tabla 9. Mediciones y precios unitarios de capítulo 1 .....	71
Tabla 10. Mediciones y precios unitarios de capítulo 1 .....	73
Tabla 11. Mediciones y precios unitarios de capítulo 1 .....	73
Tabla 12. Resumen del presupuesto de cada capítulo y presupuesto total sin IVA .....	74
Tabla 13. Resumen y presupuesto total con IVA del proceso.....	75
Tabla 14. Mediciones y precios unitarios de los equipos .....	77
Tabla 15. Resumen del presupuesto de los equipos y presupuesto total sin IVA .....	78
Tabla 16. Resumen y presupuesto total con IVA de la planta piloto .....	78

# MEMORIA

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

---

## ÍNDICE DE LA MEMORIA

<b>Capítulo 1: Objetivos, introducción, antecedentes, normativa, motivación y justificación .....</b>	<b>9</b>
1. Objetivos .....	10
1.1. Objetivo general .....	10
1.2. Objetivos particulares.....	10
2. Introducción .....	11
2.1. Importancia del agua .....	11
2.1.1 Evolución histórica .....	11
2.1.2 Ciclo integral del agua.....	13
2.1.3 El tratamiento convencional de aguas residuales .....	20
2.1.4 Alternativas al tratamiento convencional .....	21
2.1.4.1 Uso de ozono .....	21
2.2. Procesos de oxidación avanzada. ....	23
2.2.1 Generalidades de los procesos de oxidación .....	23
2.2.2 Ozonización catalítica homogénea .....	24
2.2.3 Ozonización catalítica heterogénea .....	27
2.2.4 Carbocatálisis .....	28
2.2.4.1 Definición .....	28
2.2.4.2 Carbocatálisis en química orgánica .....	28
2.2.4.3 Carbocatálisis en procesos de oxidación avanzada.....	29
3. Antecedentes .....	30
4. Normativa .....	31
5. Motivación .....	32
6. Justificación .....	32
<b>Capítulo 2: Procedimiento experimental.....</b>	<b>34</b>
1. Materiales.....	35
1.1. Modificación de materiales carbonosos .....	35
1.1.1 Funcionalización con ácido nítrico.....	35
1.1.2. Funcionalización por tratamientos térmicos.....	35
1.2. Técnicas de caracterización.....	35
2. Estudio de la actividad catalítica .....	36
2.1. Reacciones de ozonización catalítica .....	36
2.1.1 Ácido oxálico como contaminante modelo .....	36

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo	
2.1.2 Ácido 4-hidroxibenzoico como contaminante modelo.....	37
2.2. Toma de muestras.....	37
2.3. Reúso de los catalizadores.....	38
2.4. Técnicas de análisis para el seguimiento de la reacción .....	38
2.5. Limpieza del material de vidrio .....	39
2.6. Curvas de calibración .....	39
<b>Capítulo 3: Resultados y discusión .....</b>	<b>41</b>
1. Materiales carbonosos empleados como carbocatalizadores.....	42
2. Proceso de ozonización catalítica del ácido oxálico .....	42
2.1. Estudio de la actividad catalítica de catalizadores basados en grafito .....	43
2.2. Estudio de la actividad catalítica de óxidos metálicos y óxido de grafeno .....	44
2.3. Estudio de la estabilidad de un grafito de elevada área superficial en el proceso de ozonización catalítica .....	44
3. Proceso de ozonización catalítica del ácido 4-hidroxibenzoico .....	46
4. Estudio de los mecanismos de reacción.....	47
<b>Capítulo 4: Planta piloto .....</b>	<b>50</b>
<b>Capítulo 5: Conclusiones .....</b>	<b>52</b>
<b>Capítulo 6: Anejo 1.....</b>	<b>54</b>
1. Técnicas cromatográficas .....	55
1.1. Cromatografía de líquidos de alta eficacia en fase reversa .....	55
1.2. Cromatografía iónica.....	56
2. Análisis elemental por combustión CHSN .....	57
<b>Capítulo 7: Bibliografía .....</b>	<b>58</b>

## **Capítulo 1: Objetivos, introducción, antecedentes, normativa, motivación y justificación**

## 1. Objetivos

### 1.1. Objetivo general

El objetivo de este trabajo fin de grado consiste en estudiar la actividad catalítica de materiales basados en grafito como catalizadores de ozonización para llevar a cabo la degradación de compuestos orgánicos como contaminantes modelo presentes en las aguas residuales urbanas e industriales.

### 1.2. Objetivos particulares

Entre los objetivos particulares de este trabajo se incluyen:

- Estudiar la influencia de la estructura de varios catalizadores basados en grafito en el proceso de ozonización catalítica del ácido oxálico como contaminante modelo.
- Comparar la actividad catalítica de materiales basados en grafito como catalizadores de ozonización catalítica del ácido oxálico con materiales basados en óxido de grafeno reducido y con óxidos metálicos.
- Estudiar la estabilidad de catalizadores basados en grafito y en óxido de grafeno reducido durante el proceso de ozonización catalítica del ácido oxálico.
- Estudiar la regeneración de materiales basados en grafito empleados como catalizadores en procesos de ozonización catalítica del ácido oxálico mediante procesos de pirólisis.
- Estudiar la heterogeneidad del proceso de oxidación catalítica del ácido oxálico empleando materiales basados en grafito.
- Estudiar el mecanismo de reacción del proceso de ozonización catalítica del ácido oxálico empleando materiales basados en grafito.
- Estudiar el proceso de ozonización catalítica del ácido 4-hidroxibenzoico empleando materiales basados en grafito.
- Diseñar de modo simplificado una planta piloto para llevar a cabo el proceso de ozonización catalítica de aguas residuales empleando catalizadores basados en grafito.

## 2. Introducción

### 2.1. Importancia del agua

#### 2.1.1 Evolución histórica

En las primeras comunidades humanas, los desechos que se producían se devolvían a la tierra y se descomponían en ciclos naturales. Apenas existía impacto ecológico porque se trataban de pequeñas comunidades de cazadores-recolectores nómadas, lo cual cambió cuando se produjeron los primeros asentamientos, adoptando un estilo de vida agrario, y aumentando así el impacto ecológico, pero sin llevar a cabo ningún tratamiento de aguas (Jones, 1967).

Los registros históricos han demostrado que el Imperio mesopotámico (3500-2500 a.C.) fue la primera civilización en desarrollar sistemas de saneamiento, como conectar viviendas a un sistema de drenaje para eliminar así los desechos (Jones, 1967).

En el valle del Indo (2600–1700 a.C.) aparecieron los primeros sistemas de saneamiento urbano del mundo (Wolfe, 1999). Las casas se conectaban a un sistema de drenaje que no permitía que las aguas residuales fluyeran a las alcantarillas directamente sin antes someterse a un tratamiento (Wolfe, 1999). Este consistía en pasar las aguas a través de tuberías de terracota cónicas a un pequeño sumidero, donde los sólidos se acumulaban y los líquidos se desbordaban en los canales de drenaje en la calle cuando el sumidero estaba lleno alrededor del 75% (Wolfe, 1999).

Si continuamos en el tiempo, los griegos (300 a.C. a 500 d.C.) fueron los precursores de los sistemas modernos de saneamiento (Angelakis, Koutsoyiannis y Tchobanoglous, 2005). Tenían letrinas públicas que drenaban las tuberías que transportaban las aguas residuales y las aguas pluviales a una cuenca de recolección fuera de la ciudad (Angelakis y otros, 2005). Desde allí eran transportadas hacia los campos agrícolas para el riego y como fertilizante.

En el imperio romano (27 a.C. – 476 d.C.), se perfeccionó la gestión de las aguas residuales y las invenciones de sistemas de tratamientos ya presentes en otras civilizaciones (Sori, 2001). Como se puede observar en los territorios de la antigua Pompeya y Herculano, donde los pozos de agua se usaron para administrar las aguas residuales, ya que contaban con suelos de capas de lava porosas capaces de absorber la lluvia, la orina y las heces (Sori, 2001). Con el fin del Imperio Romano se deterioraron estos sistemas de saneamiento y empezó una era de decadencia en los sistemas de saneamiento que duró más de mil años (476-1800) (Sorcinelli, 1998). Se abandonó la cultura del agua como fuente de salud y bienestar que había marcado tanto a la civilización romana como a muchas otras antes de esa fecha, lo que propició la propagación de enfermedades. Esto provocó que a finales del siglo XIX más del 77% de las comunas italianas no tuvieran alcantarillado (Sorcinelli, 1998).

## Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

Durante el siglo XX ocurrió una revolución en gestión de las aguas residuales, la ciencia ambiental y los puntos de vista de la sociedad hacia la contaminación. Un hecho histórico fue el Octavo Informe (1912) de la Comisión Real sobre Disposición de Aguas Residuales, en el que se introdujo el concepto de demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y estableció estándares a aplicar a aguas residuales (Lofrano y Brown, 2010). Streeter y Phelps (1925) e Imhoff y Mahr (1932) desarrollaron modelos de aireación/desaireación que permitieron a los científicos predecir las cargas de DBO permisibles en aguas residuales (Lofrano y Brown, 2010).

El tratamiento de residuos empezaba a ser requerido por los gobiernos. Sin embargo, la Primera Guerra Mundial provocó la interrupción de la construcción de las instalaciones de tratamientos de aguas residuales (Seeger, 1999). Más tarde la Segunda Guerra mundial también provocó el retraso en el desarrollo del tratamiento de aguas residuales hasta 1948 y daños en muchas plantas de aguas residuales (Seeger, 1999). Cabe destacar que al finalizar la guerra hubo un rápido progreso en el tratamiento de aguas residuales. Esto se puede observar en que los debates sobre la contaminación se centraron en los estándares de calidad de agua y clasificación del uso del arroyo, sirviendo ambos como precedentes para el desarrollo de una política de gestión de residuos.

Se ha comprobado así que con el desarrollo de las civilizaciones y ante la necesidad de realizar tratamientos de agua con mayores volúmenes, evolucionaron los sistemas de depuración de aguas como se ha podido comprobar en las diferentes civilizaciones anteriores. Al principio los sistemas de depuración solamente buscaban obtener un agua clara y limpia, sin ningún tipo de control en cuanto a parámetros químicos, lo que se conseguía de modo natural. Con el desarrollo y crecimiento de los núcleos de población, cada vez los volúmenes de agua residuales eran demasiado elevados para que el propio medio ambiente actuara, con lo que la capacidad de depuración natural se excedía. En este contexto se desarrollaron nuevos sistemas de depuración, como zanjas y fosas para eliminar los sólidos más pesados por sedimentación como tratamiento primario, y aparecieron sistemas de filtración como tratamiento secundario (Lofrano y Brown, 2010). Sin embargo estos sistemas no eran eficientes para tratar elevados volúmenes de agua, con lo que se desarrollaron nuevos tratamientos tanto primarios como secundarios que se pueden observar en la figura 1 (Lofrano y Brown, 2010).

En cuanto a los procesos de desinfección, durante el siglo XIX, debido a que los científicos pensaban que el olor era causante de enfermedades, se usaron químicos como el cloro como desinfectantes, lo que supuso una gran revolución en los sistemas de gestión de aguas (Aiello, Larson y Sedlak, 2008; Gayman, 2008). En 1880, los investigadores empezaron a comprender las bacterias patógenas y su asociación a enfermedades específicas (White, 1972). De este modo se usaron sustancias específicas para eliminar dichas bacterias, como el cloruro de calcio para tratar las heces de los pacientes con fiebre tifoidea (White,

## Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

1972). Pero no fue hasta en 1893 cuando se usó el cloro a escala industrial para la desinfección de aguas residuales, y en 1961 apareció el primer sistema de desinfección controlado con cloro residual (White, 1972). Por otra parte, otros métodos como el ozono y la desinfección ultravioleta aparecieron por primera vez en 1906 y a principios del siglo XXI, respectivamente (White, 1972).

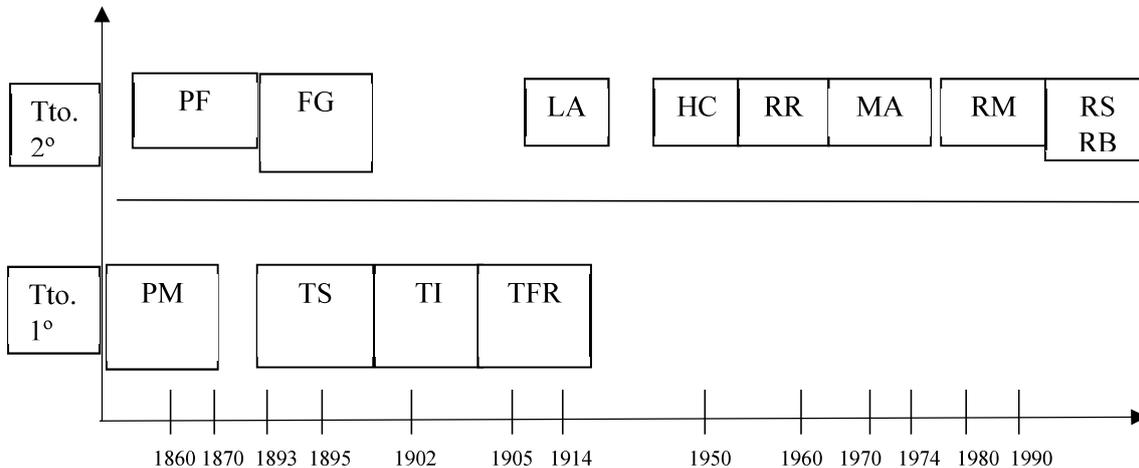


Figura 1. Evolución de los tratamientos de aguas residuales: PF - Procesos filtración; FG - Filtros de goteo; LA - Lodos activados; HC - humedales construidos; RR - Reactores biológicos rotativos; MA - Manta de lodos anaeróbicos de flujo ascendente; RM - Reactores biológicos de membrana; RS - Reactores por lotes de secuenciación; RB - Reactores de biopelícula de lecho móvil; PM – Pozos de Mouras; TS – Tanques sépticos; TI – Tanque de Imhoff; TFR – Tanque de flujo radial

### 2.1.2 Ciclo integral del agua

En el ciclo integral del agua, podemos encontrar las actividades que se dirigen tanto a la captación del agua para el posterior abastecimiento, como a la depuración de aguas residuales.

El agua es la necesidad fundamental de los seres humanos para sostener la vida. En primer lugar la adecuada potabilización del agua segura apoya la salud pública y asegura el crecimiento económico, mientras que el agua contaminada causa daños sociales y económicos a través de enfermedades relacionadas con el agua como el cólera, la disentería, la fiebre tifoidea, la hepatitis A, la poliomielitis e infecciones (Rossi y otros, 2012). Por lo tanto, aumenta los costos de tratamiento médico.

La importancia del agua para los seres humanos se puede observar en el uso del agua a nivel mundial en la tabla 1 (Mendoza, Montañés y Palomares, 1998). En los últimos años se ha tomado conciencia del grave problema que provoca tanto la escasez de agua como su contaminación. De este modo podemos encontrar las actividades del ciclo integral del agua a la depuración de aguas residuales, ya sea para su reutilización o para verterlas en un medio

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo receptor sin causar la contaminación del medio ambiente, por la necesidad de mantener una calidad adecuada de los recursos hídricos naturales.

Las actividades de depuración de las aguas residuales se llevan a cabo en una estación depuradora de aguas residuales (EDAR), y la procedencia de dichas aguas puede proceder del uso doméstico, industrial, infiltraciones incontroladas al alcantarillado y la procedente de la lluvia (Mendoza y otros, 1998).

Tabla 1. Usos del agua a nivel mundial

Necesidades	%
Agricultura	66
Industria	24
Urbano	8
Otros (recreativos, ganadería)	2

El tratamiento a los que se someterán dependerá fundamentalmente del grado de contaminación y de la calidad del agua depurada que se quiera conseguir.

Los tratamientos a los que se suele someter un agua residual se dividen en cuatro grupos: pretratamientos, tratamientos primarios, tratamientos secundarios y tratamientos terciarios.

En los pretratamientos se eliminan los sólidos de gran tamaño y otros más pequeños como las arenas, siendo su objetivo tanto la eliminación de contaminación como la de protección de los procesos que siguen. Los procesos que encontramos son:

Tabla 2. Procesos usados en pretratamiento

Procesos en pretratamiento	Explicación proceso
Desbaste mediante rejas y tamices	El objetivo es proteger la depuradora eliminando los objetos grandes haciendo pasar el agua a través de rejas y tamices. Según la distancia entre barrotes las rejas pueden ser de finos y de gruesos, y su limpieza puede ser manual o automática (Mendoza y otros, 1998). Los tamices son dispositivos con una reja constituida de barrotes horizontales y estos pueden ser estáticos y rotativos (Mendoza y otros, 1998).

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

Desarenado	El objetivo es extraer del agua bruta la grava, arena y partículas minerales más o menos finas. Un desarenador básico consiste en un ensanchamiento del canal, de forma que así disminuye la velocidad del agua permitiendo la sedimentación de la arena (Mendoza y otros, 1998). Las arenas extraídas no se podrán reutilizar, pues siempre contienen algo de materia orgánica. Una forma de obtener arena libre de materia orgánica es mediante el uso de desarenadores aireados (Mendoza y otros, 1998).
Desaceitado y desengrasado	Consiste en eliminar el aceite porque impide que el aire pase a través del agua, dificultando su oxigenación. Este proceso se basa en la menor densidad de los aceites y grasas respecto del agua, con lo que tienden a subir a la superficie mediante flotación natural. La recogida se realizará en la superficie y la evacuación mediante vertido o rascado (Mendoza y otros, 1998).

Tras los pretratamientos, se pasa a los tratamientos primarios, en los que se busca la separación por medios físicos de los sólidos en suspensión no retenidos en los pretratamientos, incluyendo los procesos en los que se usan productos químicos o coagulantes que rompen el estado coloidal de las partículas y forman flóculos de gran tamaño, decantando así más rápido. Estos procesos son:

Tabla 3. Procesos usados en tratamiento primario

Procesos en tratamiento primario	Explicación proceso
Decantación	Consiste en un depósito en el que se depositan los fangos en el fondo cuando la velocidad ascensional del agua es inferior a la velocidad de caída de las partículas (Mendoza y otros, 1998). Los decantadores pueden ser estáticos o dinámicos (Mendoza y otros, 1998).
Coagulación-floculación	Se aplica para desestabilizar las suspensiones coloidales y que las partículas puedan aglomerarse. La coagulación consiste en desestabilizar las partículas coloidales mediante la neutralización de sus cargas eléctricas gracias a un coagulante (Mendoza y otros, 1998). Mientras que la floculación consiste en la

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

	agrupación de las partículas descargadas, formando flóculos, los cuales se podrán separar posteriormente por filtración, decantación o flotación (Mendoza y otros, 1998).
Flotación	Pretende eliminar sólidos en suspensión con una densidad próxima a la del agua, así como aceites y grasas. La flotación puede ser natural o provocada aplicando burbujas de aire o gas sobre las partículas a eliminar (Mendoza y otros, 1998).
Balsas de homogeneización-neutralización	En estas balsas se uniformizan las propiedades del agua, para tratarla posteriormente en el secundario y si es necesario se puede llevar a cabo la neutralización del agua. Los compuestos más usados para la neutralización son la sosa cáustica, la caliza, el ácido sulfúrico y el CO <sub>2</sub> (Mendoza y otros, 1998).
Tanques Imhoff	Es un depósito en el que en el compartimiento superior tiene lugar la sedimentación, mientras que en el inferior la digestión (Mendoza y otros, 1998).
Fosas sépticas	Consiste en dos o más cámaras en serie donde la primera se usa para la sedimentación, digestión del fango y su almacenamiento, mientras que la segunda proporciona una sedimentación y capacidad de almacenamiento de fango adicional (Mendoza y otros, 1998).

En los tratamientos secundarios el objetivo es eliminar la materia orgánica mediante tratamientos de tipo biológico a través de los microorganismos, usando la energía procedente de la oxidación de la materia orgánica para llevar a cabo los procesos de síntesis de material celular. Se produce así la eliminación de DBO. Estos procesos se pueden clasificar en función de si usan oxígeno o no, siendo necesario usar procesos aerobios si se quiere obtener una calidad de agua depurada apropiada para verter a cauce. Algunos de los tratamientos secundarios son:

Tabla 4. Procesos usados en tratamiento secundario

Procesos en tratamiento secundario	Explicación proceso
Fangos activados	Consiste en desarrollar un cultivo bacteriano disperso en flóculos en un depósito, agitado y aireado para proporcionar oxígeno a las

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

	<p>bacterias aerobias, en el que se alimentan con el agua a depurar (Mendoza y otros, 1998). Tras un tiempo de contacto, el licor de mezcla se lleva a un clarificador para separar el agua depurada de los fangos. Parte de los fangos separados son recirculados para mantener una concentración adecuada de bacterias en el depósito de aireación, mientras que el resto se extraen y se llevan al tratamiento de fangos (Mendoza y otros, 1998).</p>
Lechos bacterianos	<p>En ellos el agua a tratar se hace pasar en forma de lluvia sobre un material de relleno de gran superficie específica que sirve de soporte a los microorganismos, los cuales forman una película sobre él (Mendoza y otros, 1998). La aireación del lecho se efectúa de forma natural para mantener los microorganismos en un medio aerobio, y la principal diferencia respecto de las instalaciones de fangos activados es que los fangos no se recirculan (Mendoza y otros, 1998).</p>
Biodiscos	<p>El proceso consiste en hacer pasar el agua horizontalmente a través de un tanque en el que se tiene una serie de discos de gran diámetro montados sobre unos ejes, lo suficientemente separados para que crezca la biomasa sobre su superficie (Mendoza y otros, 1998). Estos discos están parcialmente sumergidos en el agua y al girar sobre los ejes se ponen en contacto con el aire, tomando el oxígeno necesario para la fermentación aerobia, y el agua, la película biológica absorbe la materia orgánica que crece sobre los discos (Mendoza y otros, 1998).</p>
Lagunaje	<p>Se puede clasificar en natural y aireado. En las lagunas naturales la eliminación de la materia orgánica se produce mediante fenómenos de autodepuración, sin ayuda de equipos mecánicos, mientras que las lagunas aireadas incorporan sistemas de aireación forzada y se usan para evitar problemas de olores, ajustar la incorporación de O<sub>2</sub> y para mejorar la agitación (Mendoza y otros, 1998).</p>
Filtros verdes	<p>Consiste en un terreno cubierto de cultivos agrícolas o de plantaciones forestales que se riega periódicamente con aguas residuales procedentes de un núcleo urbano para así depurar dichas aguas mediante la acción conjunta del suelo, los microorganismos y las plantas, ya que los sólidos en suspensión</p>

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

	son retenidos por el suelo y la materia orgánica es mineralizada mediante una oxidación bioquímica bacteriana (Mendoza y otros, 1998).
Lechos de turba	Constan de tres capas: turba, arena y grava, y el funcionamiento se basa en que la turba presenta propiedades absorbentes y de formación de complejos con respecto a las sustancias disueltas coloidales, produciéndose al mismo tiempo en el lecho una retención mecánica de las materias en suspensión y una depuración biológica (Mendoza y otros, 1998).

En los tratamientos terciarios el principal objetivo es eliminar contaminantes específicos de un agua residual. Como es muy caro solo se aplica cuando el agua se ha de reutilizar o cuando hay que eliminar un contaminante peligroso. Entre los tratamientos terciarios destacamos:

Tabla 5. Procesos usados en tratamiento terciario

Procesos en tratamiento terciario	Explicación proceso
Tratamientos para la eliminación de nutrientes	Para eliminar en primer lugar el nitrógeno se implantan reactores que se mantienen en ausencia de $O_2$ , existiendo en esas condiciones algunos tipos de bacterias que reducen los $NO_3^-$ a $N_2$ para obtener la energía suficiente para su metabolismo cuando les falta oxígeno molecular (Mendoza y otros, 1998). La nitrificación se realiza previamente en un reactor aerobio. En cuanto al fósforo, se puede eliminar por vía química mediante precipitación, o biológicamente anteponiendo un reactor anaerobio al aerobio convencional de fangos activos (Mendoza y otros, 1998).
Adsorción	Los materiales adsorbentes tienen la propiedad de fijar en su superficie moléculas orgánicas extraídas de la fase líquida en la que se encontraban (Mendoza y otros, 1998). Los adsorbentes más importantes son: gel de sílice, alúmina, resinas orgánicas y carbón activo. El carbón activo es el más usado, y se aplica para

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

	eliminar detergentes, colorantes, disolventes clorados, derivados aromáticos, fenoles, sabores y olores (Mendoza y otros, 1998).
Intercambio iónico	Consiste en la sustitución de uno o varios iones presentes en el agua a tratar por otros que forman parte de una fase sólida finamente dividida. Existe dos tipos de intercambiadores: intercambiadores de cationes, que contienen en su molécula radicales de función ácida, que intercambiarán por cationes minerales u orgánicos, e intercambiadores de aniones, que en su molécula tienen radicales de función básica, que intercambiarán por aniones minerales u orgánicos (Mendoza y otros, 1998).
Separación por membranas	Permiten eliminar la materia disuelta presente en el agua a tratar. Se pueden clasificar según la fuerza impulsora de separación en los que la separación se realiza por la diferencia de presión entre ambos lados de la membrana (microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa) y los que la fuerza impulsora es la diferencia de potencial entre los dos electrodos (electrodialisis) (Mendoza y otros, 1998).

Cabe destacar que existen otros tratamientos aparte de los anteriores descritos, estos son los tratamientos de desinfección para la eliminación de los organismos patógenos de un agua, y se usan tanto en plantas potabilizadoras como en depuradoras. En las plantas potabilizadoras se usan para eliminar los microorganismos presentes en el agua para evitar el riesgo de enfermedades al consumirla, y en las plantas depuradoras para mejorar la calidad del agua tras el tratamiento secundario con vistas a su reutilización, o en el pretratamiento de aguas tanto para la eliminación de metales como de materia orgánica. La desinfección se puede llevar a cabo a través de la filtración, mediante la ultrafiltración y la microfiltración, y por otra parte mediante la destrucción de gérmenes, a través de medios físicos y químicos.

Sin embargo, aunque en el proceso convencional se usa principalmente el cloro, esto se debe a que el cloro es un oxidante capaz de destruir las materias orgánicas, al destruir ciertos enzimas específicos que provocan la inactivación de las bacterias. Los factores que influyen en los procesos de desinfección son el pH, la temperatura, el tiempo de contacto, la naturaleza del desinfectante, su concentración, y los tipos y concentración de organismos.

### 2.1.3 El tratamiento convencional de aguas residuales

La introducción del cloro como método de desinfección en la depuración de aguas fue uno de los principales hitos de salud pública del siglo XX. Actualmente, no obstante, se sabe que el cloro no es capaz de desinfectar de forma eficiente todos los microorganismos, ya que existen muchos de ellos que son resistentes al cloro como pueden ser los protozoos *Cryptosporidium Parvum* o *Giardia Lamblia* (Mendoza y otros, 1998). Se conoce también que el cloro empleado en el proceso convencional de tratamiento de aguas residuales urbanas no elimina de modo eficiente algunos contaminantes emergentes, como pueden ser diferentes los compuestos farmacéuticos, de este modo salen con el efluente, creando así un impacto en el medio ambiente (Mendoza y otros, 1998). Otro inconveniente que existe es que el cloro que se añade como desinfectante, no solo desinfecta, sino que también reacciona con la materia orgánica presente en el agua (Mendoza y otros, 1998). Debido a esto, se generan compuestos organoclorados, estando algunos de ellos regulados por su peligrosidad para la salud humana y el medio ambiente, como son los trihalometanos.

Además, estos tratamientos descritos a los que se suele someter un agua residual (pretratamientos, tratamientos primarios, tratamientos secundarios y tratamientos terciarios) están disponibles para degradar los contaminantes orgánicos presentes en el efluente. Sin embargo, el número de industrias químicas y similares ha aumentado en los últimos años, y ha llevado a un incremento en la generación de efluentes que contienen compuestos orgánicos refractarios, tóxicos, carcinógenos y mutagénicos (Gupta y Saleh, 2013; Gupta, Jain, Nayak, Agarwal y Srivastava, 2011). Esto se debe a que estas industrias procesan diversos tipos de compuestos orgánicos como materias primas o productos intermedios para obtener los productos deseados, como pueden ser colorantes, detergentes, productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal, pesticidas, ácidos carboxílicos y compuestos aromáticos, y usan el agua normalmente como solvente (Gupta y Saleh, 2013; Gupta y otros, 2011). De este modo, los compuestos orgánicos se encuentran en el efluente debido a su baja eficiencia de conversión, destruyendo así la naturaleza y perturbando el ecosistema acuático. Además, cabe destacar que la exposición humana a estos contaminantes orgánicos es peligrosa, pudiendo causar daños al sistema nervioso central, sistema sanguíneo, órganos primarios, o incluso los compuestos farmacéuticos pueden interferir en los sistemas endocrinos y causar defectos de nacimiento y otros problemas de desarrollo (Huang, Cui, Zhang, Li y Pan, 2015; Medellín-Castillo y otros, 2013).

Por lo tanto, las corrientes de desechos industriales deben tratarse para reducir las concentraciones de contaminantes a los límites aceptables, establecidos por las autoridades reguladoras, antes de descargarlas al medio ambiente, usando la mayoría de las veces los tratamientos convencionales descritos anteriormente como acoplamiento para mejorar la degradación de los contaminantes orgánicos. Esto se debe a que presentan limitaciones, como una menor eficiencia de degradación, mayor consumo de energía, no válidos para un

## Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

alto nivel de toxicidad, y elevado coste por la necesidad de espacio y tiempo de degradación alto. Estas limitaciones han obligado a la comunidad científica a investigar en nuevos procedimientos más avanzados para así poder degradar completamente los compuestos orgánicos tóxicos, refractarios y/o no biodegradables.

### 2.1.4 Alternativas al tratamiento convencional

Las alternativas que existen en el proceso de desinfección con cloro consisten en los métodos de filtración, mediante la ultrafiltración y la microfiltración, y los métodos de destrucción de gérmenes, a través de medios físicos (altas temperaturas y radiación ultravioleta) y químicos (usando agentes oxidantes como el dióxido de cloro, el permanganato de potasio, el peróxido de hidrógeno y el ozono) (Mendoza y otros, 1998).

En los métodos físicos, al aplicar altas temperaturas a un agua residual durante un cierto tiempo se producirá la eliminación de patógenos. Sin embargo, la destrucción térmica de productos químicos a altas temperaturas, aunque sea efectiva, no suele ser en general económicamente viable (Kasprzyk-Hordern, Ziólek y Nawrocki, 2003).

En la radiación ultravioleta, esta es producida mediante una lámpara de cuarzo, y se inicia una reacción que lleva a la destrucción del protoplasma celular de los microorganismos, impidiendo su posterior reproducción o provocando la muerte (Mendoza y otros, 1998).

En cuanto a los medios químicos, el método alternativo más usado es la ozonización, que consiste en la acción desinfectante que tiene lugar por la descomposición del ozono, ya que este presenta un elevado potencial de reducción, por eso es un oxidante fuerte capaz de destruir patógenos (Mendoza y otros, 1998). Cabe destacar que es un gas que presenta una elevada inestabilidad en agua, especialmente a valores de pH básicos como los que se encuentran en las aguas residuales urbanas (Mendoza y otros, 1998).

#### 2.1.4.1 Uso de ozono

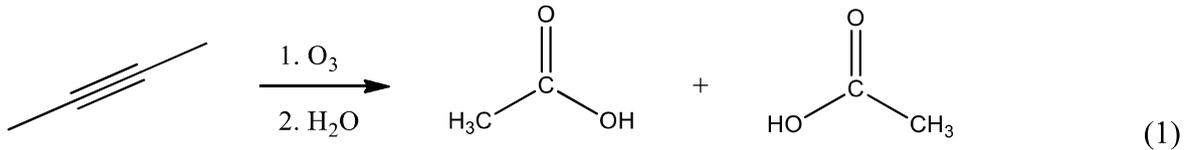
El proceso de ozonización permite degradar compuestos orgánicos tóxicos, aumentando así la biodegradabilidad del efluente, ya que el ozono es un oxidante eficaz (Kasprzyk-Hordern y otros, 2003). Puede atacar mediante dos mecanismos a los compuestos orgánicos: ozonización directa a través de moléculas de ozono y ozonización indirecta de radicales libres que involucra radicales hidroxilo altamente oxidativos.

En el mecanismo de ozonización directa, las moléculas de ozono reaccionan a través de diferentes mecanismos con la materia orgánica y forman intermedios como ácidos carboxílicos, aldehídos y cetonas, que son resistentes al ataque del ozono, con lo que se

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

acumulan en la solución y no se consigue una alta eficiencia de degradación (Von Gunten, 2003). Algunas de estas reacciones son los mecanismos de las reacciones de dobles y triples enlaces, y los mecanismos de las reacciones de cicloadición dipolar.

Los alquinos reaccionan con el ozono y forman ácidos carboxílicos (Gutsche y Pasto, 1979). Esta reacción consiste en la ruptura del triple enlace, y se transforma cada carbono del alquino en el grupo carboxílico (Gutsche y Pasto, 1979).



En cuanto a los alquenos, reaccionan con ozono y forman aldehídos, cetonas o mezclas de ambos, tras una etapa de reducción (Gutsche y Pasto, 1979).

Para mejorar el sistema de tratamiento de aguas residuales mediante ozono se puede favorecer un mecanismo de ozonización indirecta dando lugar a la formación de radicales como el radical hidroxilo o hidropoxilo. Estos radicales tienen un elevado potencial de reducción y por tanto una elevada capacidad oxidante capaz de degradar a una gran variedad de contaminantes orgánicos (Ghughe y Saroha, 2018). En estos procesos se obtiene un mayor rendimiento de desinfección, eliminación de emergentes o minimización a la hora de subproductos formados que en los métodos de tratamientos de efluentes convencionales (Ghughe y Saroha, 2018).

El mecanismo de ozonización indirecta implica la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para poder afectar al tratamiento del agua. Esto se debe a que dicho radical hidroxilo es uno de los radicales libres más reactivos y uno de los oxidantes más fuertes (Huang, Dong y Tang, 1993):



Los radicales hidroxilos reaccionan con las moléculas orgánicas normalmente con una velocidad del orden de  $10^6$ - $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , y se puede expresar con la siguiente fórmula (Andreozzi, Caprio, Insola y Marotta, 1999):

$$\frac{-d[M]}{dt} = k_{OH}[M][HO^\bullet]$$

A pesar de que los procesos de ozonización se han usado también como desinfectantes alternativos a los procesos de cloración por el mayor poder de oxidación, existen todavía algunos microorganismos resistentes.

Una de las tecnologías de mayor fácil integración para superar estos problemas, son los denominados procesos de oxidación avanzada.

## 2.2. Procesos de oxidación avanzada.

### 2.2.1 Generalidades de los procesos de oxidación

Los procesos de oxidación avanzada se clasifican según el oxidante y/o la fuente de energía usada a la hora de generar dichos radicales hidroxilos en los siguientes:

El proceso de Fenton usa energía química, donde el reactivo, que consiste en peróxido de hidrógeno y sales de Fe (II) en agua, genera radicales hidroxilo para mejorar la degradación de los contaminantes orgánicos en el efluente (Karthikeyan, Gupta, Boopathy, Titus y Sekaran, 2012). El pH influye a la hora de lograr la máxima eficiencia en dicha degradación. Si al proceso de Fenton se le añade la irradiación en forma de luz solar u otra luz artificial, se mejora la generación de radicales hidroxilo. Este proceso se llama foto-Fenton. Los procesos basados en Fenton, presentan limitaciones como la sensibilidad al pH, la dificultad para recuperar iones de hierro, la generación de lodos y la formación de compuestos tóxicos adicionales (Gogate y Pandit, 2004).

El proceso de oxidación fotocatalítica se basa en el principio de excitación de materiales semiconductores, como son los óxidos de titanio, hierro, zinc, manganeso y tungsteno, y los sulfuros de cadmio y zinc cuando se exponen a la luz UV (Gupta y otros, 2011). Estas reacciones fotocatalíticas tienen como ventajas que reaccionan a temperatura y presión ambiente, y no necesitan aditivos para conseguir la mineralización de muchos componentes orgánicos (Gogate y Pandit, 2004). Sin embargo, en cuanto a las desventajas se encuentra que es una reacción lenta y costosa, ya que los catalizadores irradian de forma no uniforme, con lo que se pierde energía (Gogate y Pandit, 2004).

El proceso de oxidación de aire húmedo consiste en la oxidación de compuesto orgánicos a elevadas temperaturas (125-320 °C) y presiones (0.5-20MPa), usando oxígeno o aire como oxidante (Kim, y Ihm, 2011). Si se usan catalizadores, pasa a llamarse proceso de oxidación catalítica de aire húmedo, y permite la descomposición de compuestos orgánicos en condiciones más bajas de temperatura y presión que las del proceso de oxidación de aire húmedo, con lo que se reduce tanto el tiempo como el coste de operación (Kim y Ihm, 2011). Sin embargo, existirán limitaciones debidas a la rápida desactivación del catalizador debida a la intoxicación, deposición del coque y la lixiviación del metal (Kim y Ihm, 2011).

La electrocoagulación permite eliminar metales pesados y compuestos tóxicos de los efluentes industriales. Consiste en una técnica rentable y fácil de operar porque no requiere adición química y reduce la posibilidad de que se formen contaminantes secundarios, pero requiere una conductividad mínima de la solución, limitando su uso para efluentes con sólidos poco disueltos (Khandegar y Saroha, 2012).

## Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

De entre todos estos procesos, los que mejores características tienen para garantizar una calidad de agua y que permitan superar estas características mencionadas anteriormente son los procesos de oxidación avanzada basados en ozono.

Mediante el mecanismo de ozonización indirecta como bien se ha comentado anteriormente, el ozono se transforma en radicales hidroxilo o hidroperoxilo que tienen mayor capacidad de degradación de los compuestos orgánicos que las moléculas de ozono. Estos radicales no son selectivos y son capaces de degradar e incluso mineralizar a muchos compuestos orgánicos (Ghughe y Saroha, 2018). Sin embargo, a pesar de las diferentes ventajas, presenta también una importante desventaja, ya que el ozono tiene un período de vida corto, con lo que requiere su generación continua y aumenta el consumo de energía y consecuentemente el coste del proceso (Tang y otros, 2016). De este modo se ha intentado optimizar dicho proceso de generación de ozono combinándolo con catalizadores, obteniendo así la ozonización catalítica, que se trata de un proceso de tratamiento eficiente para eliminar cualquier tipo de materia orgánica del efluente (Wang, Lou, Xu, Song y Liu, 2016).

La ozonización catalítica permite la descomposición del ozono en la superficie de su catalizador para producir radicales hidroxilo o hidroperoxilo, facilitando la adsorción y reacción de compuestos orgánicos en dicha superficie, con lo que aumenta su degradación (Legube y Leitner, 1999). Cabe destacar que estos radicales pueden degradar muchos de los contaminantes orgánicos e intermedios de reacción formados durante el tratamiento, produciendo productos finales no peligrosos como el dióxido de carbono y el agua (Ghughe y Saroha, 2018). De este modo, se considera que la ozonización catalítica es un tratamiento más eficaz que la ozonización no catalítica a la hora de degradar los contaminantes orgánicos presentes en el efluente.

La ozonización catalítica se clasificará en homogénea y heterogénea según los catalizadores usados en el proceso. La ozonización catalítica homogénea utiliza los iones de metales de transición para descomponer el ozono, mientras que en la ozonización catalítica heterogénea, los catalizadores sólidos se emplean para la descomposición del ozono (Ghughe y Saroha, 2018).

### 2.2.2 Ozonización catalítica homogénea

En la ozonización catalítica homogénea, se han realizado diferentes estudios con varios catalizadores que son metales de transición, ya que su naturaleza determina la velocidad de transición, su selectividad y el consumo de ozono. Algunos metales de transición estudiados son el Fe(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II), Ag(I), Cr(III), Zn(II).

En el estudio de los metales de transición Fe(II), Mn(II), Ni(II) y Co(II), se observó que en la desinfección de las aguas residuales aumentó la eliminación del carbono orgánico total (TOC), comparado con la ozonización sola (Legube y Leitner, 1999).

## Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

También se ha examinado la actividad catalítica de Mn(II), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ag(I), Cu(II), Zn(II), Co(II) y sulfato de Cd(II) para el proceso de ozonización de sustancias húmicas en agua. En este caso, se comprobó que el ozono es capaz de reaccionar con sustancias húmicas obteniendo subproductos oxigenados de bajo peso molecular fácilmente biodegradables, polares e hidrófilos que sus precursores, sin embargo no es capaz de eliminar la materia orgánica de manera significativa (Gracia, Aragües, Cortés y Ovelleiro 1995; R. Gracia Aragües y Ovelleiro, 1996). Esto se observa en el tratamiento de aguas, donde el nivel de oxidación completa a dióxido de carbono y agua, es muy bajo para ser un proceso eficiente. También cabe destacar que usando altas concentraciones de ozono (4.5 g O<sub>3</sub> / 1 g TOC) la ozonización reduce hasta un 33% el carbono orgánico total (TOC) en el agua (Gracia y otros, 1995; Gracia y otros, 1996). Para intentar mejorar la eliminación de sustancias húmicas del agua, se estudió el comportamiento de la ozonización catalítica con iones de transición. Obteniendo los mejores resultados para el Mn(II) (62% TOC) y Ag(I) (61% TOC), mientras que en presencia de otros metales de transición, como Fe(II), Cd(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Co(II), Cr(II), esta reducción fue menos efectiva para este contaminante (Gracia y otros, 1995; Gracia y otros, 1996). Se puede concluir de esta manera que aplicando la ozonización catalítica homogénea, se disminuye el consumo de ozono respecto la ozonización no catalítica, obteniendo un aumento de la eliminación de sustancias húmicas.

Seguidamente se procederá a describir los mecanismos de la ozonización catalítica homogénea. Se considera que existen dos mecanismos principales que la intentan describir. Por una parte, el primer mecanismo consiste en la descomposición del ozono con ayuda de especies metálicas activas, seguida de la generación de radicales libres, mientras que el segundo mecanismo se basa en la formación de complejos entre moléculas orgánicas y el catalizador, seguida de una reacción de oxidación final en la que se oxida el complejo. La eficiencia y el mecanismo de ozonización catalítica homogénea se ven influenciados por el pH de la solución, la concentración de los reactivos, y otros factores.

El primer mecanismo está basado en la reacción de descomposición del ozono, en que se generan radicales hidroxilo y/o superóxido/hidroperóxido. Los iones que están presentes en la solución son los que inician la descomposición del ozono, generando el radical O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Este radical transfiere un electrón al O<sub>3</sub> formando el O<sub>3</sub><sup>•-</sup>, para finalmente formar el radical hidroxilo HO<sup>•</sup> (Gracia y otros, 1995).

Este mecanismo se puede explicar a través del Fe(II), ya que se ha estudiado en los sistemas Fe<sup>2+</sup> / O<sub>3</sub>, Fe<sup>2+</sup> / UV y Fe<sup>2+</sup> / O<sub>3</sub> / UV (Piera, Calpe, Brillas Domènech y Peral; 2000). Todos ellos se basan en las reacciones de Fenton o foto-Fenton y en la posterior generación de radicales hidroxilo, y cada uno de ellos se expresa en las siguientes ecuaciones:

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

En sistema  $\text{Fe}^{2+} / \text{O}_3$ , reacciona directamente el  $\text{Fe}^{2+}$  con el ozono, dando como resultado radicales  $\text{HO}^\bullet$ :



Cabe destacar que el  $\text{FeO}^{2+}$  también puede oxidar el  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ :



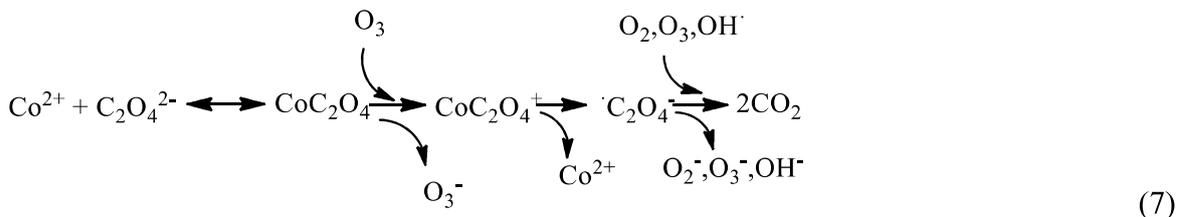
Cuando se irradia con luz UV el ion metálico Fe (II), también aparecen como productos radicales  $\text{HO}^\bullet$ :



Finalmente, en el último sistema estudiado,  $\text{Fe}^{2+} / \text{O}_3 / \text{UV}$ , su gran eficiencia se basa en la generación mejorada de radicales hidroxilo:



Como bien se ha explicado en el segundo mecanismo expuesto anteriormente, el catalizador homogéneo es capaz de formar complejos con moléculas orgánicas. Esto se ha observado en el estudio del proceso de ozonización de ácido oxálico en presencia de  $\text{Co(II)/O}_3$  a pH 6. En primer lugar, en la reacción se forma el complejo  $\text{Co(II)-oxalato}$ , que se oxida formando el  $\text{Co(III)-oxalato}$  (Pines y Reckhow, 2002). Se produce una donación parcial de densidad de electrones del ion oxalato a  $\text{Co(II)}$ , lo que puede aumentar la reactividad del  $\text{Co(II)-oxalato}$  en comparación con el  $\text{Co(II)}$  libre (Pines y Reckhow, 2002). Posteriormente, se produce la descomposición del  $\text{Co(III)}$ , formando un radical oxalato, y  $\text{Co(II)}$  (Pines y Reckhow, 2002).



En este proceso la reacción de oxidación no depende de la formación de radicales hidroxilo. Esto se puede comprobar a la alta velocidad de reacción obtenida, que aumentó con la disminución del pH, y que en presencia de un eliminador de radicales, como el terc-

## Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

butanol, no varía dicha velocidad de reacción (Pines y Reckhow, 2002). Se podría así afirmar que los radicales hidroxilos no son los responsables de la mineralización del oxalato en este proceso.

Aunque se ha demostrado que con el uso de metales de transición en la ozonización catalítica homogénea aumenta la eficiencia de eliminación de las sustancias húmicas presentes en las aguas residuales, este uso de iones de metales de transición está restringido porque son perjudiciales para el medio ambiente, se requeriría un tratamiento posterior para separar los efluentes tratados y dicha separación es muy complicada por su baja concentración en el agua. De este modo, se intenta evitar este problema usando catalizadores sólidos, que son más fáciles de separar y pueden mantener la actividad catalítica durante más tiempo. Esta técnica se conoce como ozonización catalítica heterogénea.

### 2.2.3 Ozonización catalítica heterogénea

La catálisis heterogénea permite una fácil separación del catalizador del medio de reacción e incluso trabajar en flujo continuo por ejemplo en reactores de lecho fijo. Además, los catalizadores sólidos actúan como adsorbentes de los contaminantes en su superficie donde se encuentran los centros activos capaces de transformar al ozono en especies reactivas de oxígeno (Kasprzyk-Hordern, Ziółek y Nawrocki, 2003). Los principales tipos de catalizadores heterogéneos incluyen el uso de óxidos metálicos.

La actividad catalítica de estos catalizadores está basado principalmente en la descomposición de ozono y la generación de radicales hidroxilo o hidroperoxilo, pero siguiendo diferentes mecanismos de ozonización en cada uno de ellos. La eficiencia del proceso de ozonización catalítica está relacionada con la estructura y composición del catalizador así como por propiedades texturales, área superficial, volumen de poro, porosidad, resistencia mecánica, estructura química de reactivos, y el pH de la solución acuosa inicial, que influye en las propiedades de los sitios de superficie y las reacciones de descomposición del ozono (Kasprzyk-Hordern y otros, 2003). Debido a la variedad de propiedades superficiales de los catalizadores y las interacciones que se pueden establecer entre los catalizadores, el ozono y las moléculas orgánicas, se estudiarán por separado cada uno de los grupos de los catalizadores anteriores. A la hora de elegir un catalizador se deben considerar propiedades físicas y químicas de los óxidos metálicos. En cuanto a las propiedades físicas se encuentran el área superficial, la densidad, el volumen de poro, la porosidad, la distribución del tamaño de poro, la resistencia mecánica, la pureza y la disponibilidad comercial (Kasprzyk-Hordern y otros, 2003). Por otra parte algunas propiedades químicas a considerar serían la estabilidad química y la presencia de sitios de superficie activos, como los sitios ácidos de Lewis, responsables de las reacciones catalíticas (Kasprzyk-Hordern y otros, 2003). Los óxidos metálicos más empleados incluyen el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ , entre otros.

## Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

La ozonización catalítica heterogénea empleando óxidos metálicos presenta algunos inconvenientes tanto económicos, ya que pueden tener un precio elevado, como ambientales, tienen poca estabilidad y provocan la lixiviación de los metales del sólido al medio de reacción, lo cual ha provocado la búsqueda de otros catalizadores que no estén basados en metales para superar dichos inconvenientes (Navalon, Dhakshinamoorthy, Alvaro y Garcia, 2014; Duan, Sun y Wang, 2018).

### 2.2.4 Carbocatálisis

#### 2.2.4.1 Definición

La carbocatálisis se podría definir como la ciencia que se encarga de la aplicación y el desarrollo de catalizadores a base de carbono, bien sean formas alotrópicas o materiales carbonosos, para utilizarlos en reacciones que normalmente han sido catalizadas por metales de transición (Sun y otros, 2012).

#### 2.2.4.2 Carbocatálisis en química orgánica

La carbocatálisis es diferente de la organocatálisis, ya que están constituidos por materiales carbonosos en lugar de moléculas orgánicas como catalizadores (Navalon y otros, 2014). En este contexto, según los principios de sostenibilidad, es importante el desarrollo de catalizadores heterogéneos que estén basados en recursos renovables, de bajo coste y eficientes, como bien podrían ser los materiales que derivan del carbono, como el carbón activo (Figura 2b). Los factores que han favorecido a los materiales basados en carbono como catalizadores han superado las desventajas que presentaban los catalizadores metálicos comentadas anteriormente, en el aspecto económico, algunos metales tienen precios más altos que el material de carbono, y en cuanto al aspecto ambiental, permiten superar la poca estabilidad y la lixiviación de los metales que se produce en los procesos de oxidación avanzada basados en metales (Navalon y otros, 2014; Duan y otros, 2018). Así, el interés en desarrollar catalizadores libres de metal es muy elevado, y la carbocatálisis es una de las alternativas más importantes.

Algunos ejemplos de catalizadores basados en el carbono se describieron sobre el año 1970, y uno de ellos consistía en un material carbonoso amorfo similar al carbón activo como carbocatalizador (Figura 2c), que contiene en su estructura grupos semiquinona, y era capaz de catalizar la reacción de deshidrogenación oxidativa del etilbenceno a estireno (Schraut, Emig y Sockel, 1987). Posteriormente, se descubrieron nuevas formas alotrópicas del carbono que se han empleado también en el área de la carbocatálisis (Figura 2a). En este contexto, en 2010, Bielawski y colaboradores publicaron un trabajo sobre el empleo del óxido de grafeno como carbocatalizador para llevar a cabo la oxidación de alcoholes en presencia de oxígeno molecular (Figura 2d) (Dreyer, Jia y Bielawski, 2010). A partir de este

## Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

momento, se ha investigado mucho en la carbocatálisis, consiguiéndose grandes avances al emplear materiales carbonosos, en los que se incluyen tanto a formas alotrópicas de carbono como a materiales carbonosos.

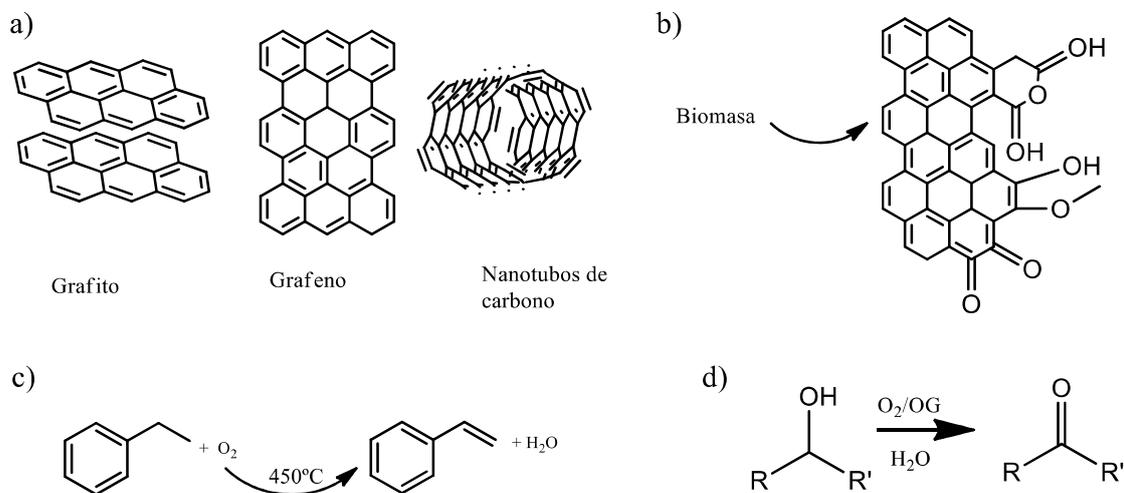


Figura 2. Formas alotrópicas del carbono del carbono y materiales carbonosos como el carbón activo derivados de la biomasa empleados como carbocatálizadores.

En estas investigaciones, en la carbocatálisis el interés en el carbono se ha centrado principalmente en el grafeno y nanotubos de carbono. Debido a que el carbono está fácilmente disponible y es económico, la exploración y utilidad de este material en síntesis ha sido más fácil (Su, 2009).

En cuanto a la clasificación de los carbonos naturales, esta se realiza entre los que tienen estructura cristalina, como el grafito lamelar, y los que son amorfos, como los carbonos vítreos (Dreyer y Bielawski, 2011). Además de estos materiales naturales, también existe una amplia gama de variantes sintéticas, como son el carbón vegetal y los carbonos activados. La gran mayoría de estos materiales son usados en carbocatálisis, y como soporte de metales de transición catalíticamente activos (Dreyer y Bielawski, 2011). Cabe destacar que la superficie ácida generada a través de la activación térmica del carbono puede mejorar la adsorción de oxígeno gaseoso, promoviendo la reacción de oxidación (Dreyer y Bielawski, 2011).

### 2.2.4.3 Carbocatálisis en procesos de oxidación avanzada

Una de las aplicaciones emergentes de la carbocatálisis ha consistido en el uso de materiales carbonosos libres de metales en procesos de oxidación avanzada (Duan y otros, 2018). Este nuevo sistema oxidativo en el que se activan oxidantes como el peróxido de hidrógeno o persulfatos entre otros ha generado un gran interés en el desarrollo de sistemas de degradación de contaminantes orgánicos en aguas residuales (Duan y otros, 2018). Por ejemplo, se ha descrito que el óxido de grafeno reducido puede actuar como carbocatálizador

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo para transformar el peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo de modo similar a la reacción de Fenton que emplea  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 3. Antecedentes

Actualmente, uno de los carbocatalizadores más estudiados es el grafeno (Figura 3a), que consiste en una capa bidimensional de átomos de carbono en disposición  $\text{sp}^2$  con una disposición hexagonal (Navalon y otros, 2014). El apilamiento de las capas de grafeno dan lugar al grafito. En cuanto a los materiales basados en grafeno, se puede encontrar también al grafeno dopado con heteroátomos, el óxido de grafeno o el óxido de grafeno reducido.

El grafeno puede ser dopado a través de heteroátomos (Figura 3b), así como de otros materiales además del carbono, un cierto porcentaje de átomos de carbono, normalmente por debajo del 10%, se reemplazará por otros elementos como nitrógeno, boro, fósforo o azufre (Navalon y otros, 2014).

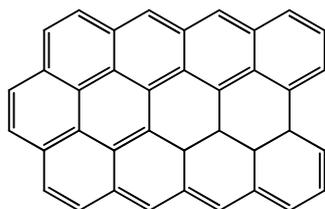
En cuanto al óxido de grafeno (Figura 3c), se puede obtener mediante la oxidación del grafito y su posterior exfoliación, y puede contener una elevada proporción de oxígeno, que puede llegar a ser más alta que la del carbono (Navalon y otros, 2014). Debido a su fácil síntesis, es uno de los catalizadores basados en grafeno más usado. El óxido de grafeno puede ser reducido por métodos químicos o térmicos dando lugar al óxido de grafeno reducido (Figura 3d) (Navalon y otros, 2014).

Una de las aplicaciones del óxido de grafeno reducido es la activación del peroximonosulfato para producir radicales sulfato, que son especies fuertemente oxidantes, capaces de degradar e incluso mineralizar contaminantes acuosos, como el fenol, clorofenoles y colorantes (Sun y otros, 2012). La actividad catalítica del óxido de grafeno reducido fue incluso mayor que otros materiales carbonosos el carbón activo, el óxido de grafeno y los nanotubos de carbono de pared múltiple (Sun y otros, 2012). Cabe destacar que la actividad catalítica del óxido de grafeno reducido era superior a la de otros catalizadores basados en óxidos metálicos como el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para llevar a cabo la degradación del fenol y 2,4 diclorofenol (Sun y otros, 2012).

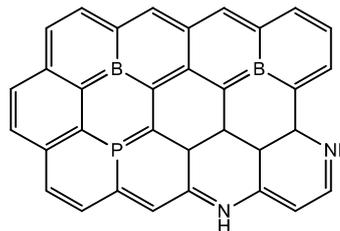
Otros estudios han demostrado la superior actividad catalítica del óxido de grafeno reducido para llevar a cabo la ozonización catalítica del ácido *p*-hidroxibenzoico respecto al empleo de carbón activo u óxido de grafeno (Wang, Y, 2016). Estudios de estabilidad demostraron que el carbocatalizador se desactiva rápidamente debido a su oxidación. Cabe destacar que si tras la desactivación, este carbocatalizadores se pirroliza, se puede regenerar y de este modo volver a activar al ozono (Wang, Y, 2016).

## Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

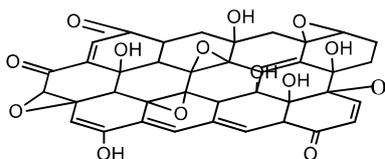
a) Grafeno



b) Grafeno dopado



c) Óxido de grafeno



d) Óxido de grafeno reducido

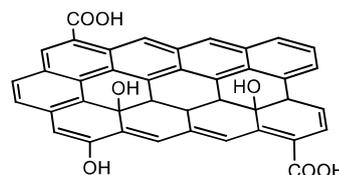


Figura 3. Materiales basados en grafeno

### 4. Normativa

Las especificaciones técnicas en materia medioambiental sobre actuaciones en materia de gestión de agua vienen reguladas en Europa por la directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, y se complementa con otras directivas europeas más específicas:

- Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.
- Directiva 91/271/CEE del Consejo de 21 de mayo de 1991 sobre tratamiento de aguas residuales urbanas.
- Directiva 2008/56/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 17 de junio de 2008, por la que se establece un marco de acción comunitaria para la política del medio marino.
- Directiva 2007/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2007, relativa a la evaluación y gestión de los riesgos de inundación.
- Directiva 2006/118/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de diciembre de 2006, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro.

## Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

- Directiva 2006/7/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de febrero de 2006, relativa a la gestión de la calidad de las aguas de baño y por la que se deroga la Directiva 76/160/CEE.
- Directiva 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.
- Directiva 91/676/CEE del Consejo, de 12 de diciembre de 1991, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura.

En el ámbito español se aplica el Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.

### 5. Motivación

Una de mis motivaciones a la hora de realizar este trabajo fin de grado ha sido poder aplicar las capacidades adquirida durante los estudios del grado para abordar la resolución de un problema a nivel industrial y real, con lo que es una primera aproximación a una situación que me puede surgir en el mundo laboral.

Otra motivación consiste en el tema escogido para el trabajo, ya que gracias a la investigación de catalizadores basados en grafito para la activación del ozono se pueden desarrollar procesos de oxidación avanzada, eficientes, sostenibles y libres de metales que pueden complementar a los procesos de tratamientos convencionales de tratamiento de aguas residuales urbanas.

Finalmente, gracias a la parte experimental de este trabajo, he podido aplicar mis conocimientos en el laboratorio, aprender cómo se trabaja diariamente en él y conocer nuevas técnicas e instrumentos de medida que se emplean.

### 6. Justificación

Actualmente, la legislación ambiental es estricta respecto al contenido de contaminantes del agua de salida de una estación depuradora de aguas residuales. La presencia de contaminantes en aguas residuales la convierten en potenciales vehículos de enfermedades y trastorno del medio ambiente, con lo que se deben eliminar estos impactos. Según el Real Decreto 509/1996, que desarrolla el Real Decreto-ley 11/1995 y este a su vez ha incorporado al ordenamiento jurídico interno de los preceptos de la Directiva 91/271/CEE, se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas que se pueden observar en la tabla 6.

Tabla 6. Parámetros aplicados en las Autorizaciones de Vertido a cauce (RD 509/1996)

Parámetros	Valor límite
Sólidos en suspensión (mg/L)	35
DBO (mg/L)	25
DQO (mg/L)	125
Fósforo total (mg/L)	2 (< 100.000 he) 1 (> 100.000 he)
Nitrógeno total (mg/L)	15 (< 100.000 he) 10 (> 100.000 he)

El método convencional de tratamiento de aguas incluye una desinfección y oxidación con cloro. Sin embargo, este método no es efectivo para desinfectar algunos microorganismos resistentes u oxidar algunos compuestos orgánicos recalcitrantes. Entre las alternativas destacan por su relativa fácil implementación y por su efectividad el proceso de ozonización y aún más eficiente la ozonización catalítica. Habitualmente se han usado catalizadores basados en metales de transición. Para minimizar el impacto ambiental de los catalizadores basados en metales de transición y mejorar la estabilidad de los procesos de oxidación, algunos autores han propuesto el uso de catalizadores basados en carbono, que consiste en una de las estrategias más prometedoras en la catálisis. La carbocatálisis se define como el proceso en el que se aplican catalizadores a base de carbono, como compuestos derivados del grafito, del carbón activo, de nanotubos de carbono o del grafeno entre otros, para usarlos en reacciones normalmente catalizadas por metales de transición. Recientemente se han usado el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido como carbocatalizadores para llevar a cabo el proceso de ozonización catalítica. Sin embargo, aún se tiene que estudiar la actividad catalítica de otros materiales carbonosos basados en derivados grafiticos o carbón activo que podrían facilitar el desarrollo del proceso a escala industrial debido al menor coste, mayor disponibilidad y menor efecto ambiental.

Por todo esto, el trabajo fin de grado ha estudiado el efecto de diferentes materiales basados en grafito para llevar a cabo el proceso de ozonización catalítica de contaminantes modelos presentes en el agua, como bien han sido son el ácido oxálico y el ácido 4-hidroxibenzoico. El ácido oxálico se ha seleccionado como contaminante modelo recalcitrante frente a un tratamiento no catalítico con ozono, mientras el ácido 4-hidroxibenzoico se ha seleccionado como contaminante modelo tóxico y no biodegradable.

## **Capítulo 2: Procedimiento experimental**

## 1. Materiales

Los reactivos comerciales utilizados han sido: grafito (Aldrich,  $<20\ \mu\text{m}$ , ref: 282863), carbón activo (AC, Norit SX Ultra, ref 53663), grafito de alta área superficial (Asbury Carbons), óxido de grafeno reducido (Aldrich, ref: 777684), óxido de hierro (III) (Aldrich  $<5\ \mu\text{m}$ , ref: 310050), y óxido de cobalto (II, III) (Aldrich  $<10\ \mu\text{m}$ , ref: 221643). También se ha empleado ácido oxálico (Aldrich; ref: 75688,  $\geq 99\%$ ), ácido 4-hidroxibenzoico (Aldrich; ref: 240141,  $\geq 99\%$ ), ácido nítrico (Aldrich; ref: 438073, 70%), ácido sulfúrico (Aldrich; ref: 339741, 99.999%) y acetonitrilo (Aldrich; ref: 271004, 99.8%).

### 1.1. Modificación de materiales carbonosos

#### 1.1.1 Funcionalización con ácido nítrico

El grafito de elevada área superficial se funcionalizó químicamente por oxidación química empleando ácido nítrico concentrado. Este experimento se llevó a cabo suspendiendo el material carbonoso (0.5 g) en una disolución comercial de  $\text{HNO}_3(\text{c})$  (25 mL), y el sistema se puso a reflujo durante 24 h. Posteriormente, el sólido se recuperó por centrifugación y se lavó con agua destilada hasta que el pH del agua de lavado fue neutro.

#### 1.1.2. Funcionalización por tratamientos térmicos

El grafeno de elevada área superficial empleado en el proceso de ozonización catalítica se regeneró mediante un proceso de pirólisis. En concreto el catalizador usado (0.5 g) se pirolizó en un horno a  $350\ \text{°C}$  durante 5 h y en atmósfera de Argón.

### 1.2. Técnicas de caracterización

La funcionalización de los materiales carbonosos fue caracterizada por medio del análisis elemental de combustión, que se puede observar en la figura 4.



Figura 4. Analizador de análisis elemental por combustión CHNS

## Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

### 2. Estudio de la actividad catalítica

El procedimiento para llevar a cabo las reacciones de degradación de ácido oxálico mediante la ozonización catalítica heterogénea utilizando como catalizadores materiales carbonosos se describe a continuación.

#### 2.1. Reacciones de ozonización catalítica

##### 2.1.1 Ácido oxálico como contaminante modelo

En primer lugar, se preparó 1 L de una disolución de ácido oxálico a una concentración de 50 mg/L. De esta disolución, 250 mL se introducen en un matraz de fondo redondo (500mL) (figura 5a), se le ajusta el pH=3 con ácido nítrico (figura 5b) y se introduce en un baño de ultrasonidos unos 5 minutos (figura 5c). Seguidamente, al sistema se le añaden 12.5 mg del catalizador y se vuelve a introducir en un baño a ultrasonidos durante 30 minutos. Este baño ultrasonidos es usado para así obtener una buena dispersión de los elementos sólidos en el disolvente.

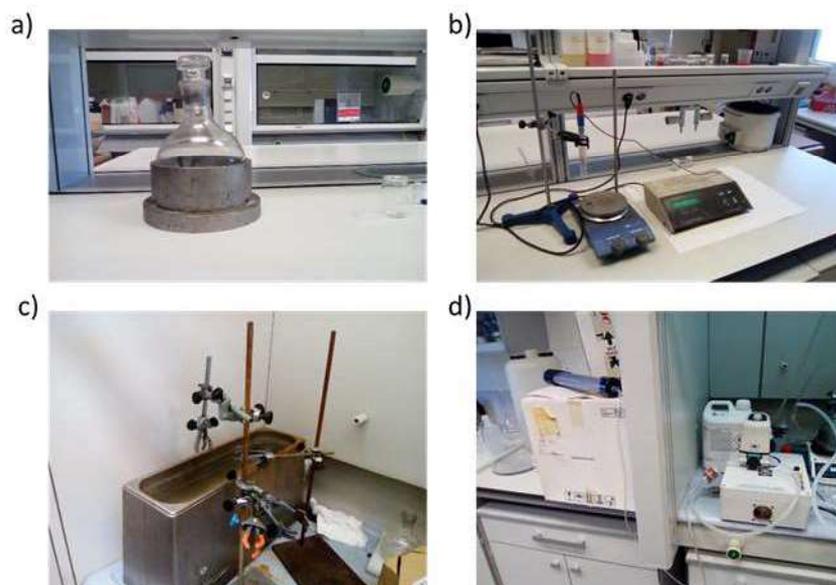


Figura 5. a) Matraz de fondo redondo de 500 ml. b) pH-metro empleado para medir el pH de la disolución. c) Baño de ultrasonidos. d) Montaje equipo de ozonización

Posteriormente, se introduce la disolución junto con el catalizador en el difusor que se encuentra conectado al ozonizador. El ozonizador bombea ozono a nuestra disolución con el catalizador. En la figura 5d se puede observar el montaje completo empleado durante esta experiencia.

## Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

### 2.1.2 Ácido 4-hidroxibenzoico como contaminante modelo

En este caso, se prepara 1 L de una disolución de ácido 4-hidroxibenzoico a una concentración de 100 mg/l. De esta disolución, se introducen 250 mL en un matraz de fondo redondo (500 mL) (figura 5a) se le ajusta el pH=3 con ácido nítrico (figura 5b) y se introduce en un baño de ultrasonidos unos 5 minutos (figura 5c). Tras esto, se le añade al sistema 12.5 mg del catalizador y se vuelve a introducir en un baño a ultrasonidos durante 30 minutos. Tras el paso de los 30 minutos, se introduce nuestra disolución con el catalizador disuelto en el difusor conectado al ozonizador, donde este es capaz de bombear ozono a nuestra disolución con el catalizador. El montaje de esta experiencia corresponde con el mismo que en la experiencia en la que se usa ácido oxálico, como se puede ver en la figura 5d.

### 2.2. Toma de muestras

En el caso del estudio de la degradación del ácido oxálico en el tiempo, para obtener la cinética de la reacción se tomaron distintas alícuotas de la reacción a diferentes tiempos. A la hora de tomar cada muestra, se cogieron 5 mL del medio de reacción con una pipeta (figura 6a) y se añadieron a una jeringuilla de 10 mL (figura 6b), a la que se acopla un filtro de Nailon en la obertura de salida. La muestra filtrada se introduce en un vial (figura 6c), se diluye con agua destilada y finalmente se analiza por cromatografía iónica.

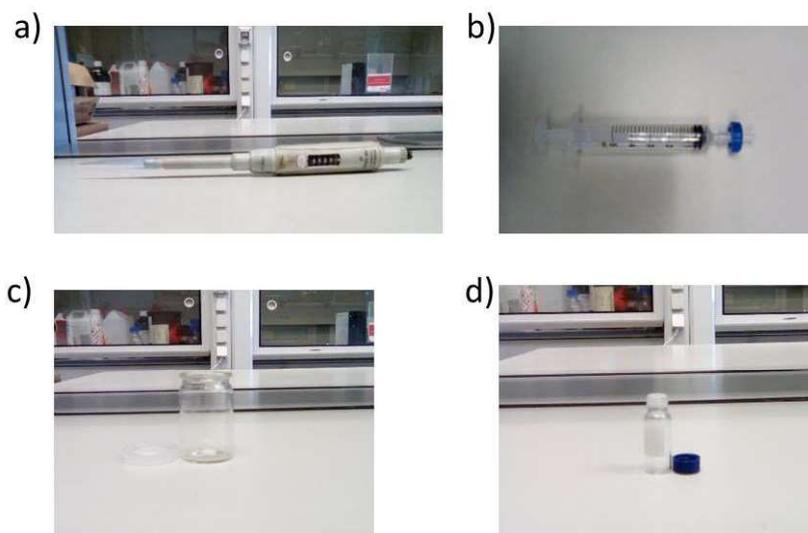


Figura 6. a) Pipeta usada para la toma de muestras. b) Jeringuilla con filtro acoplado usada para filtrar las muestras. c) Vial de 20 ml en el que se introduce la muestra a analizar. d) Vial de 2 ml en el que se introduce la muestra a analizar

En el caso del estudio de degradación por ozonización catalítica del ácido 4-hidroxibenzoico con el tiempo, para obtener la cinética de la reacción, también se tomaron

## Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

alícuotas de la reacción a diferentes tiempos durante dos horas. A la hora de tomar cada muestra, se cogen 2 ml de la disolución con la pipeta (figura 6a) y se añaden a una jeringuilla de 5 ml (figura 6b), a la que se acopla un filtro de nylon en la obertura de salida. La muestra filtrada se introduce en un vial de cromatografía (figura 6d) y finalmente se analizará por cromatografía de líquidos de alta eficacia en fase reversa.

### 2.3. Reúso de los catalizadores

Una vez transcurrida la reacción, se procederá a la recuperación y reúso del catalizador. Para ello se filtra el medio de reacción en un sistema de filtración a vacío provisto con un filtro de Nailon de  $0.45\ \mu\text{m}$  (figura 7). El catalizador retenido en el filtro se lava con 500 mL de agua destilada. Seguidamente, se preparará la reacción de la misma forma que en el apartado 2.1., pero ajustando con un volumen diferente de disolución, ya que se descontará el volumen de las muestras extraídas a la hora de considerar el volumen para preparar la disolución de ácido oxálico.



Figura 7. Equipo de filtro a vacío para recuperar el catalizador

### 2.4. Técnicas de análisis para el seguimiento de la reacción

El análisis de las muestras se llevó a cabo empleando un equipo de cromatografía de intercambio iónico (figura 8a) para el caso del ácido oxálico, y a través un equipo de cromatografía de líquidos de alta eficacia en fase reversa (figura 8b) para el caso del ácido 4-hidroxibenzoico. Para la cuantificación del proceso de degradación en cada caso se realizaron las correspondientes rectas de calibrado que relacionan el área obtenida en cada equipo con la concentración de analito. Estas técnicas de cromatografía se describen con detalle en el anejo 1.

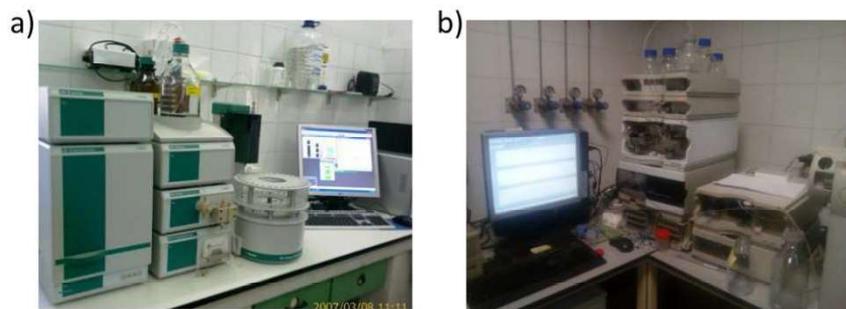


Figura 8. a) Equipo de cromatografía de intercambio iónico de altas prestaciones. b) Equipo de cromatografía de líquidos de alta eficacia en fase reversa

## 2.5. Limpieza del material de vidrio

La limpieza del material usado es muy importante cuando se está trabajando en carbocatalizadores. El procedimiento de limpieza se realiza sin usar compuestos orgánicos para evitar una posterior contaminación. De este modo, el material de vidrio a utilizar se lava en primer lugar con una disolución de agua destilada. Seguidamente se prepara una disolución de agua destilada y ácido clorhídrico (HCl), en una proporción de 10:1, se introduce en el material de vidrio y se lleva al baño de ultrasonidos durante 10 minutos. Finalmente, el material de vidrio se vuelve a lavar con agua destilada y se introduce en una estufa a 100°C durante al menos 24 horas.

## 2.6. Curvas de calibración

La recta de calibrado del ácido oxálico permite obtener la conversión de este compuesto, a partir del área del pico cromatográfico en la muestra problema. Para ello, se han preparado cinco disoluciones patrón a diferentes concentraciones, y se han analizado en el cromatógrafo. Del cromatograma obtenido se obtiene el área de cada compuesto, y se representa la concentración de cada uno de los patrones frente al área para obtener la ecuación de la recta. El resultado se muestra en la figura 9a.

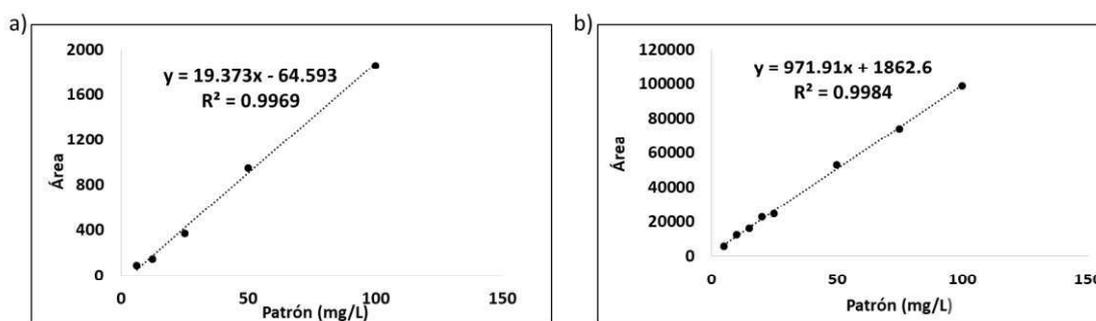


Figura 9. a) Recta de calibrado del ácido oxálico. b) Recta de calibrado del ácido 4-hidroxibenzoico

## Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

La recta de calibrado del ácido 4-hidroxibenzoico también permite obtener la conversión de este compuesto, a partir del área del pico cromatográfico en la muestra problema. Para ello, se han preparado cinco disoluciones patrón a diferentes concentraciones, y se han analizado en el cromatógrafo de líquidos de alta eficacia en fase reversa. De cada cromatograma se obtiene el área de cada compuesto, y se representa la concentración conocida frente al área para obtener la ecuación de la recta. Esto se puede observar en la figura 9b.

Finalmente se determinó la recta de calibrado del ozonizador para obtener la riqueza en ozono del aire ozonizado burbujeando un caudal conocido de aire en un volumen de agua con yoduro potásico en exceso. Para ello se prepara una disolución de KI (2 g/L, 250 mL) y se le añade 1 mL de ácido sulfúrico. Se burbujea ozono a la disolución y cada cierto tiempo se transvasa a un matraz erlenmeyer de 250 mL, se le añaden 5 gotas de disolución indicadora de almidón y se valora con una disolución de tiosulfato sódico 0.001N hasta la decoloración de la disolución. Seguidamente se vuelve a preparar otra disolución de 250 mL, pero se deja un tiempo diferente, y así sucesivamente al menos dos o tres veces para poder obtener la ecuación de la recta. Para obtener la cantidad de ozono por litro de agua destilada en el tiempo, se puede obtener tras conocer la única incógnita no conocida, el volumen de tiosulfato utilizado en la valorización. Los resultados obtenidos se han representado en la figura 10.

$$\frac{mgO_3}{l} = \frac{V_{tiosulfato}(ml) * Conc_{tiosulfato}(M) * 24 * V_{val}(ml)}{V_{oz}(ml)} * \frac{1}{V_{oz}(ml)} * \frac{1000ml}{1l}$$

Siendo cada una de las incógnitas:

- $V_{tiosulfato}$ : Volumen de tiosulfato sódico empleado en la valoración de la disolución hasta su decoloración.
- $Conc_{tiosulfato}$ : Concentración del tiosulfato sódico empleado en la valoración de la disolución.
- $V_{val}$ : Volumen de la disolución llevada a valorar.
- $V_{oz}$ : Volumen total de la disolución que se ha estado ozonizando inicialmente.

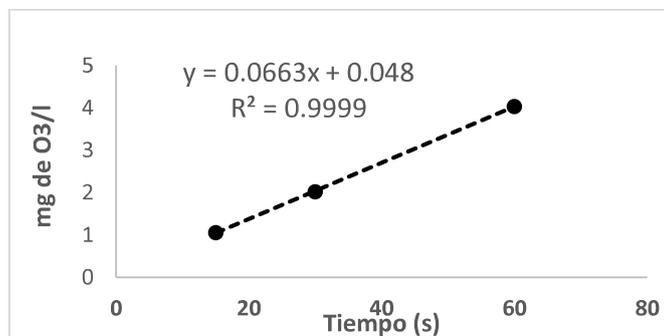


Figura 10. Recta de calibrado del ozonizador para obtener la riqueza en ozono del aire ozonizado en una disolución de 250 ml

### **Capítulo 3: Resultados y discusión**

## 1. Materiales carbonosos empleados como carbocatalizadores

La tabla 7 recoge la lista de materiales empleados como catalizadores de ozonización así como su área superficial BET, el porcentaje de carbono y la razón molar C/O. Como cabe esperar, los materiales basados en grafito sin oxidar, presentan un contenido en carbono mayor del 94%. La oxidación del GAA con ácido nítrico introduce grupos funcionales oxigenados. La mayor área superficial BET de los grafitos le corresponde al material denominado GAA.

Tabla 7. Lista de materiales empleados como catalizadores de ozonización

	Abreviación empleada	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	C (%)	Razón molar C/O (%)
Grafito comercial	G	47	≥ 99.5	-
Grafito de alta área superficial 4827	GAA	249	94	-
Grafito de alta área superficial oxidado con HNO <sub>3</sub>	GAA-N	-	86.2	9.1
Carbón activo	CA	880	76.7	4.5
Óxido de grafeno reducido	OGr	-	73.7	3.73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	<245	-	-
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-	-

## 2. Proceso de ozonización catalítica del ácido oxálico

En este trabajo fin de grado se ha estudiado el proceso de degradación de contaminantes orgánicos presentes en el agua a través de la ozonización catalítica heterogénea empleando diferentes tipos de catalizadores. Tal y como se ha comentado, el objetivo último del trabajo es comprobar si los materiales basados en grafito pueden ser una alternativa eficiente al uso de catalizadores de ozonización basados en óxidos metálicos comúnmente empleados en este proceso como son el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

## Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

El estudio comenzó utilizando una disolución acuosa de ácido oxálico (50 mg/l) como contaminante modelo de un agua residual urbana. En primer lugar se comparó la actividad catalítica de los materiales basados en grafito durante el proceso de ozonización y se comparó con la actividad del carbón activo comercial. Seguidamente, se comparó también la actividad catalítica del catalizador más activo para este proceso con la del óxido de grafito reducido y con la de los óxidos metálicos. A continuación se estudió la reusabilidad del catalizador más activo basado en grafito y la del óxido de grafito reducido. Finalmente se estudió la reactivación del material basado en grafito después de haberse desactivado parcialmente tras varios usos durante el proceso de ozonización catalítica.

### 2.1. Estudio de la actividad catalítica de catalizadores basados en grafito

La figura 11 muestra que la degradación del ácido oxálico en presencia de ozono y ausencia de catalizador apenas tiene lugar. Este resultado está de acuerdo con la baja reactividad química del ácido oxálico con el ozono en medio acuoso a pH ácido. Tal y como se ha comentado en la introducción el ozono reacciona de modo directo con compuestos ricos en electrones conteniendo por ejemplo dobles y triples enlaces. La presencia de los grafitos en el medio de reacción da lugar a un aumento en la cinética de degradación del ácido oxálico. Tal y como se comentará posteriormente, este efecto es debido a que los grafitos transforman el ozono en especies reactivas de oxígeno como son los radicales hidropéroxidos que posteriormente son los responsables de la degradación del ácido oxálico. El GAA, que presenta mayor área superficial entre los grafitos probados, es el que también presenta mayor actividad catalítica para el proceso de ozonización del ácido oxálico. El empleo de carbón activo comercial resultó ser menos eficiente que el GAA.

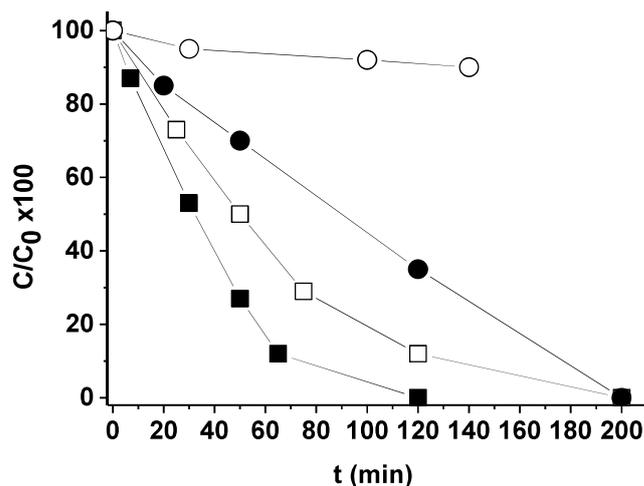


Figura 11. Degradación del ácido oxálico empleando catalizadores basados en grafito como catalizadores de ozonización. Leyenda: GAA(■), CA (□), G(●)Blanco(○). Condiciones de reacción: temperatura ambiente, ácido oxálico como disolvente (50 mg/l), pH 3.

## 2.2. Estudio de la actividad catalítica de óxidos metálicos y óxido de grafeno

En este punto, se compara la actividad catalítica del grafito más activo de los probados en este trabajo, GAA, con el óxido de grafeno reducido y dos óxidos metálicos comúnmente empleados como catalizadores para la activación del ozono. Cabe comentar que un estudio previo ha descrito el uso del óxido de grafeno reducido como catalizador para la activación del ozono en el proceso de degradación del ácido 4-hidribenzoico. Los resultados se presentan en la figura 12, donde se observa que el GAA presenta una actividad catalítica mayor que el óxido de grafeno reducido e incluso que el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Estos resultados muestran la importancia del desarrollo de procesos carbocatalíticos que pueden ser incluso más activos que los tradicionales llevados a cabo empleando catalizadores basados en metales de transición.

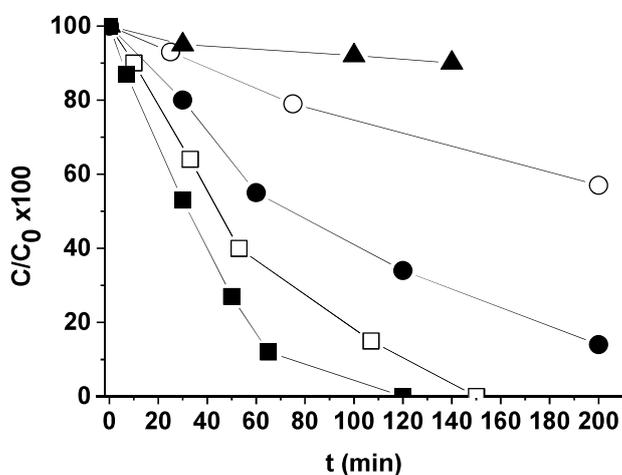


Figura 12. Degradación del ácido oxálico empleando un grafito de alta área superficial, óxidos metálicos y óxido de grafeno reducido como catalizadores de ozonización. Leyenda: GAA(■), OGr(□),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (●),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (○), Blanco(▲). Condiciones de reacción: temperatura ambiente, ácido oxálico como disolvente (50 mg/l), pH 3.

## 2.3. Estudio de la estabilidad de un grafito de elevada área superficial en el proceso de ozonización catalítica

Seguidamente se estudió la estabilidad y la reusabilidad de los carbocatalizadores GAA y óxido de grafeno reducido en el proceso de ozonización catalítica del ácido oxálico. El óxido de grafeno reducido se desactiva rápidamente tras un único uso durante el proceso de ozonización catalítica. Resultados similares respecto a la desactivación del óxido de grafeno durante la ozonización catalítica para la degradación del ácido 4-hidroxibenzoico han sido descritos y atribuidos a la oxidación parcial del carbocatalizador. Por el contrario, el GAA mantiene más del 50 % de su actividad después de cinco usos consecutivos.

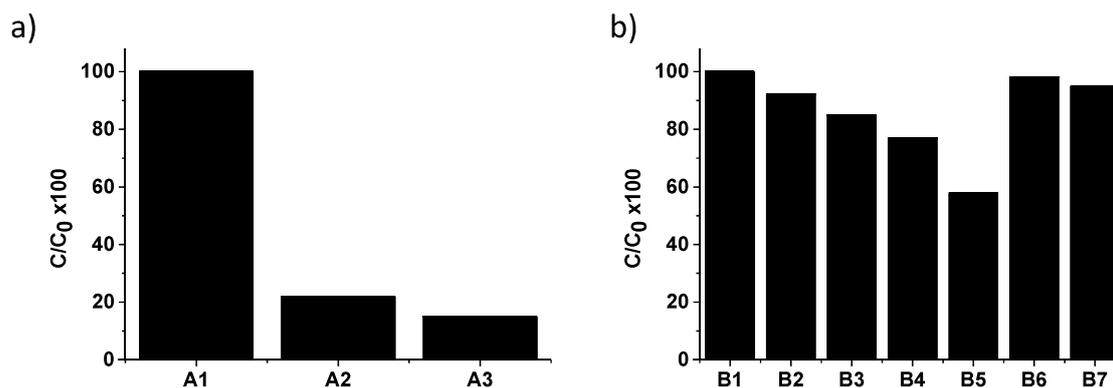


Figura 13. a) Estudio de la reusabilidad del óxido de grafeno reducido como catalizador de ozonización para la degradación del ácido oxálico. Leyenda: A1-1<sup>er</sup> uso; A2-1<sup>er</sup> reuso; A3-2<sup>o</sup> reuso. Condiciones de reacción: temperatura ambiente, ácido oxálico como disolvente (50 mg/l), pH 3, 150 min. b) Estudio de la reusabilidad de un grafito de elevada área superficial como catalizador de ozonización para la degradación del ácido oxálico. Leyenda: B1-1<sup>er</sup> uso; B2-1<sup>er</sup> reuso; B3-2<sup>o</sup> reuso; B4-3<sup>o</sup> reuso; B5-4<sup>o</sup> reuso; B6-Pirolizado 1<sup>o</sup> uso; B7-Pirolizado-1<sup>o</sup> reuso. Condiciones de reacción: temperatura ambiente, ácido oxálico como disolvente (50 mg/l), pH 3, tiempo 120 minutos.

El catalizador de GAA parcialmente desactivado se regeneró empleando un tratamiento de pirólisis a 350 °C durante 5 h bajo atmósfera de argón. El objetivo de este tratamiento es reducir la presencia de grupos oxigenados presentes en el catalizador como pueden ser ácidos carboxílicos sin dañar al resto del catalizador. Tras este proceso de reactivación, la figura 13b muestra que el catalizador recupera su actividad catalítica inicial y es posible reusarlo manteniendo una elevada actividad catalítica.

Seguidamente se quiso comprobar si el GAA estaba actuando como un catalizador heterogéneo. Para ello, una vez iniciada la reacción (~40 % conversión) se eliminó el catalizador del medio de reacción por filtración y se introdujo nuevamente la disolución filtrada en el reactor de ozonización. La figura 14 muestra que una vez se retira el catalizador del medio de reacción la reacción no tiene lugar. Este experimento demuestra que el proceso de ozonización catalítica empleando el GAA es heterogéneo.

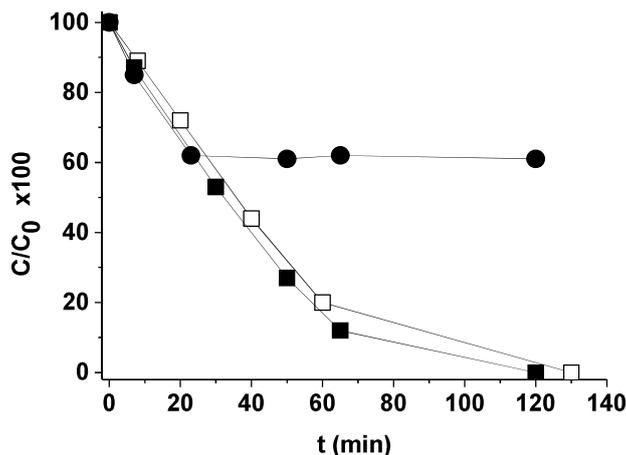


Figura 14. Degradación del ácido oxálico en presencia de un grafito de elevada área superficial como catalizador, tras haberlo filtrado a conversión del 40 % y en presencia de un grafito de elevada área superficial regenerado por pirólisis tras cuatro usos como catalizador. Leyenda: GAA(■), GAA tras pirólisis(□), GAA tras filtrar(●). Condiciones de reacción: temperatura ambiente, ácido oxálico como disolvente (50 mg/l), pH 3, tiempo 120 minutos.

### 3. Proceso de ozonización catalítica del ácido 4-hidroxibenzoico

En el presente trabajo también se comprobó la eficiencia del catalizador GAA para la degradación del ácido 4-hidroxibenzoico durante el proceso de ozonización. A diferencia de la baja reactividad observada del ozono con el ácido oxálico en ausencia de catalizador, el ozono es capaz, como cabía esperar, de degradar el compuesto aromático rico en electrones. La presencia del GAA aumenta el proceso de degradación del ácido 4-hidroxibenzoico aunque no de modo tan claro como en el caso del ácido oxálico. Además de la mayor reactividad del ozono con compuestos aromáticos en ausencia de catalizador, el mayor tamaño molecular del ácido 4-hidroxibenzoico respecto al ácido oxálico puede hacer que su difusión en la estructura del catalizador donde se activa el ozono se vea parcialmente reducida. Esto queda comprobado en la figura 15.

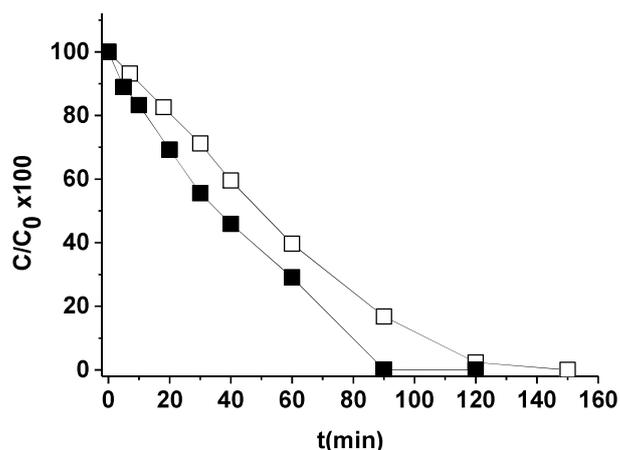


Figura 15. Degradación del ácido 4-hidroxibenzoico en presencia y en ausencia de un grafito de elevada área superficial como catalizador de ozonización. Leyenda: GAA(■), Blanco(□). Condiciones de reacción: temperatura ambiente, ácido 4-hidroxibenzoico (100 mg/l), pH 3, tiempo 150 minutos.

#### 4. Estudio de los mecanismos de reacción

En este apartado se aborda el estudio de los posibles centros activos del catalizador GAA así como la descomposición del ozono en especies reactivas de oxígeno. Debido a la estructura gráfica del GAA compuesta mayoritariamente por átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ , se hipotetiza que los orbitales p sin hibridar del sistema aromático pueden actuar como centros activos para la activación del ozono. Para validar de modo indirecto esta hipótesis, se sometió al material GAA a un proceso de oxidación química empleando ácido nítrico. El análisis elemental por combustión confirma la oxidación parcial del GAA. La actividad catalítica del GAA oxidado con ácido nítrico es inferior a la del material de referencia GAA, como se muestra en la figura 16. Estas observaciones ponen de manifiesto la importancia de la presencia de dominios  $sp^2$  como centros activos para promover de modo eficiente la activación del ozono. Aún más, si se lleva a cabo el proceso de ozonización catalítica empleando diamante nanométrico como carbocatalizador la degradación del ácido oxálico prácticamente no tiene lugar. Estos datos ponen de manifiesto que la hibridación  $sp^3$  presente en las nanopartículas de diamante, estas no pueden actuar como centros activos para la activación del ozono.

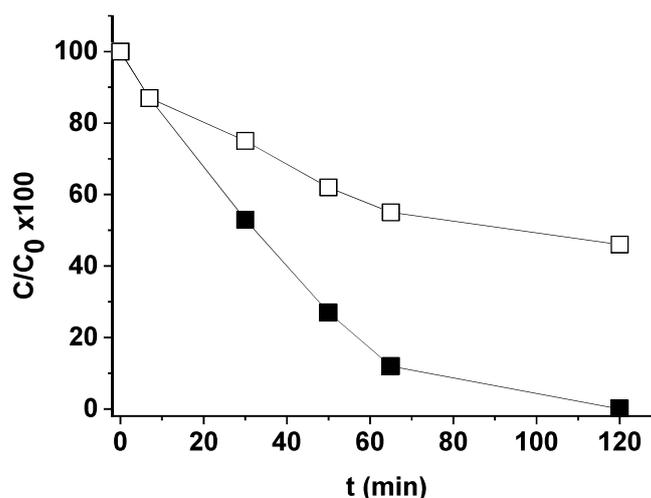


Figura 16. Degradación del ácido oxálico empleando un grafito de elevada área superficial funcionalizado o no empleando ácido nítrico. Leyenda: GAA(■), GAA-N(□). Condiciones de reacción: temperatura ambiente, ácido oxálico como disolvente (50 mg/l), pH 3, tiempo 120 minutos.

Con el fin de obtener evidencia sobre la generación de especies reactivas de oxígeno formadas durante la ozonización catalítica empleando el GAA como catalizador se llevó a cabo un experimento de inhibición selectiva de radicales hidroxilo. En concreto se empleó dimetilsulfóxido como inhibidor selectivo de radicales hidroxilo. La figura 17 muestra que la presencia de dimetilsulfóxido en el medio de reacción de la ozonización catalítica del ácido oxálico con GAA no inhibe la cinética de degradación del sustrato. Estos datos demuestran de modo indirecto la ausencia de radicales hidroxilo en el medio de reacción de la ozonización catalítica. En otros experimentos, que están fuera del objeto del presente trabajo fin de grado, llevados a cabo por el director de este trabajo se demostró por espectroscopía de resonancia paramagnética empleando un atrapador de radicales la formación de radicales hidroperóxido.

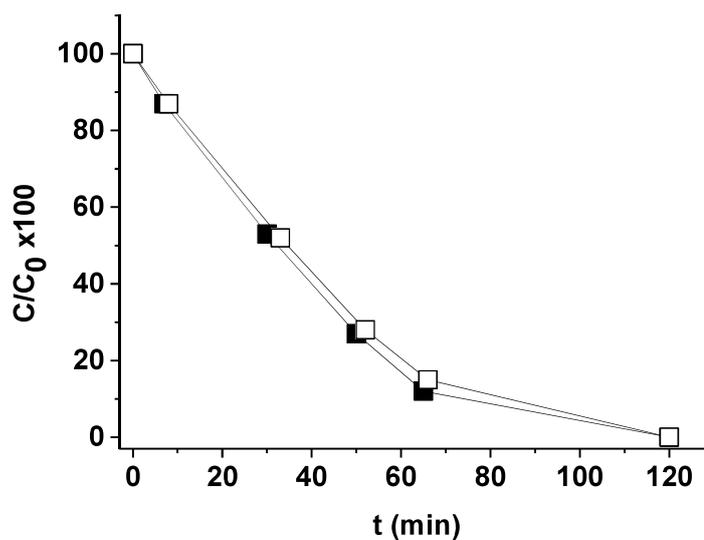


Figura 17. Degradación del ácido oxálico con un grafito de elevada área superficial en como catalizador de ozonización en presencia y en ausencia de dimetilsulfóxido. Leyenda:

GAA(■), GAA con 20% en mol de dimetilsulfóxido(□). Condiciones de reacción: temperatura ambiente, disolvente ácido oxálico (50 mg/l) con 20% de dimetilsulfóxido respecto el ácido oxálico, pH 3, tiempo 120 minutos.

## **Capítulo 4: Planta piloto**

## Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

En esta sección se presenta un diseño simplificado de una planta de ozonización (500 l/h) catalítica heterogénea empleando el catalizador GAA para el tratamiento de aguas residuales urbanas. Este proceso de oxidación avanzada puede emplearse como pretratamiento del proceso de depuración convencional por fangos activos que no es capaz de eliminar contaminantes tóxicos, no biodegradables y recalcitrantes o microorganismos resistentes. Este diseño se muestra en el plano 1 adjunto.

El proceso de tratamiento empieza en el tanque de entrada, que recibe el agua procedente del pretratamiento de las aguas residuales urbanas y la almacena. Este tanque posee una válvula de vaciado para poder extraer el agua residual en caso de que se produzca cualquier problema, y sensores de nivel inferior y superior para controlar en todo momento el volumen presente en el tanque. El tanque está conectado a un reactor de ozonización donde se encuentra el catalizador en un lecho fijo. El caudal del agua a tratar y el ozono suministrado circulan en contracorriente. El caudal y la presión que circulan por esta tubería se controlan por un caudalímetro y un manómetro respectivamente. Así mismo, para evitar que la bomba se sature, es necesario poner un filtro en la entrada de la bomba para que los sólidos de mayor tamaño se eliminen.

Se ha determinado experimentalmente que el tiempo necesario para una oxidación total de los contaminantes modelo presentes en el agua residual es de 120 minutos, empleando GAA como catalizador y ozono como oxidante. De este modo, el volumen necesario del reactor de ozonización para tratar 500 l/h es de 1000 litros. Por otro lado, conociendo la cantidad necesaria de catalizador para tratar 250 ml de disolución en 120 minutos, que son 12.5 mg, para 1 m<sup>3</sup> serán 50 g. Si varía la concentración o el tipo de contaminante a degradar podría requerirse mayor tiempo de retención en el reactor. Para ello, se instala un sistema de recirculación de la salida del reactor a su entrada.

El agua de salida se analizaría para determinar que se ha descontaminado según normativa. En caso contrario, se podría someter al proceso de tratamiento de ozonización catalítica.

## **Capítulo 5: Conclusiones**

## Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

Tal y como se ha comentado, el objetivo de este trabajo fin de grado consiste en estudiar la actividad catalítica de materiales basados en grafito como catalizadores de ozonización para llevar a cabo la degradación de compuestos orgánicos como contaminantes modelo presentes en las aguas residuales urbanas e industriales. Las principales conclusiones extraídas de este trabajo se recogen a continuación.

- En el proceso de degradación del ácido oxálico como contaminante modelo con ozono, el grafito de elevada área superficial (GAA) es el tipo de catalizador que presenta mayor actividad catalítica respecto al uso de grafito comercial de menor área o carbón activo comercial.
- En el proceso de degradación del ácido oxálico, el GAA presenta actividad catalítica superior respecto al óxido de grafeno reducido que se describe en la bibliografía para el mismo proceso. El GAA es incluso más activo que otros catalizadores tradicionales basados en metales de transición como son el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- Se ha determinado que el GAA es un catalizador de ozonización más estable que el óxido de grafeno reducido. En concreto, el GAA puede usarse hasta cinco veces consecutivas reteniendo más del 50 % de su actividad inicial. Por otro lado, el óxido de grafeno reducido se desactiva en más del 80 % tras un solo uso.
- En el proceso de degradación del ácido oxálico, el GAA puede regenerarse mediante un tratamiento de pirólisis a 350 °C durante 5 h, e incluso reusarse una segunda vez reteniendo más del 90 % de su actividad inicial.
- El proceso de degradación catalítica del ácido oxálico se ha demostrado experimentalmente que es un proceso catalítico heterogéneo.
- Se ha demostrado la elevada actividad catalítica del GAA es debida a su estructura grafitica y a su alta área superficial que facilita este proceso de activación del ozono. La poca o nula actividad catalítica del material GAA oxidado químicamente o el empleo de diamante nanométrico con hibridación  $\text{sp}^3$ , respectivamente, confirman de modo indirecto esta conclusión.
- Las especies reactivas de oxígeno formadas durante la ozonización catalítica heterogénea del ácido oxálico son radicales hidroxilo. Además, se descarta la formación de radicales hidroxilo.
- El GAA es capaz de actuar como un catalizador heterogéneo de ozonización para la degradación del ácido 4-hidroxibenzoico como compuesto modelo de contaminantes aromáticos tóxicos, recalcitrantes y no biodegradables.

## **Capítulo 6: Anejo 1**

## 1. Técnicas cromatográficas

La cromatografía se puede definir como un conjunto de técnicas de separación física de los componentes de una mezcla en una fase fija, también llamada estacionaria, que emplea como fuerza impulsora la denominada fase móvil que está en contacto con la estacionaria. (Gismera, Quintana y Silva de Campos, 2009).

El proceso cromatográfico tiene lugar por los equilibrios de distribución de los componentes de la muestra entre las dos fases diferentes entre sí, los cuales se pueden describir por ecuaciones simples que suponen la transferencia de un analito entre la fase estacionaria y la móvil (Gismera y otros, 2009). Esto es debido a que en los procesos cromatográficos, la fase móvil es la encargada de transportar los solutos a través de la fase estacionaria (Gismera y otros, 2009). Ambas fases se elegirán con el objetivo de que los componentes a separar se distribuyan de manera distinta entre ellas (Gismera y otros, 2009). De este modo, los componentes retenidos con mayor fuerza por la fase estacionaria tardan más en atravesarla que los que son retenidos con menor fuerza, ya que la fase móvil los transporta a mayor velocidad (Gismera y otros, 2009).

Cuando la mezcla de los solutos a cromatografiar entra en contacto con ambas fases, se produce el equilibrio de distribución, en el que al avanzar la fase móvil a través del lecho cromatográfico, el gradiente de concentración entre ambas fases da lugar a que se establezca de nuevo el equilibrio de distribución en un punto posterior (Gismera y otros, 2009).

Las técnicas cromatográficas que se han empleado en este trabajo fin de grado son la cromatografía de alta eficacia en fase reversa y la cromatografía de intercambio iónico.

### 1.1. Cromatografía de líquidos de alta eficacia en fase reversa

En la cromatografía de líquidos de alta eficacia en fase reversa, la fase estacionaria es menos polar que la fase móvil, con lo que debido a su versatilidad, se usa normalmente en la mayoría de aplicaciones (Gismera y otros, 2009; Rubinson y Rubinson, 2000). Como relleno se emplean cadenas hidrocarbonadas de diferente longitud, como por ejemplo C8 o C18, que químicamente están covalentemente unidas a una base de sílice (Gismera y otros, 2009). En cuanto a la fase móvil, suele estar formada por un disolvente o mezcla de disolventes de polaridad media-alta (Gismera y otros, 2009).

Los componentes básicos de un cromatógrafo de líquidos de alta eficacia, se muestra en la figura 18.

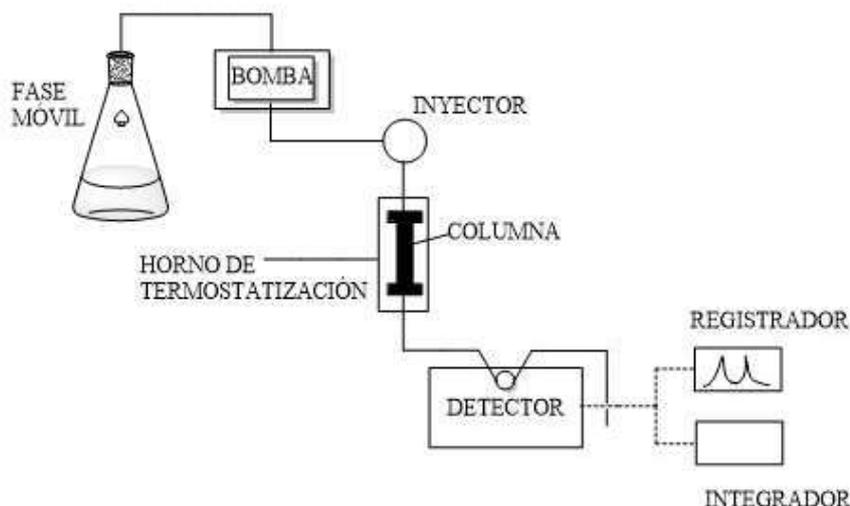


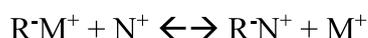
Figura 18. Esquema simplificado de las partes principales de un equipo de cromatografía de líquidos de alta eficacia

## 1.2. Cromatografía iónica

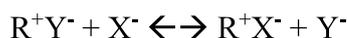
En la cromatografía de intercambio iónico, es un método que se basa en la utilización de un material de intercambio de iones como fase estacionaria y se usa para la separación de sustancias iónicas tanto orgánicas como inorgánicas (Gismera y otros, 2009).

Los intercambiadores iónicos pueden ser de diferente naturaleza, siendo los más utilizados gracias a sus propiedades mecánicas y su estabilidad química, las resinas de intercambio iónico (Gismera y otros, 2009; Rubinson y Rubinson, 2000).

Un intercambiador catiónico es aquel en el que los grupos funcionales están cargados negativamente ( $-\text{SO}_2^-$ ,  $-\text{OH}^-$ ,  $-\text{PO}_4\text{H}_2^-$ ), y por lo tanto pueden intercambiar cationes (Gismera y otros, 2009):



Por otro lado, un intercambiador aniónico al poseer grupos funcionales positivos, amonio ternario o cuaternario  $-\text{CH}_2-\text{NR}_3^+$ , puede intercambiar aniones (Gismera y otros, 2009):



En cuanto a la fase móvil usada, contienen sales que permiten fijar el pH y la fuerza iónica del medio, para así poder controlar la retención del soluto y la selectividad del sistema (Gismera y otros, 2009). En algunas separaciones, es necesario un disolvente orgánico miscible en agua para que así disminuya la retención o modifique la selectividad, estos pueden ser metanol o acetonitrilo (Gismera y otros, 2009).

## Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

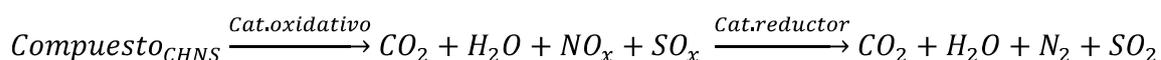
En la cromatografía de intercambio iónico, el método de detección más empleado es la medida de la conductividad, ya que permite determinar los componentes iónicos. Normalmente, la conductividad de fondo es más elevada que en las señales medidas, lo cual afecta a la sensibilidad técnica, con lo que para disminuir esta señal de fondo se han diseñado sistemas que reducen la señal de fondo, siendo el más usado el sistema de supresión de conductividad (Gismera y otros, 2009).

El supresor de conductividad produce otros fenómenos de cambio iónico antes de que los solutos lleguen al detector, eliminando así la alta conductividad de la fase móvil mediante la formación de especies menos conductoras y aumentando la conductividad de los analitos transformándolos en ácidos o bases fuertes (Gismera y otros, 2009).

### 2. Análisis elemental por combustión CHSN

Mediante la técnica del análisis elemental se puede determinar la cantidad de carbono, hidrógeno, azufre y nitrógeno presente en una muestra orgánica mediante la combustión a elevada temperatura (Ewing, 1997). Esta combustión genera componentes gaseosos, que se analiza para determinar la proporción de cada uno de los componentes presentes en la muestra (Ewing, 1997).

El proceso de combustión se produce en presencia de oxígeno y un catalizador oxidarivo, que permite que el proceso de combustión se realice de forma completa y evita que queden átomos en estados menos oxidados, como podría ser el monóxido de carbono (Ewing, 1997). Sin embargo, también presenta inconvenientes, pues se genera una mezcla de óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre que es más difícil de cuantificar (Ewing, 1997). Una solución consistiría en realizar una reducción posteriormente, en la que se reducen los óxidos de nitrógeno a nitrógeno y los óxidos de azufre a dióxido de azufre (Ewing, 1997). De este modo, la cuantificación sería más precisa.



Los catalizadores oxidativos más utilizados consisten el trióxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ), que opera a 1030 °C, y el catalizador de Zirconio-Tungsteno (Ewing, 1997). En cuanto al catalizador reductor más usado consiste en un catalizador de cobre que opera a 850 °C (Ewing, 1997).

La mezcla de los gases generada en la combustión se dirige a una columna cromatográfica capaz de separar los diferentes compuestos gaseosos generados (Ewing, 1997). Tras separarlos, son conducidos por un detector de conductividad térmica o por un detector de absorción infrarroja, que permiten cuantificar la cantidad de cada uno de los compuestos generados (Ewing, 1997). Finalmente, conocida la cantidad de compuesto orgánico introducido en la muestra, se puede establecer la proporción de cada elemento presente en el compuesto analizado (Ewing, 1997).

## **Capítulo 7: Bibliografía**

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

- Aiello, AE, Larson, MS y Sedlak, R. (2008). Hidden heroes of the health revolution. Sanitation and personal hygiene. *American Journal of Infection Control*, 36 (10), pp. 128–151.
- Andrezzi, R, Caprio, V, Insola, A y Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1), pp. 51-59.
- Angelakis, AN, Koutsoyiannis, D y Tchobanoglous G. (2005). Urban wastewater and stormwater technologies in ancient Greece. *Water Research*, 39 (1), pp. 210–220.
- Directiva del Consejo, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas (91/271/CEE).
- Directiva del Consejo, de 12 de diciembre de 1991, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura.
- Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.
- Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.
- Directiva 2006/7/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de febrero de 2006, relativa a la gestión de la calidad de las aguas de baño y por la que se deroga la Directiva 76/160/CEE.
- Directiva 2006/118/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de diciembre de 2006, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro.
- Directiva 2008/56/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 17 de junio de 2008, por la que se establece un marco de acción comunitaria para la política del medio marino (Directiva marco sobre la estrategia marina).
- Directiva 2007/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2007, relativa a la evaluación y gestión de los riesgos de inundación.
- Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.
- Dreyer, DR y Bielawski, CW. (2011). Carbocatalysis: Heterogeneous carbons finding utility in synthetic chemistry. *Chemical science*, 2, pp. 1233-1240.

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

- Dreyer, DR, Jia, HP y Bielawski, CW. (2010). Graphene Oxide: A Convenient Carbocatalyst for Facilitating Oxidation and Hydration Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (38), pp. 6813-6816.
- Duan, X, Sun, H y Wang, S. (2018). Metal-Free Carbocatalysis in Advanced Oxidation Reactions. *Accounts of chemical research*, 51(3), pp. 678-587.
- Ewing, GW. (1997). *Analytical Instrumentation Handbook, Second Edition*. Nueva York: Marcel Dekker.
- Gayman M. (2008). Glimpse into London's Early Sewers, *Cleaner Magazine*.
- Ghuge, SP y Saroha, AK. (2018). Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents - Application of mesoporous materials: A review. *Journal of Environmental Management*, 211, pp. 83-102.
- Gismera, MJ, Quintana, MC y Silva de Campos, MP. (2009). *Introducción a la cromatografía líquida de alta resolución*. España: Universidad Autónoma de Madrid
- Gogate, PR y Pandit, AB. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3-4), pp. 501-551.
- Gracia, R, Aragües, JL, Cortés, S y Ovelleiro JL. (15–18 May 1995). In Proceedings of the 12th World Congress of the International Ozone Association, Lille, France, p. 75.
- Gracia, R, Aragües, JL y Ovelleiro JL. (1996). Study of the Catalytic Ozonation of Humic Substances in Water and Their Ozonation Byproducts. *Ozone Science and Engineering*, 18(3), pp. 195-208.
- Gupta, VK, Jain, R, Nayak, A, Agarwal, S y Srivastava, M. (2011). Removal of the hazardous dye tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. *Materials Science and Engineering C*, 31(5), pp. 1062-1067.
- Gupta, VK y Saleh, TA. (2013). Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene - an overview. *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (5), pp. 2828-2843.
- Gutsche, CD y Pasto D.J. (1979). *Fundamentos de química orgánica*. Barcelona: Reverté.
- Huang, CP, Dong, C y Tang, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manage*, 13 (5-7), pp. 361-377.
- Huang, Y, Cui, C, Zhang, D, Li, L y Pan, D. (2015). Heterogeneous catalytic ozonation of dibutyl phthalate in aqueous solution in the presence of iron-loaded activated carbon. *Chemosphere*, 119, pp. 295-301.
- Jones, DE. (1967). Urban hydrology—a redirection. *Civil Engineering*, 37, pp. 58–62.

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

- Kasprzyk-Hordern, B, Ziólek, M y Nawrocki J. (2003). Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B-Environmental*, 46(4), pp. 639-669.
- Karthikeyan, S, Gupta, VK, Boopathy, R, Titus, A y Sekaran, G. (2012). A new approach for the degradation of high concentration of aromatic amine by heterocatalytic Fenton oxidation: kinetic and spectroscopic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 173, pp. 153-163.
- Kasprzyk-Hordern, B, Ziólek, M y Nawrocki, J. (2003). Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B-Environmental*, 46(4), pp. 639-669.
- Khandegar, V y Saroha, AK. (2012). Electrochemical treatment of distillery spent wash using aluminum and iron electrodes. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(3), pp. 439-443.
- Kim, KH y Ihm, SK, 2011. Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), pp. 16-34.
- Legube, B y Leitner, NKV. (1999). Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis Today*, 53(1), pp. 61-72.
- Lofrano, G y Brown, J. (2010). Wastewater management through the ages: A history of mankind, *Science of The Total Environment*, 408(22), pp. 5254-5264.
- Medellin-Castillo, NA, Ocampo-Perez, R, Leyva-Ramos, R, Sanchez-Polo, M, Rivera-Utrilla, J y Mendez-Diaz, JD. (2013). Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/activated carbon). *Science of Total Environment*, 442, pp. 26-35.
- Mendoza, JA, Montañés, MT y Palomares, AE. (1998). *Ciencia y tecnología del medio ambiente*. España: Universitat Politècnica de València.
- Navalon, S, Dhakshinamoorthy, A, Alvaro, M y Garcia, H. (2014). Carbocatalysis by Graphene-Based Materials. *Chemical Reviews*, 114(12), pp. 6179-6212.
- Piera, E, Calpe, JC, Brillas, E, Domènech, X y Peral, J. (2000). 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO<sub>2</sub>/UVA/O<sub>3</sub> and Fe(II)/UVA/O<sub>3</sub> systems, *Applied Catalysis B Environmental*, 27(3), pp. 169-177.
- Pines, DS y Reckhow DA. (2002). Effect of Dissolved Cobalt(II) on the Ozonation of Oxalic Acid. *Environmental Science and Technology*, 36 (19), pp. 4046-4051.

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

- Rossi, EM, Gerhard, MI, Zanella, MS, Bogo, M, Scapin, D y Oro, D. (2012). Assessment of micro-biological quality of water wells in rural properties of the city of West of Santa Catarina, Brazil. *Resources and Environment*, 2(4), pp. 164-168.
- Rubinson, KA y Rubinson, JF. (2000). *Análisis instrumental*. Madrid: Prentice Hall.
- Schraut, A, Emig, G y Sockel, HG. (1987). Composition and structure of active coke in the oxydehydrogenation of ethylbenzene. *Applied Catalysis*, 29(2), pp. 193-402.
- Seeger, H. (1999). The history of German wastewater treatment. *Water management in Europe*, 2(5), pp. 51-6.
- Sorcinelli P. (1998). *Storia sociale dell'acqua. Riti e Culture*. Milano: Mondadori bruno.
- Sori E. (2001). *La città e i rifiuti — Ecologia urbana dal Medioevo al primo Novecento*. Saggi, Bologna: Il Mulino.
- Su, DS. (2009). The Use of Natural Materials in Nanocarbon Synthesis, *ChemSusChem*, 2(11), pp. 1009-1020.
- Sun, H, Liu, S, Zhou, G, Ang, HM, O Tadé, M y Wang, S (2012). Reduced Graphene Oxide for Catalytic Oxidation of Aqueous Organic Pollutants. *Applied Materials and Interfaces*, 4(10), pp. 5466-5471.
- Tang, S, Yuan, D, Zhang, Q, Liu, Y, Zhang, Q, Liu, Z y Huang, H. (2016). Fe-Mn bimetallic oxides loaded on granular activated carbon to enhance dye removal by catalytic ozonation. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(18), pp. 18800-18808.
- Von Gunten, U. (2003). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37(7), pp. 1443-1467.
- Wang, J, Lou, Y, Xu, C, Song, S, Liu, W. (2016). Magnetic lanthanide oxide catalysts: an application and comparison in the heterogeneous catalytic ozonation of diethyl phthalate in aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 159, pp. 57-67.
- Wang, Y, Xie, Y, Sun, H, Xiao, J, Cao, H y Wang, S. (2016). Efficient Catalytic Ozonation over Reduced Graphene Oxide for p-Hydroxybenzoic Acid (PHBA) Destruction: Active Site and Mechanism. *Applied Materials and Interfaces*, 8(15), pp. 9710-9720.
- White C. (1972). *The Handbook of chlorination*. Nueva York: Van Nostrand Reinhold Company.
- Wolfe P. (1999). *History of wastewater. World of water 2000—the past, present and future*. Tulsa, Oklahoma, USA: Water World/Water and Wastewater International Supplement to Penn Well Magazines.

# PRESUPUESTO

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

---

## **ÍNDICE DEL PRESUPUESTO**

<b>Capítulo 1: Introducción.....</b>	<b>66</b>
<b>Capítulo 2: Presupuesto del proceso .....</b>	<b>68</b>
1. Mediciones y presupuesto.....	69
2. Resumen y coste total .....	75
<b>Capítulo 3: Presupuesto de la planta piloto .....</b>	<b>76</b>
1. Mediciones y presupuesto.....	77
2. Resumen y coste total .....	78

## **Capítulo 1: Introducción**

## Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

La realización del presupuesto tiene el objetivo de conocer el coste de los equipos, materiales y mano de obra de la parte experimental del trabajo fin de grado. Así mismo, se ha realizado también el presupuesto de una planta piloto a escala de desinfección oxidativa catalítica con ozono como oxidante y grafito de alta área superficial como catalizador. Para ello se ha empleado el software denominado Arquímedes.

El presupuesto se ha dividido en dos partes. En primer lugar se realizan las mediciones y los precios unitarios de cada uno de los elementos que formado parte del presupuesto, que se han clasificado en los capítulos de materiales, reactivos, instrumentación analítica y personal. En este apartado también se encuentra calculado el presupuesto parcial de cada elemento (resultado de multiplicar las mediciones y los precios unitarios), el presupuesto por capítulo (suma de los presupuestos parciales en el capítulo) y el presupuesto de ejecución material (suma de los presupuestos por capítulos). En segundo lugar, se muestra un resumen con los presupuestos por capítulos, el presupuesto de ejecución material y el presupuesto total del proceso, que consiste en la suma del presupuesto de ejecución material y el 21% de IVA.

Cabe destacar que en el presente trabajo se ha considerado que el valor del beneficio industrial, los gastos generales y los costes indirectos son nulos, con lo que el valor del presupuesto de ejecución material coincide con el del presupuesto de ejecución por contrata (suma del presupuesto de ejecución material, el beneficio industrial y los gastos generales).

Finalmente, se incluye el presupuesto de la planta piloto, el cual presenta la misma estructura que la parte experimental del trabajo. Se ha presupuestado el equipamiento que se muestra en el esquema de la planta piloto.

## **Capítulo 2: Presupuesto del proceso experimental**

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

1. Mediciones y presupuesto

Capítulo nº1 Materiales

Tabla 8. Mediciones y precios unitarios de capítulo 1

Nº	Ud	Descripción	Medición	Precio	Importe
1.1	Ud	Balanza de precisión analítica			
Total ud:			1,000	1.076,90	1.076,90
1.2	Ud	Soporte de corcho			
Total ud:			1,000	5,61	5,61
1.3	Ud	Espátula de metal			
Total ud:			1,000	1,60	1,60
1.4	Ud	Matraz de fondo redondo de 500 ml			
Total ud:			1,000	3,65	3,65
1.5	Ud	Micropipteta de 0,1 a 5 ml			
Total ud:			1,000	105,27	105,27
1.6	Ud	250 puntas para micropipetas de 0,1 a 5ml			
Total ud:			1,000	21,84	21,84
1.7	Ud	120 viales de 20 ml con tapones			
Total ud:			1,000	19,20	19,20
1.8	Ud	100 viales de 2 ml con tapones			
Total ud:			1,000	30,45	30,45
1.9	Ud	Gafas de seguridad			
Total ud:			1,000	5,83	5,83
1.10	Ud	Rotulador de vidrio			

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

		Total ud:	1,000	5,00	5,00
1.11	Ud	50 microfiltros de nylon de tamaño de poro de 0,22 micrómetros y 25 mm de diámetro para jeringuillas			
		Total ud:	4,000	124,00	496,00
1.12	Ud	100 jeringuillas de 10 ml de volumen			
		Total ud:	1,000	15,80	15,80
1.13	Ud	100 jeringas de 5 ml de volumen			
		Total ud:	1,000	10,27	10,27
1.14	Ud	Equipo medición pH			
		Total ud:	1,000	204,90	204,90
1.15	Ud	150 pipetas pasteur graduadas cada 0,5 ml hasta 3 ml			
		Total ud:	1,000	27,36	27,36
1.16	Ud	Soporte			
		Total ud:	3,000	13,87	41,61
1.17	Ud	Nuez			
		Total ud:	3,000	3,06	9,18
1.18	Ud	Frasco lavador de gases con placa de 65 mm de diámetro soldada al cuerpo tapón en boca (350 ml)			
		Total ud:	1,000	134,31	134,31
1.19	Ud	Equipo ozonización (2g/h)			
		Total ud:	1,000	379,00	379,00
1.20	Ud	Secador de aire para ozonizador			
		Total ud:	1,000	19,35	19,35

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

1.21	Ud	Bomba de aire		
Total ud:		1,000	9,90	9,90
1.22	Ud	Tubo de silicona de 2 metros		
Total ud:		1,000	2,00	2,00
1.23	Ud	Máquina de ultrasonidos		
Total ud:		1,000	1,210,00	1.210,00
1.24	Ud	100 guantes de latex		
Total ud:		1,000	14,22	14,22
1.25	Ud	Equipo de filtración con bomba de vacío (300 ml)		
Total ud:		1,000	735,00	735,00
1.26	Ud	Caja 100 filtros planos de celulosa 70 mm de diámetro		
Total ud:		1,000	2,00	2,00
1.27	Ud	Estufa de secado y esterilización		
Total ud:		1,000	949,08	949,08
<b>Total presupuesto parcial nº 1 Materiales :</b>				<b>5.535,33</b>

Capítulo nº 2 Reactivos

Tabla 9, Mediciones y precios unitarios de capítulo 1

Nº	Ud	Descripción	Medición	Precio	Importe
2.1	Ud	Envase de 25 g de grafito			
Total ud:		1,000	36,10	36,10	
2.2	Ud	Envase de 2,5 kg de carbón activo			
Total ud:		1,000	120,00	120,00	

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

2.3	Ud	Envase de 25 g de grafito de alta área superficial	
Total ud:		1,000	145,00
2.4	Ud	Envase de 250 g de ácido oxálico	
Total ud:		1,000	44,40
2.5	Ud	Envase de 2,5 L de ácido nítrico	
Total ud:		1,000	225,00
2.6	Ud	Envase de 1 L de acetonitrilo	
Total ud:		1,000	128,00
2.7	Ud	Envase de 250 mg de óxido de grafeno reducido	
Total ud:		1,000	210,00
2.8	Ud	Envase de 500 g de óxido de hierro (III)	
Total ud:		1,000	74,20
2.9	Ud	Envase de 50 g de óxido de cobalto (II,III)	
Total ud:		1,000	58,10
2.10	Ud	Envase de 50 g de ácido 4-hidroxibenzoico	
Total ud:		1,000	48,30
2.11	Ud	Envase de 3g de dimetilsulfóxido	
Total ud:		1,000	54,10
2.12	Ud	Envase de 500 ml de ácido clorhídrico	
Total ud:		1,000	139,00
2.13	Ud	Envase de 1 L de Argón	
Total ud:		1,000	161,00

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

2.14	Ud	Envase de 100 ml de ácido sulfúrico		
Total ud:		1	187	187
<b>Total presupuesto parcial n° 2 Reactivos :</b>				<b>1.630,20</b>

Capítulo n° 3 Instrumentación analítica

Tabla 10, Mediciones y precios unitarios de capítulo 1

N°	Ud	Descripción	Medición	Precio	Importe
3.1	H	Cromatógrafo iónico			
Total h:		125,000	21,83	2.728,75	
3.2	H	Cromatógrafo de fase reversa			
Total h:		125,000	21,45	2.681,25	
3.3	H	Análisis elemental CHNS			
Total h:		50,000	28,08	1.404,00	
<b>Total presupuesto parcial n° 3 Instrumentación analítica :</b>				<b>6.814,00</b>	

Capítulo n° 4 Personal

Tabla 11, Mediciones y precios unitarios de capítulo 1

N°	Ud	Descripción	Medición	Precio	Importe
4.1	H	Antón López Francés			
Total h:		300,000	20,00	6.000,00	
4.2	H	Técnico de laboratorio			
Total h:		300,000	25,00	7.500,00	
<b>Total presupuesto parcial n° 4 Personal :</b>				<b>13.500,00</b>	

Tabla 12, Resumen del presupuesto de cada capítulo y presupuesto total sin IVA

<b>Presupuesto de ejecución material</b>	
1 Materiales	5.535,33
2 Reactivos	1.630,20
3 Instrumentación analítica	6.814,00
4 Personal	13.500,00
Total	27.479,53
Asciende el presupuesto de ejecución material a la expresada cantidad de VEINTISIETE MIL CUATROCIENTOS SETENTA Y NUEVE EUROS CON CINCUENTA Y TRES CÉNTIMOS.	

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

2. Resumen y coste total

Tabla 13, Resumen y presupuesto total con IVA del proceso

<b>Capítulo</b>	<b>Importe</b>
Capítulo 1 Materiales	5.535,33
Capítulo 2 Reactivos	1.630,20
Capítulo 3 Instrumentación analítica	6.814,00
Capítulo 4 Personal	13.500,00
Presupuesto de ejecución material	27.479,53
0% de gastos generales	0,00
0% de beneficio industrial	0,00
Suma	27.479,53
21% IVA	5.770,70
Presupuesto de ejecución por contrata	33.250,23

Asciende el presupuesto de ejecución por contrata a la expresada cantidad de TREINTA Y TRES MIL DOSCIENTOS CINCUENTA EUROS CON VEINTITRÉS CÉNTIMOS.

### **Capítulo 3: Presupuesto de la planta piloto**

Estudio de la actividad catalítica de materiales basados en grafito para la activación de ozono en procesos de tratamiento de aguas residuales empleando sistemas modelo

1. Mediciones y presupuesto

Capítulo nº 1 Equipos

Tabla 14, Mediciones y precios unitarios de los equipos

Nº	Ud	Descripción	Medición	Precio	Importe
1.1	Ud	Tanque de 1000L			
Total ud:			1,000	508,55	508,55
1.2	Ud	Sensores de nivel inferior y superior			
Total ud:			2,000	206,00	412,00
1.3	Ud	Válvula de bola acero inoxidable			
Total ud:			5,000	39,23	196,15
1.4	Ud	Filtro hidráulico industrial			
Total ud:			2,000	282,91	565,82
1.5	Ud	Bomba dosificadora de membrana de hasta 1000L/h de caudal			
Total ud:			1,000	922,02	922,02
1.6	Ud	Manómetro			
Total ud:			1,000	91,00	91,00
1.7	Ud	Caudalímetro			
Total ud:			1,000	2.625,00	2.625,00
1.8	Ud	Equipo de ozonización (100g/h-5kg/h)			
Total ud:			1,000	4.970,81	4.970,81
1.9	Ud	Ractor de lecho fluidizado			
Total ud:			1,000	11.827,00	11.827,00
<b>Total presupuesto parcial nº 1 Equipos :</b>					<b>22.118,35</b>

Tabla 15, Resumen del presupuesto de los equipos y presupuesto total sin IVA

<b>Presupuesto de ejecución material</b>	
1 Equipos	22.118,35
Total:	22.118,35
<p>Asciende el presupuesto de ejecución material a la expresada cantidad de VEINTIDOS MIL CIENTO DIECIOCHO EUROS CON TREINTA Y CINCO CÉNTIMOS,</p>	

2. Resumen y coste total

Tabla 16, Resumen y presupuesto total con IVA de la planta piloto

<b>Capítulo</b>	<b>Importe</b>
Capítulo 1 Equipos	22.118,35
Presupuesto de ejecución material	22.118,35
0% de gastos generales	0,00
0% de beneficio industrial	0,00
Suma	22.118,35
21% IVA	4.644,85
Presupuesto de ejecución por contrata	26.763,20
<p>Asciende el presupuesto de ejecución por contrata a la expresada cantidad de VEINTISEIS MIL SETECIENTOS SESENTA Y TRES EUROS CON VEINTE CÉNTIMOS,</p>	

Aguas  
residuales



Pretratamiento

Dstrucción  
de ozono

VB 5

NS

T 1

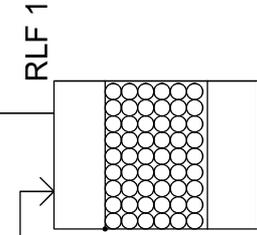
NI

VB 1

F 1

B 1

VB 2



Entrada ozono

CC

NO

VB 4

Tratamiento  
primario

Leyenda:

B: Bomba de impulsión

C: Caudalímetro

F: Filtro

RLF: Reactor lecho fijo

T: Tanque

TA: Tanque de alivio de presión

TM: Trituradora de martillo

Tv: Tolva

V: Ventilador

VB: Válvula de bola

(M) : Manómetro

◇ : Análisis de control de  
contaminantes